



**HAL**  
open science

# Contribution à l'étude des propriétés de transport et de diffusion des verres fluorés a base de tétrafluorure de zirconium

Jean-Marc Bobe

► **To cite this version:**

Jean-Marc Bobe. Contribution à l'étude des propriétés de transport et de diffusion des verres fluorés a base de tétrafluorure de zirconium. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1995. Français. NNT : 1995BOR10546 . tel-00144770

**HAL Id: tel-00144770**

**<https://theses.hal.science/tel-00144770>**

Submitted on 4 May 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE

PRESENTEE A

## L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

Par **M. Jean-Marc BOBE**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

### DOCTEUR

SPECIALITE : **CHIMIE DU SOLIDE, SCIENCES DES MATERIAUX**

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES DE TRANSPORT ET DE DIFFUSION  
DES VERRES FLUORES A BASE DE TETRAFLUORURE DE ZIRCONIUM.**

Soutenue le 9 juin 1995

Après avis de :

**MM. H. KAHNT  
M. POULAIN**

Professeur  
Professeur

*Rapporteurs*

Devant la commission d'examen formée de :

**MM. J. ETOURNEAU  
M. POULAIN  
H. KAHNT  
J.M. REAU  
J. SANZ  
J. SENEGAS**

Professeur  
Professeur  
Professeur  
Directeur de recherche  
Professeur  
Professeur

*Président  
Rapporteur  
Examineurs*



*A Florence pour son soutien tout au  
long de la préparation cette thèse,*

*A ma famille,*

*A tous ceux qui me sont chers.*

*Ce travail a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière condensée de Bordeaux.*

*Je tiens avant tout à remercier Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU, directeur de l'institut de m'y avoir accueilli et de me faire l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.*

*Monsieur M. POULAIN, Professeur de l'Université Rennes I, a fourni la "matière première" de ce travail sous la forme d'échantillons de verres de qualité toujours excellente ; je l'en remercie vivement ainsi que d'avoir consacré du temps pour examiner et juger ce travail.*

*Monsieur le Professeur H. KAHNT, de la Fachhochschule de JENA (Allemagne), a aussi participé de manière active à ces travaux en réalisant une étude par traceurs de  $^{22}\text{Na}$  ; il a d'autre part accepté de juger ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.*

*Je remercie chaleureusement Monsieur le professeur J. SANZ de l'Instituto Ciencia de Materiales de Madrid d'avoir accepté de participer au jury.*

*Monsieur le Professeur E. Hairetdinov et Monsieur le Professeur N. Uvarov de l'Institut de Chimie du Solide de Novossibirsk (Russie) ont réalisé des mesures de paramètres de porteurs de charge qui nous ont permis d'avoir une vue plus globale des propriétés de diffusion. Je voudrais les en remercier très sincèrement.*

*Monsieur J.M. REAU, Directeur de Recherche au C.N.R.S., a dirigé ce travail et m'a fait bénéficier de son expérience et de ses compétences avec une constante disponibilité. Monsieur le Professeur J. SENEGAS a également dirigé ce travail ; son expérience ainsi que ses nombreux conseils ont été primordiaux pour la réalisation des études par R.M.N.. J'ai pu apprécier tout au long de cette thèse leurs qualités humaines qui ont contribué à établir une excellente atmosphère de travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude et de ma profonde reconnaissance.*

*Je tiens également à remercier SUH KYUNG SOO qui a guidé mes premiers pas sur le spectromètre R.M.N. ainsi que les membres du C.R.P.P., E.J. DUFOURC et G. RAFFARD notamment, pour leur aide, leur disponibilité et leur diligence en cas de problème technique.*

*Je voudrais associer à ces remerciements Mostafa WAHBI qui m'a initié à la spectroscopie d'impédance ainsi qu'aux techniques de synthèse en tube scellé.*

*Je n'oublierai pas bien sûr tous mes collègues de bureau : DONG MING, DUK YOUNG JUNG, Dominique MICHAU, Hervé MONTIGAUD, XU JONG JUN, et tous les stagiaires pour leur esprit d'entraide et leur constante bonne humeur.*

*Enfin, je voudrais remercier amicalement tous les permanents et étudiants que j'ai côtoyés pour le travail mais aussi en dehors du laboratoire pour leur sympathie et leur simplicité qui ont fait de ce séjour à l'I.C.M.C.B. une expérience humaine très riche.*

# Sommaire

<b><u>Introduction</u></b> .....	1
<b><u>Chapitre I : Tehniques expérimentales : synthèse des matériaux, détermination des propriétés électriques et de diffusion</u></b> .....	11
I.A. SYNTHÈSE DES ÉCHANTILLONS.....	13
I.A.1. SYNTHÈSE DES VERRES.....	13
I.A.2. SYNTHÈSE DES PHASES CRISTALLISÉES.....	13
I.B. DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT.....	15
I.B.1. TECHNIQUE UTILISÉE.....	15
I.B.2. DIAGRAMME D'IMPÉDANCE COMPLEXE.....	16
I.B.3. PARAMÈTRES DE CONDUCTIVITÉ.....	18
I.C. RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLEAIRE.....	20
I.C.1. NOTIONS DE BASE.....	20
I.C.1.a. Le phénomène de R.M.N.....	20
I.C.1.b. Excitation de l'échantillon.....	23
I.C.1.c. Evolution du signal R.M.N. après l'excitation.....	25
I.C.2. INSTRUMENTATION.....	27
I.C.2.a. Le spectromètre R.M.N.....	27
I.C.2.b. Technique d'acquisition.....	28
I.C.2.c. Paramètres d'acquisition.....	30
I.C.3. TRAITEMENT DES DONNÉES.....	31

**Chapitre II : Etude structurale et électrique de verres fluorés exempts  
d'élément alcalin.....**

II.A. ETUDE STRUCTURALE.....	37
II.A.1. CHOIX DES COMPOSES CRISTALLISES DE REFERENCE.....	37
II.A.2. ETUDE PAR R.M.N. DU $^{19}\text{F}$ A BASSE TEMPERATURE (123K).....	39
II.B. PROPRIETES DE TRANSPORT.....	46
II.B.1. MESURES ELECTRIQUES.....	46
II.B.1.a. Etude des verres.....	46
II.B.1.b. Etude des phases cristallisées.....	54
II.B.2. ETUDE PAR R.M.N. DU $^{19}\text{F}$ .....	58
II.B.2.a. Etude des verres.....	58
II.B.2.b. Etude des phases cristallisées.....	64
II.C. CONCLUSIONS.....	66

**Chapitre III : Etude des propriétés électriques et de diffusion de verres fluorés  
contenant des ions  $\text{Na}^+$ .....**

III.A. VERRES CONTENANT DU $\text{BaF}_2$ .....	71
III.A.1. MESURES ELECTRIQUES.....	71
III.A.1.a. Série 1.....	71
III.A.1.b. Série 2.....	75
III.A.2. ETUDE PAR R.M.N. DU $^{19}\text{F}$ .....	81
III.A.2.a. Série 1.....	81
III.A.2.b. Série 2.....	85
III.A.3. DETERMINATION DE LA MOBILITE DES IONS $\text{Na}^+$ .....	89
III.A.3.a. R.M.N. du $^{23}\text{Na}$ .....	89
III.A.3.b. Traceurs de $^{22}\text{Na}$ .....	92
III.B. VERRES NE CONTENANT PAS DE $\text{BaF}_2$ .....	94
III.B.1. MESURES ELECTRIQUES.....	94
III.B.2. ETUDE PAR R.M.N. ....	101
III.B.2.a. R.M.N. du $^{23}\text{Na}$ .....	101
III.B.2.b. R.M.N. du $^{19}\text{F}$ .....	102
III.C. DISCUSSION.....	108
III.D. CONCLUSIONS.....	115

<b>Chapitre IV : Etude des propriétés électriques et de diffusion de verres fluorés</b>	
<b>contenant des ions Li<sup>+</sup></b> .....	<b>119</b>
IV.A. ETUDE COMPARATIVE DES PROPRIETES ELECTRIQUES ET DE DIFFUSION DANS LES DEUX SERIES DE VERRES DE COMPOSITION ZrF <sub>4</sub> (0,62-0,4x)-BaF <sub>2</sub> (0,30-0,5x)-LaF <sub>3</sub> (0,08-0,1x)-AF(x) (A = Li, Na) (0 ≤ x ≤ 0,30).....	121
IV.A.1. MESURES ELECTRIQUES.....	121
IV.A.2. ETUDE PAR R.M.N.....	129
IV.A.2.a. R.M.N. du <sup>19</sup> F.....	129
IV.A.2.b. R.M.N. du <sup>7</sup> Li.....	132
IV.B. PROPRIETES ELECTRIQUES ET DE DIFFUSION DES VERRES APPARTENANT AU SYSTEME ZrF <sub>4</sub> -BaF <sub>2</sub> -ThF <sub>4</sub> -LiF ET COMPORTANT DES TAUX ELEVES DE LiF ( 0,20 ≤ x <sub>LiF</sub> ≤ 0,60).....	136
IV.B.1. MESURES ELECTRIQUES.....	136
IV.B.2. ETUDE PAR R.M.N.....	141
IV.B.2.a. R.M.N. du <sup>19</sup> F.....	141
IV.B.2.b. R.M.N. du <sup>7</sup> Li.....	147
IV.C. DISCUSSION.....	150
IV.C. CONCLUSIONS.....	162
<b>Chapitre V : Détermination de l'influence de NaF sur les paramètres de porteurs de charge</b> .....	<b>165</b>
V.A. MESURES ELECTRIQUES.....	171
V.B. RESULTATS.....	174
V.C. DISCUSSION.....	179
V.D. CONCLUSIONS.....	188
<b>Conclusions générales</b> .....	<b>193</b>
LISTE DES FIGURES.....	203
LISTE DES TABLEAUX.....	213

## **Introduction**

Les verres fluorés à base de  $ZrF_4$  découverts par M. POULAIN et al. [1] ont suscité un développement spectaculaire grâce à leurs propriétés optiques remarquables. Leur exceptionnelle transparence dans l'infrarouge moyen (jusqu'à 6 - 8  $\mu m$ ) a induit un très grand effort de recherche visant à des applications dans le domaine des composants optiques infrarouges et dans celui des fibres optiques à très faibles pertes. Le fait de pouvoir accueillir des ions lanthanidiques leur ouvre d'autres champs d'application tels que les lasers à haute puissance [1-8].

La mise en évidence d'une conductivité de l'ion  $F^-$  dans les verres fluorés permet également d'envisager ces matériaux comme électrolyte solide dans un large domaine d'applications électrochimique (électrodes spécifiques, batteries...) [9-15]. Leurs conductivités ( $\sigma_{473K} \approx 3 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}m^{-1}$ ) sont nettement inférieures à celles des matériaux appelés communément les matériaux "FIC" (Fast Ionic Conductor) caractérisés par de hautes performances électriques. Cependant l'état vitreux offre certains avantages qui rendent les verres compétitifs au stade des applications [10]. On peut citer :

- une grande facilité d'élaboration et de mise en forme,
- une très grande souplesse de composition et la possibilité d'un large choix dans la nature du porteur de charge ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ag^+$ ,  $F^-$ ...),
- une grande stabilité chimique due à l'existence de liaisons chimiques à caractère covalent très marqué,
- l'absence de défauts aux joints de grains présents dans les matériaux cristallisés.

Les propriétés électriques des verres fluorés et oxyfluorés à base de  $ZrF_4$  ont été l'objet de nombreuses investigations [9-11, 16-18]. A la différence des verres à base de  $BeF_2$  de structure tétraédrique [19, 20], les verres à base de  $ZrF_4$  présentent une coordinence moyenne du zirconium plus élevée, de 6 à 8, et de meilleures performances électriques [10]. Des mesures du nombre de transport effectuées à l'aide de la méthode de Tubandt ont confirmé que ces matériaux sont conducteurs de l'ion  $F^-$  [21, 22].

La détermination des critères favorables à une optimisation des propriétés électriques dans les verres fluorés à base de  $ZrF_4$  est d'un grand intérêt pour améliorer les performances. Les critères responsables d'une mobilité élevée des ions  $F^-$  dans les fluorures cristallins, qui ont été clairement définis par J-M. REAU [23], peuvent être considérés, excepté ceux d'ordre purement structural, comme valables pour les fluorures vitreux : faible nombre de coordination des espèces mobiles, présence de cations de polarisabilité élevée, grande différence de taille entre les cations présents... De plus, la conductivité ionique des verres à base de  $ZrF_4$  est régie principalement par l'énergie d'activation de conduction [16], comme celle des solutions solides à excès d'anions de structure dérivée du type fluorine [23].

La grande influence du critère polarisabilité sur les propriétés électriques des verres à base de  $ZrF_4$  a été mise en évidence par Y. KAWAMOTO et I. NOHARA [24] : une augmentation de la polarisabilité moyenne des cations constituant le verre entraîne une augmentation quasi-linéaire de la conductivité des ions  $F^-$ . De plus, les forces de liaison entre les ions  $F^-$  et les divers cations présents dans le verre sont d'autant plus faibles que le nombre de coordination moyen des cations est plus élevé. Ainsi les verres fluorés de meilleures performances contiennent un pourcentage important de cations de grande taille et de polarisabilité élevée [13, 24-30].

De plus, des quantités relativement importantes de fluorure alcalin,  $LiF$ ,  $NaF$ ... peuvent être introduites dans les verres fluorés à base de  $ZrF_4$ , conduisant à de nouveaux matériaux susceptibles d'être des conducteurs mixtes ( $F^-$  et ion alcalin) [6, 7, 31]. L'introduction progressive de fluorure alcalin dans le domaine des faibles concentrations entraîne une diminution de la conductivité qui a été interprétée comme un piégeage des ions  $F^-$  par les premiers ions alcalins introduits dans les verres fluorés [10, 31, 32]. Pour des taux en fluorure alcalin plus élevés, la présence d'un minimum de conductivité pour  $x_{AF} \approx 0,20$  a été interprétée comme le passage d'une conductivité anionique à une conductivité cationique : dans le cas du lithium, des investigations conjuguées par spectroscopie d'impédance et par R.M.N. du  $^{19}F$  et

du  $^7\text{Li}$ , effectuées par J. SENEGAS et J.M. REAU ont montré que de tels matériaux sont des conducteurs mixtes [31] ; dans le cas du sodium, voire du potassium, une interprétation analogue a été proposée par X. ZHAO et S. SAKKA à partir de la variation des propriétés électriques avec la composition [18, 33] ; cependant, aucune investigation, par R.M.N. du  $^{23}\text{Na}$  par exemple, n'a permis de confirmer la mobilité des ions  $\text{Na}^+$  dans de tels matériaux.

Enfin, l'aspect structural dans les verres fluorés est fondamental pour l'établissement de corrélations entre structure à courte distance et propriétés électriques. Un premier modèle a été proposé par R. M. ALMEIDA et J. D. MACKENZIE pour les verres binaires du système  $\text{BaF}_2\text{-ZrF}_4$  sur la base d'études spectroscopiques I.R. et Raman [34] : il est basé sur l'existence de chaînes en zigzag d'octaèdres  $\text{ZrF}_6$  à sommets communs, ces chaînes étant interconnectées par les ions  $\text{Ba}^{2+}$ . Des études comparatives par diffraction X de ces verres et de matériaux cristallisés de compositions voisines ont conduit à décrire la structure des verres à partir de polyèdres  $\text{ZrF}_7$  et  $\text{ZrF}_8$  liés entre eux par l'intermédiaire d'un seul ion fluorure [35, 36]. Plus récemment, un nouveau modèle a été proposé par J. LUCAS, C. A. ANGELL et al. sur la base simultanée de diffraction de rayons X et de simulation sur ordinateur [37, 38] : l'unité structurale de base présentée est un module bipolyédrique de formulation  $\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  dont l'élément essentiel est l'existence d'un double pont  $\text{Zr} \begin{array}{c} \text{F}_{\text{pi}} \\ \text{F}_{\text{pi}} \end{array} \text{Zr}$  comme dans la phase cristallisée  $\text{ZrF}_4 \alpha$  [39] ; la structure du verre est ainsi apparentée à celle de la phase cristallisée  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10} \beta$  [40]. Une étude par R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  de ces verres et des phases cristallisées de compositions voisines pouvait apporter de précieux renseignements sur la "structure" de ces verres et de sélectionner un modèle structural.

Ce mémoire est consacré à l'étude des propriétés électriques et de diffusion de plusieurs séries de verres fluorés soit exempts de fluorure alcalin, soit contenant le fluorure de lithium ou le fluorure de sodium. Les techniques utilisées systématiquement pour cette

investigation ont été la spectroscopie d'impédance et la R.M.N. des noyaux de  $^{19}\text{F}$ , de  $^7\text{Li}$  ou de  $^{23}\text{Na}$ . Le but de cette recherche était de déterminer :

- la présence ou non de sites différents pour les ions  $\text{F}^-$  et le cas échéant, la distribution des ions  $\text{F}^-$  dans les différents sites,
- la nature et le nombre des ions mobiles dans ces matériaux,
- le rôle joué par les ions alcalins présents dans ces matériaux,

La réalisation de ce dernier objectif nécessitait la détermination de la variation des propriétés électriques et de diffusion en fonction du taux en fluorure alcalin dans le plus large domaine de composition possible. Pour cela, nous avons sélectionné :

- dans le cas du lithium, deux séries complémentaires correspondant aux domaines de composition ( $0 \leq x_{\text{LiF}} \leq 0,30$ ) et ( $0,20 \leq x_{\text{LiF}} \leq 0,60$ ),
- dans le cas du sodium, trois séries complémentaires correspondant aux domaines de composition ( $0 \leq x_{\text{NaF}} \leq 0,30$ ), ( $0,10 \leq x_{\text{NaF}} \leq 0,40$ ) et ( $0,20 \leq x_{\text{NaF}} \leq 0,45$ ).

Après avoir exposé brièvement les techniques expérimentales dans le chapitre I, nous présenterons dans le chapitre II une étude comparative des propriétés électriques et de diffusion de quelques séries de verres fluorés ne contenant pas de fluorure alcalin et, à titre de comparaison, de quelques phases cristallisées de composition voisine.

Nous nous sommes attachés dans le chapitre III aux séries de verres fluorés contenant le fluorure de sodium. Les deux premières contiennent simultanément les fluorures  $\text{BaF}_2$  et  $\text{NaF}$ , la troisième ne contient pas de  $\text{BaF}_2$ .

Le chapitre IV est consacré aux deux séries de verres fluorés contenant le fluorure de lithium.

L'application du modèle d'ALMOND-WEST [41] à quelques verres fluorés contenant  $\text{NaF}$  a permis, dans le chapitre V, d'évaluer les paramètres de conductivité de ces matériaux (nombre de porteurs, mobilité, facteur entropique...) dans un large domaine de températures et

de fréquences. Les mouvements des ions  $F^-$  déterminés par spectroscopie d'impédance sont comparés à ceux observés à l'échelle de la R.M.N..

- [1] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas et B. Brun, *Mat. Res. Bull.*, 10 (1975) 243.
- [2] M. Poulain et J. Lucas, *Verres Réfract.*, 32 (1978) 505.
- [3] M. Matecki, M. Poulain, M. Poulain et J. Lucas, *Mat. Res. Bull.*, 13 (1978) 1039.
- [4] A. Lecoq et M. Poulain, *Verres Réfract.*, 34 (1980) 333.
- [5] M. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids*, 56 (1983) 1.
- [6] M. Poulain, M. Poulain et J. Lucas, *Rev. Chim. Min.*, 16 (1979) 267.
- [7] A. Lecoq et M. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids*, 34 (1979) 101.
- [8] J. Lucas, M. Chanthanasinh, M. Poulain, M. Poulain, P. Brun et M. J. Weber,  
*J. Non-Cryst. Solids*, 27 (1978) 273.
- [9] C. M. Baldwin, R. M. Almeida et J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 43 (1981) 309.
- [10] D. Leroy, J. Lucas, M. Poulain et D. Ravaine, *Mat. Res. Bull.*, 13 (1978) 1125.
- [11] D. Ravaine, G. Perera et M. Poulain, *Solid State Ionics*, 9-10 (1983) 631.
- [12] D. Ravaine, *J. Non-Cryst. Solids*, 73 (1985) 287.
- [13] A. R. Kulkarni et C. Angell, *Mat. Res. Bull.*, 21 (1986) 1115.
- [14] T. Minami, *J. Non-Cryst. Solids*, 95-96 (1987) 107.
- [15] K. Matusita, T. Komatsu et K. Aizawa, *J. Non-Cryst. Solids*, 95-96 (1987) 145.
- [16] Y. Kawamoto et J. Nohara, *Nippon Kagaku Kaishi*, (1985) 1783.
- [17] J. M. Réau, J. Sénagas, H. Aomi, P. Hagenmuller et M. Poulain,  
*J. Solid State Chem.*, 60 (1985) 159.
- [18] X. Zhao et S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, 99 (1988) 45.
- [19] C. Baldwin et J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 40 (1980) 135.
- [20] C. Baldwin et J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 42 (1980) 455.
- [21] D. Leroy et D. Ravaine, *R. Acad. Sci., Paris*, 286 (C) (1978) 413.
- [22] D. Ravaine et D. Leroy, *J. Non-Cryst. Solids*, 38-39 (1980) 575.

- 
- [23] J. M. Réau, dans B. V. R. Chowdari et Radhakvishna (eds.), *Material for Solid State Batteries*, Singapore 1986, p.193.
- [24] Y. Kawamoto et I. Nohara, *Solid State Ionics*, 22 (1987) 207.
- [25] Y. Kawamoto et I. Nohara, J. Fujiwara et Y. Umetani, *Solid State Ionics*, 24 (1987) 327.
- [26] G. Demortain, J. M. Réau, G. Villeneuve et A. Tressaud, *J. Fluorine Chem.*, 36 (1987) 273.
- [27] Y. Kawamoto, J. Fujiwara, K. Hirao et N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids*, 95-96 (1987) 921.
- [28] A. R. Kulkarni, H. G. K. Sundar et C. A. Angell, *Solid State Ionics*, 24 (1987) 253.
- [29] A. R. Kulkarni et C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, 99 (1988) 195.
- [30] J. M. Réau et M. Poulain, *Mat. Chem. Phys.*, 23 (1989) 189.
- [31] J. Sénégas, J. M. Réau, M. Aomi, P. Hagenmuller et M. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids*, 85 (1986) 315.
- [32] J. M. Réau, H. Kahnt et M. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids*, 119 (1990) 347.
- [33] X. Zhao et S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, 112 (1989) 347.
- [34] R. M. Almeida et J. D. Mackenzie, *J. Chem. Phys.*, 74 (1981) 5954.
- [35] G. Etherington, L. Keller, A. Lee, C. N. J. Wagner et R. M. Almeida, *J. Non-Cryst. Solids*, 69 (1984) 69.
- [36] R. Coupé, D. Loüer, J. Lucas et A. J. Léonard, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (1983) 523.
- [37] J. Lucas, C. A. Angell et S. Tamaddon, *Mat. Res. Bull.*, 19 (1984) 945.
- [38] C. C. Phifer, C. A. Angell, J. P. Laval et J. Lucas, *J. Non-Cryst. Solids*, 94 (1987) 315.
- [39] R. Papiernik, D. Mercurio et B. Frit, *Acta Cryst.*, B38 (1982) 2347.
- [40] J. P. Laval, B. Frit et J. Lucas, *J. Solid State Chem.*, 72 (1988) 181.
- [41] D. P. Almond et A. R. West, *Solid State Ionics*, 23 (1987) 27.

## **Chapitre I**

**Techniques expérimentales : synthèse des matériaux,  
détermination des propriétés électriques et de diffusion.**

## **I.A. SYNTHÈSE DES ÉCHANTILLONS.**

### ***I.A.1. SYNTHÈSE DES VERRES.***

Tous les verres étudiés lors de ce travail ont été préparés au Laboratoire des Matériaux Photoniques de Rennes (M. Poulain).

Les produits de départ utilisés sont les oxydes  $ZrO_2$ ,  $ThO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  et les fluorures  $BaF_2$ ,  $NaF$ ,  $LiF$ . Ils sont mélangés en quantités convenables avec un excès de  $(NH_4)HF_2$  nécessaire à la fluoration des oxydes. Le mélange est introduit dans un long creuset de platine et est préchauffé pendant une heure à 673 K afin de réaliser la réaction de fluoration puis est porté, dans une atmosphère sèche, à la température de fusion. Le liquide est alors versé dans un moule de laiton à température ambiante. Enfin le verre ainsi obtenu est recuit à une température proche de sa température de transition vitreuse,  $T_g$ , afin d'éliminer toute tension mécanique résiduelle [1-3]. Des tests sont effectués à l'aide d'un spectromètre infrarouge afin de vérifier l'absence dans les verres de groupements OH caractérisés par la présence d'un pic à 3000 nm [2].

### ***I.A.2. SYNTHÈSE DES PHASES CRISTALLISEES.***

Les séries de verres fluorés à base de  $ZrF_4$  et ne contenant pas de fluorure alcalin, que nous avons étudiées, ont des compositions relativement proches de celles des composés cristallisés  $BaZrF_6$  et  $BaZr_2F_{10}$ . Chacun de ces composés présente deux variétés allotropiques

$\alpha$  et  $\beta$ . Dans les deux cas, la transition de phase est réversible et la variété  $\alpha$  est la phase de basse température (tableau 1).

Composé	Température de transition de phase $\alpha \leftrightarrow \beta$ (K)	Température de fusion (K)
BaZrF <sub>6</sub>	817 ± 5	847 ± 5
BaZr <sub>2</sub> F <sub>10</sub>	733 ± 10	848 ± 10

Tableau 1 : Températures de transition de phase et de fusion de BaZrF<sub>6</sub> et BaZr<sub>2</sub>F<sub>10</sub> [4-5].

Afin d'effectuer une étude comparative des propriétés électriques ou de diffusion des phases vitreuses et cristallisées, nous avons procédé à la synthèse de BaZrF<sub>6</sub>  $\alpha$ , BaZr<sub>2</sub>F<sub>10</sub>  $\alpha$  et BaZr<sub>2</sub>F<sub>10</sub>  $\beta$ . Ces phases cristallisées ont été préparées selon la méthodologie suivante [4-6].

Les produits de départ utilisés sont le fluorure de zirconium ZrF<sub>4</sub> et le fluorure de baryum BaF<sub>2</sub>. ZrF<sub>4</sub> est obtenu par déshydratation sous courant de HF anhydre du fluorohydrate ZrF<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O à 923 K. BaF<sub>2</sub> est un produit commercial ultra-pur.

Les mélanges sont réalisés par broyage en mortier d'agate sous atmosphère contrôlée ultra-pure d'azote sec. Ils sont ensuite introduits dans un tube d'or. Après dégazage d'une heure à 473 K environ, les tubes sont remplis d'azote U et soudés. Les traitements thermiques pour chaque phase sont les suivants [4-5] :

- pour BaZrF<sub>6</sub>  $\alpha$ , 15 heures à 773 K,
- pour BaZr<sub>2</sub>F<sub>10</sub>  $\beta$ , 3 jours à 813 K puis trempe à l'eau,
- pour BaZr<sub>2</sub>F<sub>10</sub>  $\alpha$ , 15 heures à 813 K puis refroidissement lent (2 K par heure) jusqu'à 673 K, température à laquelle l'échantillon est maintenu pendant 3 jours.

L'analyse par diffraction X des produits pulvérulents obtenus a permis d'identifier les différentes phases préparées.

Les échantillons destinés aux mesures électriques sont comprimés sous la forme de pastilles cylindriques de 8 mm de diamètre et de 1 mm environ d'épaisseur. Ils sont ensuite recuits en tube d'or pendant 1 semaine à 813 K pour  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$   $\beta$  et à 673 K pour  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$   $\alpha$ .

La compacité des pastilles ainsi obtenues est de 80%.

## **I.B. DETERMINATION DES PROPRIETES DE TRANSPORT.**

### ***I.B.1. TECHNIQUE UTILISEE.***

Des électrodes d'or sont déposées sur les faces des échantillons par évaporation sous vide secondaire dans l'enceinte d'un évaporateur EDWARDS.

La méthode de mesure retenue est celle des impédances complexes. Elle est mise en œuvre à l'aide d'un analyseur en fréquence à réponse automatique de type Solartron 1260. Pour une température donnée, les valeurs de la partie réelle et de la partie imaginaire de l'impédance complexe d'un échantillon sont obtenues en fonction de la fréquence par lecture directe. La gamme de fréquence utilisée est comprise entre  $10^{-2}$  Hz et  $10^6$  Hz.

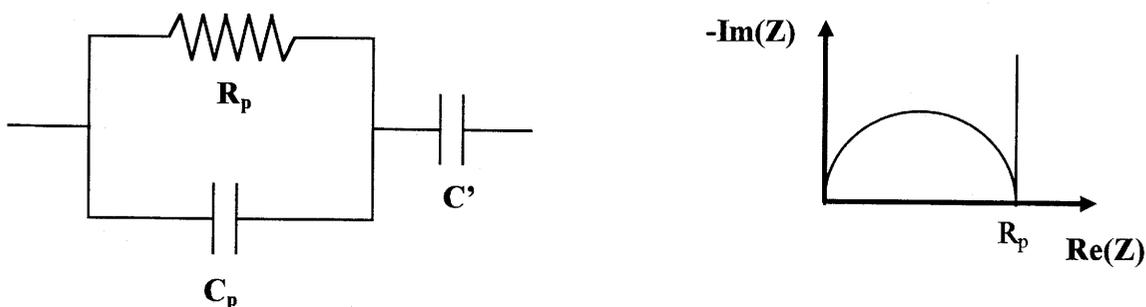
La reproductibilité des mesures obtenues est vérifiée au cours de plusieurs cycles de températures.

### ***I.B.2. DIAGRAMME D'IMPEDANCE COMPLEXE.***

Le circuit électrique équivalent théorique à un échantillon conducteur ionique est un circuit comportant une résistance  $R_p$  et une capacité  $C_p$  en parallèle. Le fait d'utiliser des électrodes bloquantes se traduit par une capacité  $C'$  en série avec l'échantillon (figure 1).

Le diagramme d'impédance complexe théorique que l'on obtient dans ce cas se compose de deux parties (figure 1) :

- un demi-cercle de diamètre  $R_p$  centré sur l'axe des abscisses associé au circuit parallèle  $R_p C_p$ , caractéristique des propriétés volumiques du matériau,
- une droite verticale associée à la capacité en série  $C'$  ( $C' \gg C_p$ ) traduisant les effets aux électrodes.



*Figure 1 : Circuit électrique équivalent et diagramme d'impédance complexe théoriques pour un matériau conducteur ionique dans le cas d'une étude avec des électrodes bloquantes.*

La résistance de l'échantillon est donc déterminée par l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses (extrapolation à angle de déphasage nul).

A titre d'exemple, la figure 2 représente le diagramme d'impédance complexe obtenu à 473 K pour le verre de composition  $ZrF_4(0.55)-BaF_2(0.34)-YF_3(0.07)-AlF_3(0.04)$ . Le diagramme expérimental est relativement éloigné du diagramme théorique et le circuit

électrique équivalent associé aux propriétés volumiques est en fait plus complexe qu'un simple circuit  $R_p C_p$ .

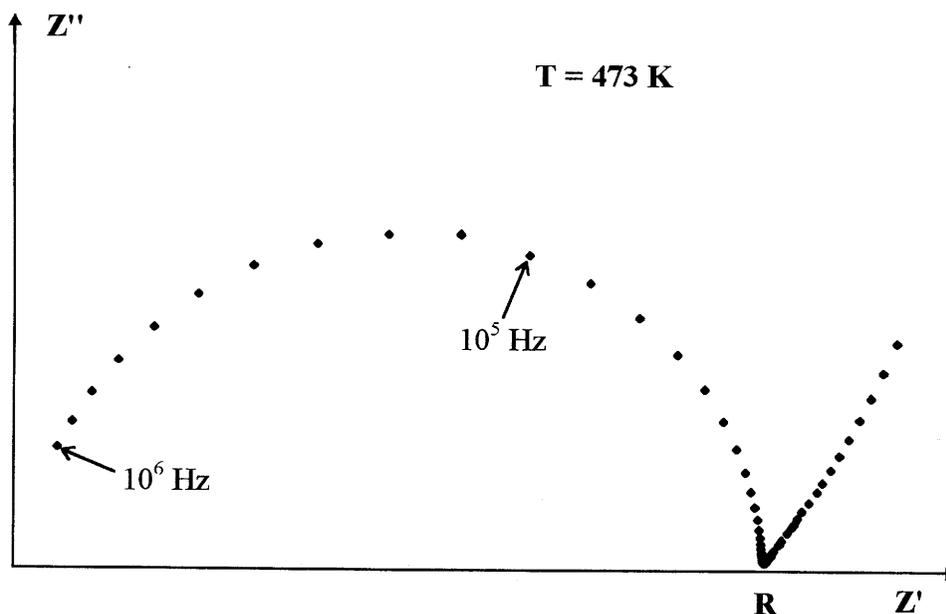


Figure 2 : Diagramme d'impédance complexe du verre  $ZrF_4(0,55)-BaF_2(0,34)-YF_3(0,07)-AlF_3(0,04)$ .

La connaissance de la géométrie de l'échantillon (surface [s] et épaisseur [e]) permet de calculer la conductivité  $\sigma$  de l'échantillon à une température donnée suivant l'équation :

$$\sigma(\Omega \cdot m)^{-1} = \frac{e(m)}{R(\Omega) \cdot s(m^2)}$$

Les mesures de conductivité étant réalisées à différentes températures, il nous est alors possible de tracer les courbes  $\log(\sigma \cdot T) = f\left(\frac{1000}{T}\right)$  pour les divers échantillons. Les droites obtenues montrent que nos échantillons obéissent à la loi d'Arrhénius :

$$\sigma \cdot T = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_\sigma}{kT}\right)$$

où  $\Delta E_\sigma$  est l'énergie d'activation et  $\sigma_0$  le terme préexponentiel.

### I.B.3. PARAMETRES DE CONDUCTIVITE.

La fonction appropriée pour analyser la relaxation diélectrique due à des porteurs mobiles dans un conducteur ionique est le modulus électrique complexe  $M^*$  qui est par définition, l'inverse de la permittivité complexe  $\epsilon^*$  :  $M^* = \frac{1}{\epsilon^*}$  [7-11]. Rappelons que les fonctions électriques complexes  $Z^* = Z' - jZ''$  (impédance complexe),  $Y^* = Y' + jY''$  (admittance complexe),  $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$  (permittivité complexe) et  $M'' = M' + jM''$  sont reliées par les relations :

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = j(\omega C_0)\epsilon^* = j(\omega C_0)\frac{1}{M^*}$$

où  $C_0 = \epsilon_0 \cdot \frac{s}{e}$  représente la capacité à vide de l'échantillon de surface  $s$  et d'épaisseur  $e$ ,

$j = \sqrt{-1}$  et  $\omega = 2\pi f$  la fréquence angulaire.

Le formalisme du modulus complexe présente l'avantage par rapport à celui de l'impédance complexe de réduire, voire supprimer les informations relatives aux effets de joints de grains, de polarisation d'électrodes ou autres effets interfaciaux dans les électrolytes solides [11]. En effet, les hauteurs maximales des pics  $Z''_{\max}$  et  $M''_{\max}$  observées dans la variation de  $Z''$  et de  $M''$  avec la fréquence sont respectivement proportionnelles au terme résistance ( $Z'' = kR_p$ ) et inversement proportionnelles au terme capacitif ( $M'' = \frac{k'}{C_p}$ ) du circuit équivalent représentatif d'un électrolyte solide idéal constitué d'un simple élément  $R_p C_p$  en parallèle comme nous l'avons vu précédemment. La constante de temps de ce circuit,  $\tau_\sigma = R_p \cdot C_p$ , caractéristique de la décroissance exponentielle du champ électrique à travers l'électrolyte due au processus de conduction, est appelée : temps de relaxation de conductivité [7].

L'analyse de la réponse en fréquence des données de conductivité dans le cadre du formalisme du modulus complexe permet d'avoir accès aux paramètres des porteurs de charge tels que la concentration des porteurs, leur fréquence de saut ou leur temps de relaxation [12-15]. Elle permet également de déterminer deux autres paramètres, le paramètre de couplage  $\beta$  et l'index de découplage  $R_\tau$ .

L'index de découplage  $R_\tau$  a été défini par Angell pour les matériaux vitreux comme le rapport des temps de relaxation structurale  $\tau_s$  et de conductivité  $\tau_\sigma$  à la température de transition vitreuse  $T_g$  :  $R_\tau = \frac{\tau_s}{\tau_\sigma}$  [16-17]. Ce rapport permet d'évaluer dans quelles proportions les mouvements des ions mobiles sont découplés de ceux de la matrice vitreuse proprement dite et est donc relié à la facilité des ions mobiles à migrer dans les électrolytes vitreux à  $T_g$ .

Le paramètre  $\beta$  traduit l'écart entre la fonction de relaxation électrique relative à un électrolyte solide réel et la fonction de relaxation de type Debye relative à un électrolyte solide idéal. La fonction de relaxation de type Debye est une exponentielle linéaire de la forme  $\phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$  à laquelle correspond, dans la variation de  $M''$  avec la fréquence, un pic de Debye symétrique dont la largeur à mi-hauteur est égale à 1,14 décade. La fonction de relaxation relative à un électrolyte solide réel est, par contre, généralement décrite par une exponentielle fractionnaire de type Kohlraush [18-20],  $\phi(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_\sigma}\right)^\beta\right)$  où  $\tau_\sigma$  est le temps de relaxation et  $\beta$  ( $0 < \beta < 1$ ) le paramètre de Kohlraush [8, 9, 21]; le pic de  $M''$  correspondant s'élargit et présente une dissymétrie du côté des hautes fréquences avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) telle que  $\beta = \frac{1.14}{FWHM}$  [19]. Le paramètre  $\beta$  a été l'objet de différentes interprétations, soit représentatif d'une distribution de temps de relaxation [7-9],

soit caractéristique d'une coopération entre porteurs de charge [22-23]. Dans cette seconde interprétation proposée par Ngai, le paramètre  $\beta$ , appelé paramètre de couplage, traduit l'importance du couplage entre ions mobiles au cours des processus de conduction [22-23].

## I.C. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

### I.C.1. NOTIONS DE BASE.

#### I.C.1.a. Le phénomène de R.M.N..

Le phénomène de R.M.N. est basé sur l'interaction des moments magnétiques  $\vec{\mu}_n$  des noyaux avec les champs magnétiques  $\vec{B}_0$  et  $\vec{B}_1(\nu)$ .  $\vec{B}_0$  est le champ magnétique principal statique auquel sont soumis les noyaux en permanence. Il résulte de l'interaction de  $\vec{\mu}_n$  avec  $\vec{B}_0$  une séparation des niveaux d'énergie (figure 3).

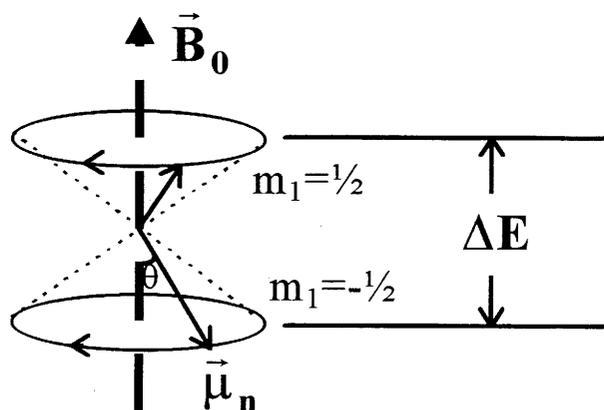


Figure 3 : Séparation des niveaux d'énergie d'un noyau de spin  $1/2$  ayant un moment magnétique  $\vec{\mu}_n$  en présence d'un champ magnétique  $\vec{B}_0$ . Toutes les orientations de  $\vec{\mu}_n$  avec le même angle  $\theta$  correspondent à la même énergie.

La différence d'énergie entre les niveaux successifs est donnée par :

$$\Delta E = \gamma_n \cdot \hbar \cdot \mathbf{B}_0 \quad \text{et} \quad \mu_n = \gamma_n \cdot \hbar \cdot \mathbf{I}_n$$

où  $\hbar$  est la constante de Planck normalisée ( $h/2\pi$ ),  $\gamma_n$  la constante gyromagnétique du noyau et  $\mathbf{I}_n$  le moment cinétique du noyau.

A l'équilibre, l'occupation de ces niveaux suit la loi statistique de Boltzmann :

$$n = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

où  $n$  représente la population du niveau à la température  $T$  et  $n_0$  celle à 0 K.

Il en résulte une magnétisation macroscopique  $\vec{M}_0 = \sum \vec{\mu}_n$  dans la direction de  $\vec{B}_0$ . Celle-ci est due à une occupation préférentielle des niveaux d'énergie les plus bas auxquels sont associées des projections de  $\vec{\mu}_n$  dans le sens du champ  $\vec{B}_0$ .

L'application du champ de radiofréquence  $\vec{B}_1(\nu_0)$  orthogonal à  $\vec{B}_0$  induit une transition entre les niveaux d'énergie consécutifs des noyaux et un changement d'orientation de la magnétisation. La fréquence de cette radiation doit satisfaire la condition de Larmor :

$$\nu_0 = \frac{\gamma_n \mathbf{B}_0}{2\pi} (\text{Hz}) \quad \text{ou bien} \quad \omega_0 = \gamma_n \mathbf{B}_0 (\text{rad.s}^{-1})$$

où  $\nu_0$  et  $\omega_0$  sont respectivement la fréquence et la pulsation de résonance du noyau étudié (fréquence et pulsation de Larmor). Quand le champ de radiofréquence disparaît, le système de spin nucléaire revient à l'équilibre ( $\vec{M}_0$  parallèle à  $\vec{B}_0$ ) selon des processus relaxatifs plus ou moins complexes.

Il existe deux méthodes pour produire l'absorption R.M.N. : celle du balayage à onde continue et celle de l'irradiation par impulsion.

Lors d'une expérience de R.M.N. à onde continue, l'échantillon subit le champ de radiofréquence durant toute la durée de l'acquisition du spectre. Il s'agit soit d'un balayage en fréquence de  $\vec{B}_1(\nu)$  dans un champ  $\vec{B}_0$  constant soit d'un balayage en champ ( $\vec{B}_0$  variable) avec un champ de radiofréquence  $\vec{B}_1(\nu_0)$  constant.

La technique par impulsion consiste, dans un premier temps, à irradier l'échantillon pendant un court instant (de l'ordre de quelques  $\mu\text{s}$ ) par un champ de radiofréquence  $\vec{B}_1$  de fréquence  $\nu_0$  grâce à une bobine perpendiculaire au champ  $\vec{B}_0$ . L'échantillon irradié se comporte alors comme un émetteur en revenant à son état d'équilibre. Le signal ainsi émis, récupéré par la bobine qui a délivré le champ  $\vec{B}_1$ , est ensuite amplifié. Ce signal est de type amorti dans le temps. Un traitement mathématique (transformée de Fourier) est donc nécessaire pour obtenir le spectre dans l'espace des fréquences.

Nous ne développerons ici que la seconde technique qui est plus sensible que la première.

### I.C.1.b. Excitation de l'échantillon.

L'échantillon est donc soumis en permanence à un champ magnétique statique  $\vec{B}_0$  et pendant un court instant au champ de radiofréquence  $\vec{B}_1$  (technique par impulsion). Les champs  $\vec{B}_0$  et  $\vec{B}_1$  peuvent être représentés dans le repère du laboratoire de la manière suivante (figure 4) :

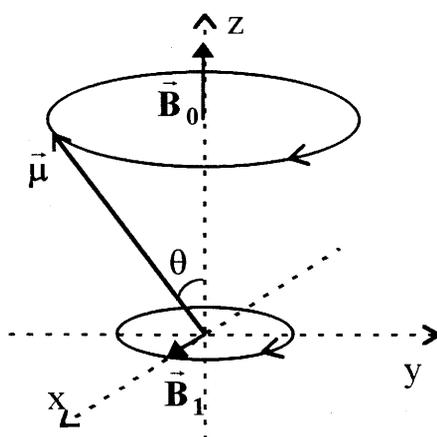


Figure 4 : Précession d'un moment magnétique  $\vec{\mu}$  autour du champ magnétique  $\vec{B}_0$ . Le champ de radiofréquence  $\vec{B}_1$  tourne dans le plan  $xy$  à la vitesse  $\omega_0 t$ .

Pour simplifier la représentation, on utilise généralement un référentiel tournant autour de l'axe de  $\vec{B}_0$  à la vitesse angulaire  $\omega_0 t$  (figure 5).

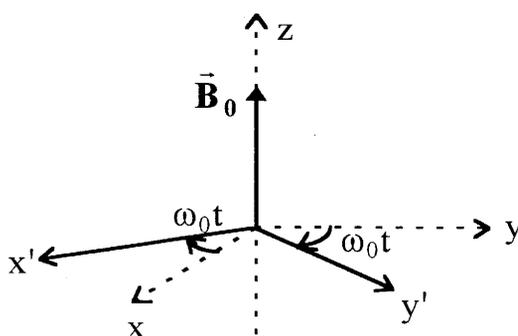


Figure 5 : Référentiel du laboratoire et référentiel tournant.

Dans ce repère les moments magnétiques interagissent avec un champ magnétique effectif (figure 6a) de la forme :

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_0 - \frac{2\pi\nu_i}{\gamma_n} \cdot \vec{k} + \vec{B}_1$$

où  $\nu_i$  est la fréquence de résonance de chaque noyau. La différence entre  $\nu_i$  et  $\nu_0$  résulte de la présence de champs magnétiques locaux ou de gradients de champs électriques (auxquels sont sensibles les noyaux de spin  $> 1/2$ ) dus à l'environnement du noyau.

Lorsque  $\nu_i = \nu_0$  le champ effectif devient :

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_1$$

Pour que tous les noyaux subissent le même champ  $\vec{B}_{\text{eff}}$ , l'intensité de  $\vec{B}_1$  doit satisfaire la relation suivante :

$$\gamma_n \cdot B_1 \gg 2 \cdot \pi \cdot \Delta\nu$$

où  $\Delta\nu$  (Hz) est le domaine de fréquence occupé par les différents signaux qui composent le spectre. Dans ce cas  $\vec{B}_{\text{eff}} \approx \vec{B}_1$  et la magnétisation correspondant à chacun des noyaux exercera une précession autour de  $\vec{B}_1$  (figure 6b).

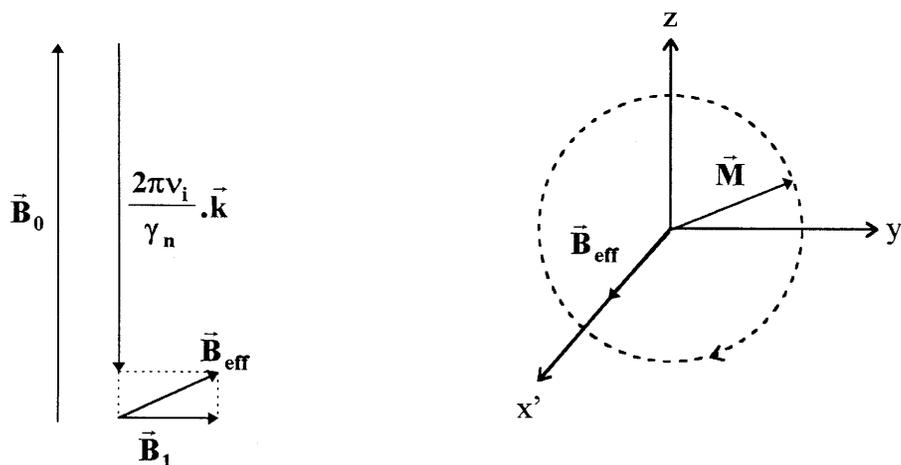


Figure 6 : (a) Champ magnétique effectif  $\vec{B}_{\text{eff}}$ . (b) Evolution de la magnétisation  $\vec{M}$  en présence du champ  $\vec{B}_{\text{eff}}$  dans le référentiel tournant ( $\vec{B}_{\text{eff}} \approx \vec{B}_1$ ).

La détection du signal R.M.N. se fait dans le plan  $x'y'$ . Pour avoir un signal maximal après l'irradiation, par exemple suivant l'axe  $y'$ , il faut amener la magnétisation  $\vec{M}$  sur cet axe, c'est-à-dire lui faire effectuer une rotation de  $\pi/2$ . Pour cela, l'échantillon subit une impulsion dite de  $\pi/2$  suivant l'axe  $x'$ . Le champ  $\vec{B}_1$  qui est alors appliqué pendant le temps  $\tau$  doit satisfaire l'expression suivante :

$$\pi/2 = \gamma_n B_1 \tau$$

Les deux relations précédentes conduisent à :

$$\tau \ll \frac{1}{4\Delta\nu}$$

Dans le cas des échantillons solides où  $\Delta\nu$  est très important, il est indispensable d'utiliser des impulsions très courtes, donc très intenses.

### I.C.1.c. Evolution du signal R.M.N. après l'excitation.

Quand l'irradiation disparaît, la magnétisation tend à revenir à sa position d'équilibre le long de l'axe  $z$ . Cette relaxation se fait selon deux processus différents.

Le premier, qui est la relaxation entre spins, consiste en un déphasage des spins dans le plan  $x'y'$  (figure 7a). La résultante  $\vec{M}$  de ces spins tend donc vers une valeur nulle (figure 7b). La diminution de son amplitude est caractérisée par le temps  $T_2$  (temps de relaxation spin-spin).

Au cours du second processus, le système de spin cède son énergie à son environnement en se relaxant le long de l'axe du champ principal (axe  $z$ ). L'aimantation  $\vec{M}$  revient parallèlement à  $\vec{B}_0$ . Ainsi la magnétisation suivant l'axe  $z$  reprend sa valeur initiale  $M_0$ .

qu'elle avait avant le pulse d'irradiation (figure 7c). Cette évolution est appelée relaxation spin-réseau et est caractérisée par le temps  $T_1$  (temps de relaxation spin-réseau).

Dans le cas des échantillons solides  $T_1 \gg T_2$ .

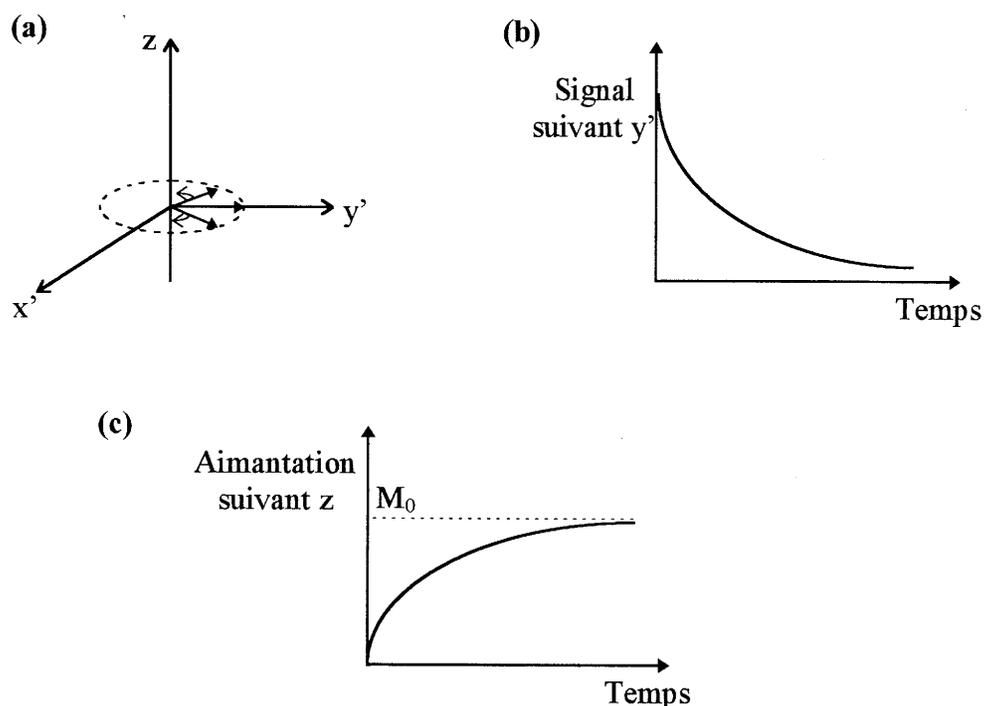


Figure 7 : (a) Evolution, dans le référentiel tournant, des moments magnétiques  $\vec{\mu}_n$  après un pulse de  $\pi/2$ . (b) Evolution de la projection de  $\vec{M}$  suivant l'axe  $y'$  en fonction du temps. (c) Evolution de la projection de  $\vec{M}$  suivant l'axe  $z$  en fonction du temps.

La détection du signal R.M.N. se fait suivant les deux axes du plan  $x'y'$  (détection en quadrature de phase). Ces axes sont appelés axe réel et axe imaginaire. L'axe réel est celui sur lequel la magnétisation  $\vec{M}$  est alignée juste après l'irradiation. L'évolution du signal observé dans la bobine après l'irradiation (Free Induction Decay, F.I.D.) provient de la variation dans le temps des projections de la magnétisation selon les deux axes de mesure.

Ce signal est ensuite traité numériquement afin d'obtenir le spectre de l'échantillon dans l'espace des fréquences. La position de chaque raie d'un spectre ( $\delta$  déplacement chimique)

dépend de l'environnement chimique local. Elle est définie par rapport à une fréquence de référence et s'exprime soit directement en **Hz** soit en **ppm** en utilisant la relation suivante :

$$\delta(\text{ppm}) = 10^6 \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}}$$

## ***I.C.2. INSTRUMENTATION.***

### **I.C.2.a. Le spectromètre R.M.N..**

Le spectromètre utilisé lors de ce travail est un MSL 200 Brüker. Il est principalement composé par :

- un aimant supraconducteur (champ magnétique principal  $\mathbf{B}_0 = 4,7 \text{ T}$ )
- un émetteur de radiofréquence (champ  $\mathbf{B}_1$ )
- une bobine sonde
- un récepteur
- un ordinateur pour le traitement de données.

L'émetteur est composé d'un générateur de signaux (synthétiseur), d'un générateur d'impulsion, d'un modulateur et d'un amplificateur de puissance. Le signal amplifié de l'émetteur est envoyé à un circuit résonant LC dans lequel la bobine d'induction entoure l'échantillon (sonde). Le signal émis par celui-ci est reçu par la même bobine puis envoyé au détecteur via un préamplificateur et un amplificateur. Le signal est ensuite traité mathématiquement (transformée de Fourier).

**I.C.2.b. Technique d'acquisition.**

Une expérience de R.M.N. consiste en une accumulation d'acquisitions afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. Une séquence d'acquisition la plus simple ne comporte qu'un seul pulse d'irradiation par accumulation peut être représentée de la façon suivante (figure 8) :

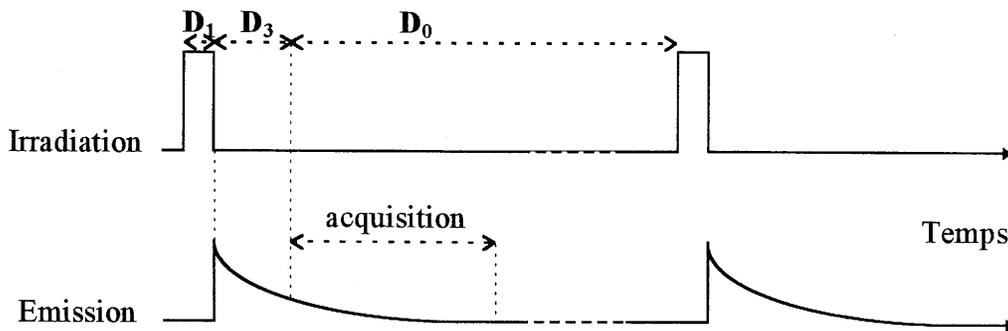


Figure 8 : Séquence d'acquisition dite "ONEPULSE" ne comportant qu'un seul pulse d'irradiation par accumulation.

$D_1$  est la durée du pulse d'irradiation. Le temps  $D_0$  dépend du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$ .  $D_0$  est en général fixé à 5 fois le temps  $T_1$  pour permettre à la magnétisation de revenir à l'équilibre avant de procéder à l'accumulation suivante.

Le temps mort  $D_3$  du récepteur est dû à la double utilisation de la bobine entourant l'échantillon comme émettrice du champ de radiofréquence  $B_1$  et comme réceptrice du signal de l'échantillon. En effet, le pulse d'irradiation doit être complètement amorti avant de commencer l'acquisition.

Ce temps mort de l'ordre d'une dizaine de  $\mu s$  pose un grave problème en R.M.N. du solide car le signal émis par l'échantillon s'amortit en quelques dizaines de  $\mu s$ . Une partie importante de l'information est ainsi perdue.

La solution de ce problème réside en l'utilisation de techniques d'écho de spin qui consistent à déplacer l'origine dans le temps du signal R.M.N. au-delà du temps mort du récepteur. Elles sont constituées généralement de deux impulsions de champ de radiofréquence, séparées par un temps  $\tau$ , et ont pour effet de refocaliser les spins déphasés à un temps  $\tau$  au-delà de la dernière impulsion. La transformée de Fourier de ce signal, à partir du sommet de l'écho, permet d'obtenir des spectres sans distorsion et sans perte d'information.

La plus connue de ces techniques d'écho est celle appelée écho de Hahn. Elle est constituée d'un pulse de  $\pi/2$  et d'un pulse de  $\pi$  et est généralement utilisée pour les noyaux de spin  $1/2$  (figure 9a). Une autre est la technique d'écho-solide ou écho-quadripolaire. Elle est formée de deux pulses de  $\pi/2$  dont les axes d'application sont orthogonaux l'un par rapport à l'autre. Cette séquence est généralement utilisée pour les noyaux de spin supérieur ou égal à 1 dans lesquels l'interaction quadripolaire domine (figure 9b).

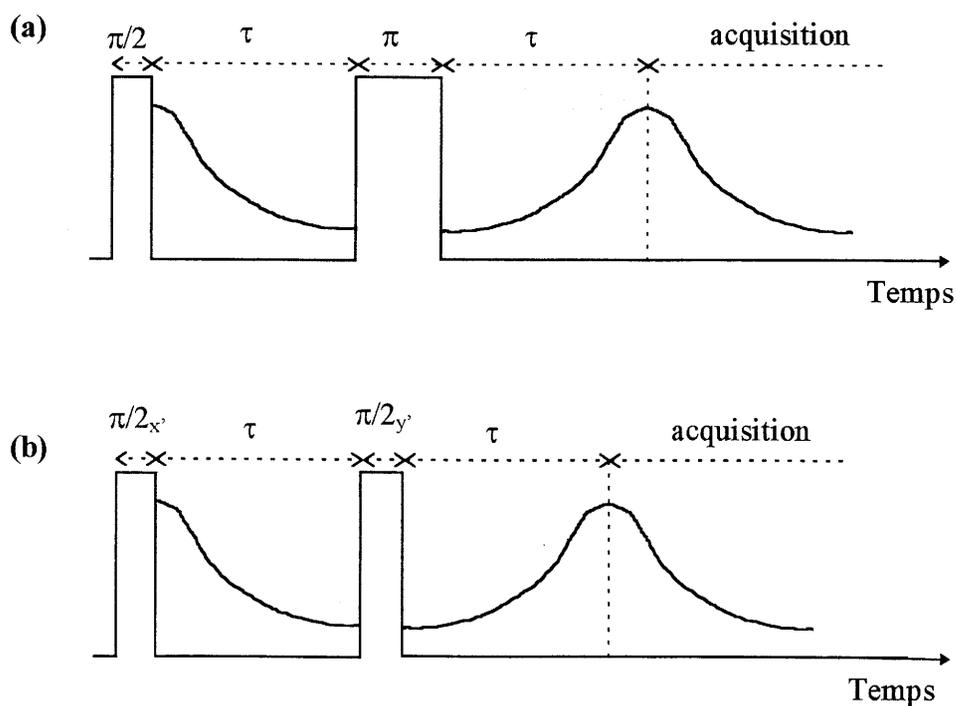


Figure 9 : (a) Séquence d'écho de Hahn. (b) Séquence d'écho-solide.

La deuxième séquence permet à temps égaux de pulse  $\pi/2$  une meilleure couverture spectrale de l'irradiation que la première. Elle peut être utilisée pour les noyaux à spin  $1/2$  à condition que la projection de la magnétisation sur l'axe imaginaire reste nulle ou quasi-nulle pendant la relaxation spin-spin. Cette condition est respectée pour tous nos spectres du  $^{19}\text{F}$  comme dans la plupart des cas en R.M.N. du solide du  $^{19}\text{F}$  [24-25].

Nous avons donc utilisé la technique d'écho-solide pour tous nos spectres.

### I.C.2.c. Paramètres d'acquisition.

Les paramètres d'acquisition utilisés lors de ce travail sont les suivants :

#### Pour le $^{19}\text{F}$

- Fréquence d'irradiation ( $\mathbf{B}_1$ ) : 188,310 MHz
- Fenêtre spectrale d'observation : 1 MHz
- Longueur de pulse ( $\mathbf{D}_1$ ) : 1,8 $\mu\text{s}$  (limite inférieure de l'appareillage)
- Temps séparant les deux pulses ( $\tau$ ) : 8  $\mu\text{s}$
- Temps d'attente entre 2 accumulations ( $\mathbf{D}_0$ ) : variable suivant  $\mathbf{T}_1$ .

#### Pour le $^7\text{Li}$

- Fréquence d'irradiation ( $\mathbf{B}_1$ ) : 77,777 MHz
- Fenêtre spectrale d'observation : 500 kHz
- Longueur de pulse ( $\mathbf{D}_1$ ) :  $\approx 3,3 \mu\text{s}$
- Temps séparant les deux pulses ( $\tau$ ) : 11  $\mu\text{s}$
- Temps d'attente entre 2 accumulations ( $\mathbf{D}_0$ ) : variable suivant  $\mathbf{T}_1$ .

Pour le  $^{23}\text{Na}$ 

- Fréquence d'irradiation ( $\mathbf{B}_1$ ) : 52,938 MHz
- Fenêtre spectrale d'observation : 500 kHz
- Longueur de pulse ( $\mathbf{D}_1$ ) :  $\approx 2 \mu\text{s}$
- Temps séparant les deux pulses ( $\tau$ ) : 12  $\mu\text{s}$
- Temps d'attente entre 2 accumulations ( $\mathbf{D}_0$ ) : variable suivant  $\mathbf{T}_1$ .

Les spectres présentés par la suite sont gradués en ppm, la fréquence d'irradiation servant de référence. Dans ces conditions, le déplacement chimique du  $^{19}\text{F}$  pour une solution de NaF est de -125 ppm tandis que celui du  $^{23}\text{Na}$  est de -2,6 ppm. Dans le cas d'une solution de LiCl, le déplacement chimique du  $^7\text{Li}$  est de 9,5 ppm.

### ***I.C.3. TRAITEMENT DES DONNEES.***

Les spectres du  $^{19}\text{F}$  des verres étudiés peuvent être simulés à l'aide de fonctions lorentziennes et gaussiennes. Ces simulations ont été faites, dans un premier temps, grâce au logiciel LINESIM présent sur le spectromètre. L'ajustement des pics (déplacement chimique, amplitude, largeur) se faisait manuellement.

Par la suite, les simulations ont été refaites sur ordinateur P.C. avec le logiciel WINFIT. L'ajustement des pics se fait ici automatiquement à partir des données fournies par l'opérateur (simulation approchée ou données d'un autre spectre). Il peut se faire, soit sur tous les paramètres, soit en fixant certains d'entre-eux (déplacement chimique par exemple).

Les différences existant entre les résultats obtenus par les deux logiciels proviennent du fait que l'opérateur intervient beaucoup moins dans l'utilisation du second. Les erreurs d'appréciation de l'utilisateur sont ainsi supprimées.

- 
- [1] M. Poulain, M. Poulain et J. Lucas, Brevet Anvar n° 76 18878.
- [2] A. Lecocq et M. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids*, 34 (1979) 101.
- [3] A. Lecocq et M. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids*, 41 (1980) 209.
- [4] J-P. Laval, B. Frit et B. Gaudreau, *Rev. de Chimie Min.*, 16 (1979) 509.
- [5] J.P. Laval, R. Papiernik et B. Frit, *Acta Cryst.*, B34 (1978) 1070.
- [6] J. Sénégas, J.M. Bobe et J.M. Réau, *Solid State Comm.*, Vol. 89 12 (1994) 983.
- [7] P.B. Macedo, C.T. Moynihan et R. A. Bose, *Phys. Chem. Glasses*, 13 (1972) 171.
- [8] F. S. Howell, R. A. Bose, P. B. Macedo, et C. T. Moynihan,  
*J. Phys. Chem.*, 78 (1974) 639.
- [9] C. T. Moynihan, L. P. Boesch et N.L. Laberge, *Phys. Chem. Glasses*, 14 (1973) 122.
- [10] K. L. Ngai et U. Strom, *Phys. Rev.*, B38 (1988) 10350.
- [11] I. M. Hodge, M. D. Ingram et A. R. West, *J. Electrical Chem.*, 74 (1976) 125.
- [12] B. V. R. Chowdari et K. Radhakrishnan, *J. Non-Cryst. Solids*, 108 (1989) 323.
- [13] B. V. R. Chowdari et K. Radhakrishnan, *J. Non-Cryst. Solids*, 110 (1989) 101.
- [14] B. V. R. Chowdari et S. K. Akhter, *J. Non-Cryst. Solids*, 116 (1990) 16.
- [15] S. W. Martin et C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, 83 (1986) 185.
- [16] C. A. Angell, *Solid State Ionics*, 9-10 (1983) 3.
- [17] C. A. Angell, *Solid State Ionics*, 18-19 (1986) 72.
- [18] G. Williams et D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.*, 66 (1970) 80.
- [19] G. Williams, D. C. Watts, S. Dev et A. North, *Trans. Faraday Soc.*, 67 (1971) 1323.
- [20] G. Williams et P. Harins, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, 6 (1972) 14.
- [21] K. L. Ngai et S. W. Martin, *Phys. Rev.*, B40 (1989) 10550.

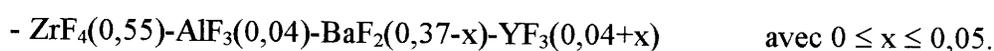
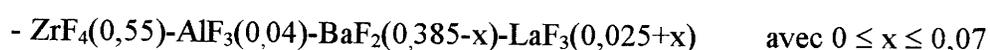
- [22] K. L. Ngai, J. N. Mundy, H. Jain, G. Balzer-Jöllenbeck et O. Kanert,  
Phys. Rev., B39 (1989) 6169.
- [23] K. L. Ngai et H. Jain, Solid State Ionics, 18-19 (1986) 362.
- [24] M. Pezat, J. Sénégas, G. Villeneuve, H. H. Park et A. Tressaud,  
J. Solid State Chem., 77 (1988) 4268.
- [25] A. Uhlherr et D. R. MacFarlane, J. Non-Cryst. Solids, 140 (1992) 134.

## **Chapitre II**

**Etude structurale et électrique de verres fluorés  
exempts d'élément alcalin**

Les propriétés de conduction ionique des ions  $F^-$  dans les verres fluorés à base de  $ZrF_4$  sont étroitement liées aux propriétés structurales à courte distance dans ces matériaux. Nous avons donc envisagé l'étude simultanée de quelques séries de verres exempts d'élément alcalin par R.M.N. du  $^{19}F$  et par spectroscopie d'impédance. Prenant en compte les analogies structurales entre ces matériaux vitreux et les phases cristallisées de compositions proches, nous avons porté nos investigations sur quelques phases cristallisées du système  $BaF_2-ZrF_4$  [1].

Les séries de verres étudiées sont de formulation suivante :



Elles sont dénommées série du lanthane et série de l'yttrium.

Les domaines d'existence des deux séries de verres, bien que relativement restreints, devaient permettre la détermination de l'influence du remplacement de  $BaF_2$  par  $LaF_3$  et  $YF_3$  sur les propriétés de conduction et de diffusion de l'ion  $F^-$  dans ces matériaux.

## II.A. ETUDE STRUCTURALE.

### II.A.1. CHOIX DES COMPOSES CRISTALLISES DE REFERENCE.

Les compositions vitreuses étudiées étant basées principalement sur les fluorures  $BaF_2$  et  $ZrF_4$ , les composés cristallisés de référence ont été choisis tout naturellement au sein du système binaire  $BaF_2-ZrF_4$ . Les matériaux sélectionnés ont été  $BaZrF_6$  et  $BaZr_2F_{10}$  qui sont caractérisés par des valeurs du rapport anions/cations respectivement inférieures et supérieures à celles des compositions vitreuses (tableau 1). Les valeurs du taux  $x_{ZrF_4}/(x_{ZrF_4}+x_{BaF_2})$  calculées pour les verres des deux séries et pour les phases du système  $BaF_2-ZrF_4$  sont représentées dans



## II.A.2. ETUDE PAR R.M.N. DU $^{19}\text{F}$ A BASSE TEMPERATURE (123K).

Les spectres à basse température ont été enregistrés pour les compositions vitreuses limites au sein de chaque série de verres :



ainsi que pour les phases cristallisées  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$   $\alpha$ ,  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$   $\beta$  et  $\text{BaZrF}_6$   $\alpha$ .

Les spectres des différentes compositions vitreuses sont relativement proches les uns des autres (figure 2). Le spectre R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  à 123 K pour la composition vitreuse (a) peut être comparé à ceux des trois phases cristallisées dans la figure 3.

Une grande analogie entre les spectres du verre et de  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$   $\beta$  est nettement mise en évidence. Les verres étudiés présentent donc probablement des caractéristiques structurales à courte distance voisines de celles de  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$   $\beta$  [3]. Ce résultat confirme que le choix de  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$   $\beta$  comme matériau de base pour proposer un modèle structural du verre  $\text{BaF}_2 : 2 \text{ZrF}_4$  est judicieux [1].

Une représentation simplifiée de la structure cristalline de  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$   $\beta$  est illustrée dans la figure 4. L'unité de base de la structure de  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$   $\beta$  est le bipolyèdre  $\text{Zr}_2\text{F}_{12}$  (figure 4) constitué par l'association de deux polyèdres  $\text{ZrF}_7$  liés par une arête. Ce bipolyèdre est caractérisé par la présence d'une paire  $\text{Zr-Zr}$  unie par un double pont  $\text{Zr} \begin{array}{c} \text{F}_{\text{pi}} \\ \text{F}_{\text{pi}} \end{array} \text{Zr}$ . Les unités  $\text{Zr}_2\text{F}_{12}$  sont liées entre elles par leurs sommets pour former un réseau bidimensionnel de chaînes en zigzag de bipyramides pentagonales  $\text{ZrF}_7$  (figures 4a et 4b). Les doubles couches ainsi formées (figure 4c) sont jointes entre-elles par interactions électrostatiques avec les ions  $\text{Ba}^{2+}$  qui occupent l'espace inter-couches [3].

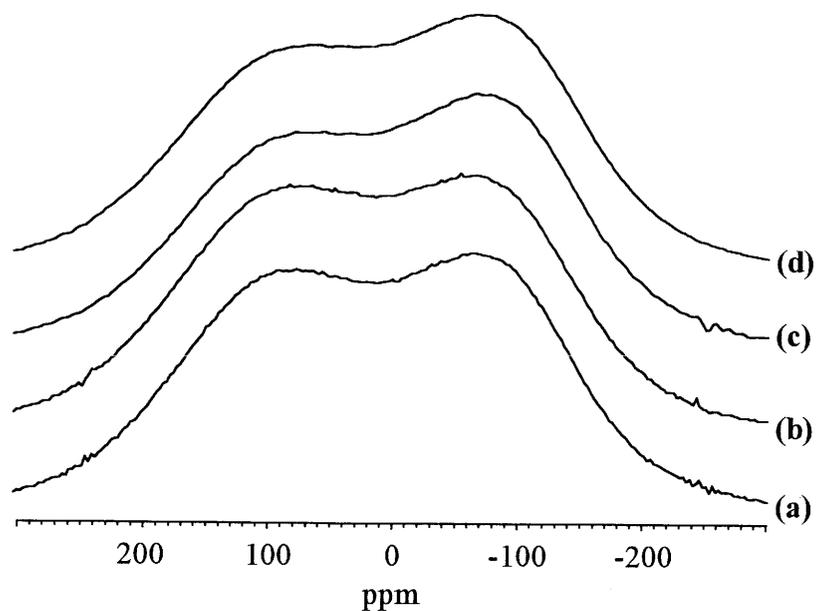


Figure 2 : Spectres R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  à 123 K pour les quatre compositions vitreuses :

- (a)  $\text{ZrF}_4(0,55)\text{-AlF}_3(0,04)\text{-BaF}_2(0,385)\text{-LaF}_3(0,025)$
- (b)  $\text{ZrF}_4(0,55)\text{-AlF}_3(0,04)\text{-BaF}_2(0,315)\text{-LaF}_3(0,095)$
- (c)  $\text{ZrF}_4(0,55)\text{-AlF}_3(0,04)\text{-BaF}_2(0,37)\text{-YF}_3(0,04)$
- (d)  $\text{ZrF}_4(0,55)\text{-AlF}_3(0,04)\text{-BaF}_2(0,32)\text{-YF}_3(0,09)$ .

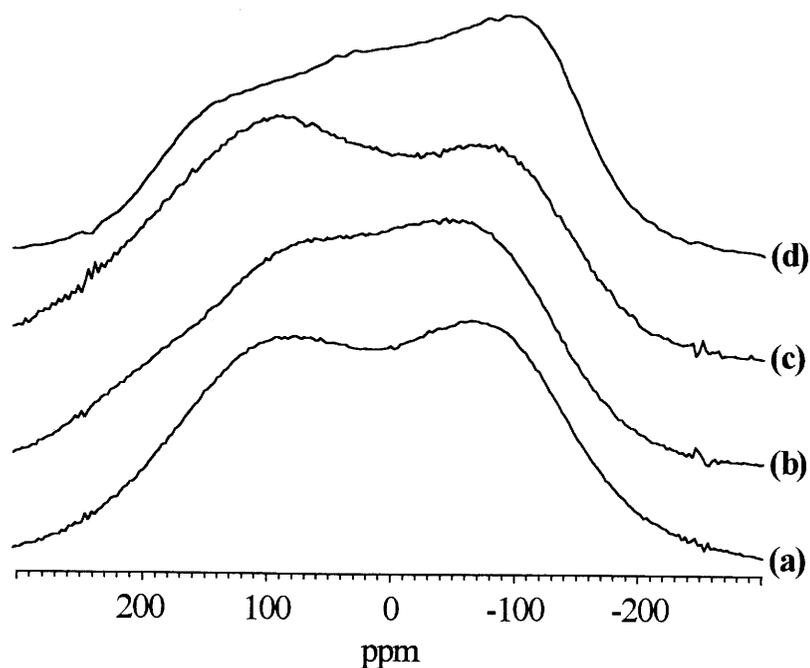


Figure 3 : Spectres R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  à 123 K pour :

- (a)  $\text{ZrF}_4(0,55)\text{-AlF}_3(0,04)\text{-BaF}_2(0,385)\text{-LaF}_3(0,025)$
- (b)  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10} \beta$
- (c)  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10} \alpha$
- (d)  $\text{BaZrF}_6 \alpha$ .

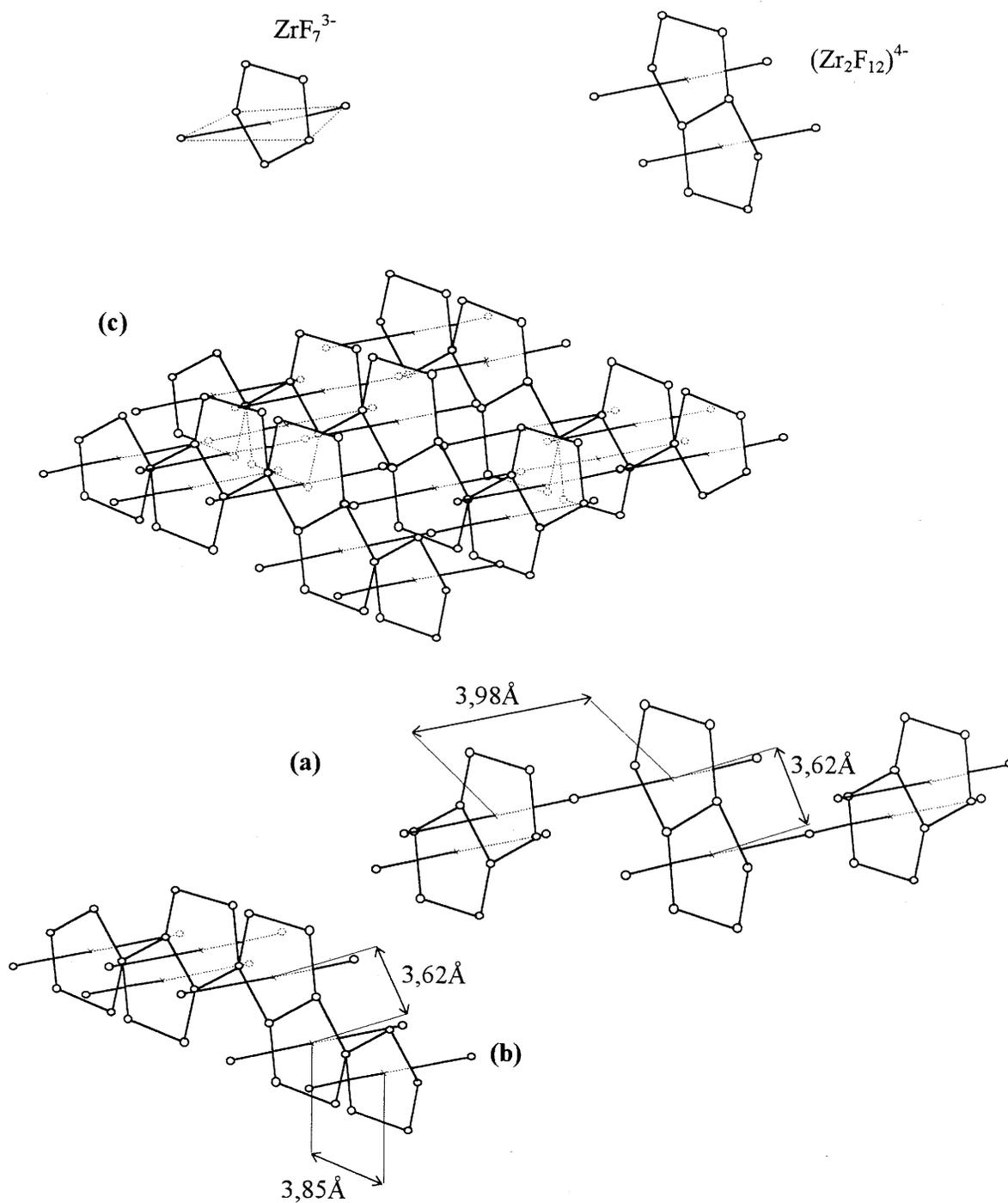


Figure 4 : Structure de  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10} \beta$ . La représentation de la double couche de bipyramides pentagonales  $\text{ZrF}_7$  (c) résulte de l'association des chaînes en zigzag parallèles aux directions  $[\bar{1}01]$  (a) et  $[201]$  (b). Les ions  $\text{Ba}^{2+}$  n'ont pas été représentés par souci de clarté. La bipyramide pentagonale  $\text{ZrF}_7$  et le bipolyèdre  $\text{Zr}_2\text{F}_{12}$  sont représentés en haut de la figure [3].

La simulation du spectre à 123 K de  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10} \beta$  n'a pas pu être réalisée du fait de sa structure cristalline complexe. En effet, les ions  $\text{F}^-$  occupent 6 sites différents [3] et le spectre R.M.N. résultant de ces 6 contributions n'est pas suffisamment résolu pour les distinguer. Pour résoudre ce spectre il aurait fallu procéder à une expérience de R.M.N. M.A.S. (Magic-Angle-Spinning) à une vitesse suffisamment élevée (20 kHz) et à 123 K, technique actuellement hors de portée de nos appareillages.

Le modèle structural du verre  $\text{BaF}_2 : 2 \text{ZrF}_4$ , proposé sur la base d'études par diffusion des rayons X et de simulations par ordinateur, dérive de la structure de  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10} \beta$ .

L'unité structurale de base est le module bipolyédrique  $\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  (figure 5) qui présente trois types d'ions fluorure :

- 5 ions non-pontants ( $\text{F}_{\text{np}}$ ),
- 2 ions pontants-internes ( $\text{F}_{\text{pi}}$ ) formant un double pont entre les atomes de zirconium,
- 6 ions pontants ( $\text{F}_{\text{p}}$ ) reliant le bipolyèdre  $\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  à d'autres bipolyèdres.

Le taux d'ions fluorure non-pontants calculé pour ce modèle est de 50%.

Une étude récente de quelques verres binaires  $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2$  par E.X.A.F.S. a permis d'examiner la distribution des atomes de zirconium autour du zirconium [4] : la distance moyenne  $\text{Zr-Zr}$  évaluée à 3,60 Å est en accord avec la distance  $\text{Zr-Zr}$  dans les polyèdres  $\text{Zr}_2\text{F}_{12}$  (cristal de  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10} \beta$ ) et  $\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  (verre  $\text{BaF}_2 : 2 \text{ZrF}_4$ ).

En conséquence, le modèle structural proposé pour le verre  $\text{BaF}_2 : 2 \text{ZrF}_4$  dérivant de la structure de  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10} \beta$  est confirmé à la fois par E.X.A.F.S. et par R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  à basse température de verres fluorés à base de  $\text{ZrF}_4$ .

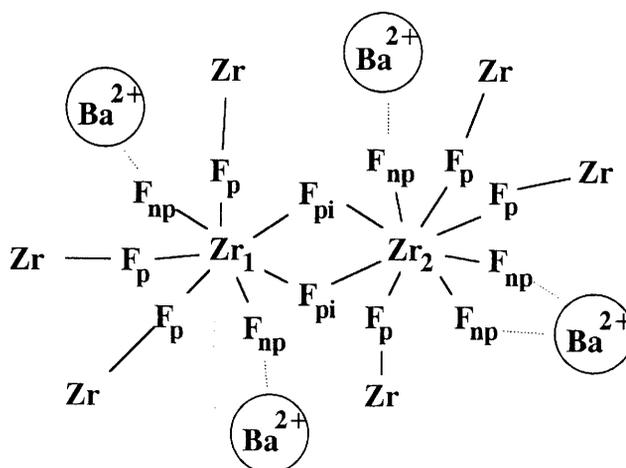


Figure 5 : Bipolyèdre  $Zr_2F_{13}$  proposé comme unité de base structurale du verre  $BaF_2 : 2 ZrF_4$ . [1].

Les spectres R.M.N. à basse température obtenus pour les verres étudiés peuvent être simulés à l'aide de deux pics  $p_1$  et  $p_2$  correspondant à des fonctions gaussiennes. Les simulations ont été faites, dans un premier temps, à l'aide du logiciel LINESIM du spectromètre et ont conduit à un rapport des surfaces des pics  $p_1/p_2 \approx 60/40$  [5-6]. Par la suite, elles ont été refaites en utilisant le logiciel WINFIT. La figure 6 montre un exemple de simulation réalisée avec WINFIT pour le verre  $ZrF_4(0,55)-AlF_3(0,04)-BaF_2(0,385)-LaF_3(0,025)$ . Les données obtenues avec le second programme sont rassemblées dans le tableau 2. Les différences entre les résultats obtenus par les deux logiciels s'expliquent par la nature différente des ajustements des pics utilisés par chacun des logiciels (manuel dans le cas de LINESIM, automatique dans le cas de WINFIT).

La représentation des pics  $p_1$  et  $p_2$  par des fonctions gaussiennes indique que les ions fluorure correspondants sont fixes à basse température.

Les pics  $p_1$  et  $p_2$  ont été attribués respectivement aux ions  $F^-$  non-pontants et pontants. En effet, comme nous le verrons lors de l'étude R.M.N. du  $^{19}F$  en fonction de la température, la largeur du pic  $p_1$  diminue fortement quand la température augmente tandis que celle du pic  $p_2$  reste quasi-constante.

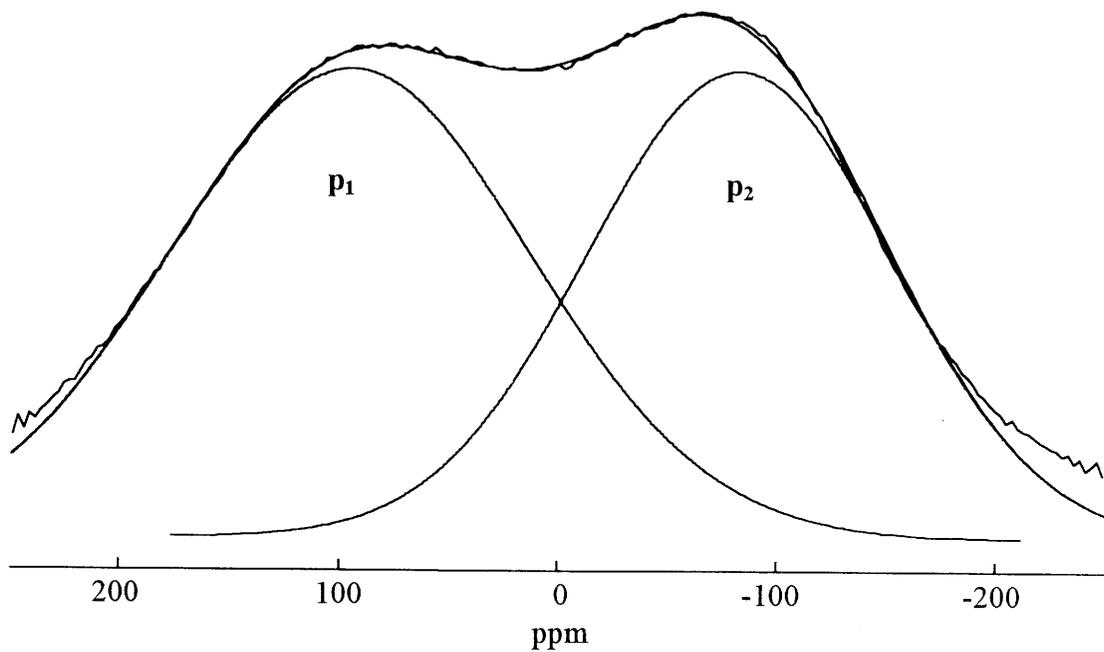


Figure 6 : Simulation du spectre R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  pour le verre  $\text{ZrF}_4(0,55)\text{-AlF}_3(0,04)\text{-BaF}_2(0,385)\text{-LaF}_3(0,025)$ .

Composition vitreuse (mole %)	Composantes des simulations	Déplacement chimique $\pm 3$ (ppm)	Largeur à mi-hauteur $\pm 0,5$ (kHz)	Aire $\pm 3$ (%)
$\text{ZrF}_4$ $\text{AlF}_3$ $\text{BaF}_2$ $\text{LaF}_3$ 55    4    38,5    2,5	p1	95	36,8	54
	p2	-82	30,7	46
$\text{ZrF}_4$ $\text{AlF}_3$ $\text{BaF}_2$ $\text{YF}_3$ 55    4    31,5    9,5	p1	95	37,5	54
	p2	-82	31,6	46
$\text{ZrF}_4$ $\text{AlF}_3$ $\text{BaF}_2$ $\text{YF}_3$ 55    4    37    4	p1	91	37,1	51
	p2	-86	31,6	49
$\text{ZrF}_4$ $\text{AlF}_3$ $\text{BaF}_2$ $\text{YF}_3$ 55    4    32    9	p1	95	38,1	52
	p2	-87	32,2	48

Tableau 2 : Caractéristiques spectrales (obtenues par simulation) des spectres R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  à 123 K pour les verres étudiés.

Le proche environnement des ions  $F^-$  représentés par le pic  $p_1$  varie donc avec la température tandis que celui des ions  $F^-$  représentés par le pic  $p_2$  reste le même. Il est donc raisonnable d'attribuer les pics  $p_1$  et  $p_2$  respectivement aux ions  $F^-$  non-pontants et aux ions  $F^-$  pontants.

Quelle que soit la composition vitreuse, la valeur du rapport des surfaces  $p_1/p_2$  est égale à  $\approx 53/47$  (tableau 2). Cette valeur est proche du rapport  $F_{np}/F_p$  ( $= 50/50$ ) calculé pour le module bipolyédrique  $Zr_2F_{13}$  [1].

Ce résultat important confirme la validité du modèle structural proposé pour les verres fluorés et basé sur la structure de  $BaZr_2F_{10}$   $\beta$ .

## II.B. PROPRIETES DE TRANSPORT.

### II.B.1. MESURES ELECTRIQUES.

#### II.B.1.a. Etude des verres.

##### II.B.1.a.α. Conductivité.

La variation de conductivité en fonction de la température a été déterminée entre 293 K et  $T_g$  pour les divers échantillons vitreux suivants :



$$x = 0 - 0,025 - 0,05 - 0,07$$



$$x = 0 - 0,01 - 0,03 - 0,05.$$

Dans le domaine de température considéré, la conductivité suit une loi de type Arrhénius  $\sigma.T = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_\sigma}{kT}\right)$  avec un coefficient de reliabilité  $R = 0,99$ .

Les valeurs de conductivité à 473 K, de l'énergie d'activation,  $\Delta E_\sigma$ , et du terme préexponentiel,  $\sigma_0$ , sont rassemblées pour ces échantillons dans le tableau 3. Ces données électriques sont similaires à celles obtenues antérieurement pour d'autres verres à base de  $ZrF_4$  exempts d'élément alcalin [7].

Le remplacement de  $BaF_2$  par  $LaF_3$  ou  $YF_3$  induit de très petites variations de l'énergie d'activation qui sont de l'ordre de grandeur de la précision des mesures. Bien que les domaines de composition vitreuse soient étroits, une petite augmentation de la conductivité est observée quand  $x$  diminue, c'est-à-dire quand la concentration de  $BaF_2$  augmente. Ce comportement, qui avait déjà été observé dans d'autres séries de verres à base de  $ZrF_4$  [7], pourrait être dû à une augmentation du nombre,  $N_{mF}$ , d'ions fluorure mobiles. En effet, il a été montré que le

rapport  $N_{mF}/Ba^{2+}$  augmente quasi-linéairement avec la concentration de  $Ba^{2+}$  dans les verres à base de  $ZrF_4$  [8]. Nous verrons un peu plus loin que l'étude par R.M.N. du  $^{19}F$  réalisée sur ces verres à différentes températures confirme ce résultat.

Composition vitreuse (mole %)				Tg (K)	$\log \sigma_{473 K}$ ( $\Omega.m$ ) <sup>-1</sup> ( $\pm 0,02$ )	$\Delta E_{\sigma}$ (eV) ( $\pm 0,01$ )	$\log \sigma_0$ ( $\Omega.m$ ) <sup>-1</sup> .K
ZrF <sub>4</sub>	AlF <sub>3</sub>	BaF <sub>2</sub>	LaF <sub>3</sub>				
55	4	38,5	2,5	597	-3,36	0,78	7,58
55	4	36	5	593	-3,27	0,79	7,82
55	4	33,5	7,5	602	-3,34	0,79	7,76
55	4	31,5	9,5	603	-3,55	0,80	7,67
ZrF <sub>4</sub>	AlF <sub>3</sub>	BaF <sub>2</sub>	YF <sub>3</sub>				
55	4	37	4	597	-3,39	0,80	7,82
55	4	36	5	598	-3,49	0,80	7,75
55	4	34	7	597	-3,55	0,80	7,73
55	4	32	9	604	-3,55	0,81	7,74

Tableau 3 : Caractéristiques électriques et température de transition vitreuse des verres étudiés.

### II.B.1.a.β. Réponse en fréquence.

Une analyse de la réponse en fréquence de la conductivité  $\sigma_{ac}$  a été entreprise pour le verre  $ZrF_4(0,55)-AlF_3(0,04)-BaF_2(0,315)-LaF_3(0,095)$ . Cette étude permet la détermination des paramètres des porteurs de charge tels que la concentration des porteurs, leur fréquence de saut ou leur temps de relaxation [9-11].

Le formalisme de modulus complexe,  $M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = j\omega C_0 Z^*$ , a été adopté pour déterminer les temps de relaxation de conductivité. Ce formalisme, comme nous l'avons vu,

permet de s'affranchir des problèmes relatifs à la polarisation des électrodes et autres effets interfaciaux dans les électrolytes solides.

La variation de  $\log M'$  ( $M'$  est la partie réelle du modulus complexe) en fonction de  $\log f(\text{Hz})$  est représentée dans la figure 7 pour l'échantillon  $\text{ZrF}_4(0,55)\text{-AlF}_3(0,04)\text{-BaF}_2(0,315)\text{-LaF}_3(0,095)$ .  $M'$  tend vers une valeur constante à haute fréquence et basse température confirmant ainsi que la polarisation des électrodes est négligeable dans le domaine de température envisagé [12]. La partie imaginaire normalisée  $M''/M''_{\max}$  est donnée dans la figure 8 à différentes températures.

Pour une température donnée, le spectre  $M''/M''_{\max}$  en fonction de la fréquence met en évidence un pic dissymétrique centré approximativement dans la région de dispersion en fréquence de  $M'$ . Le domaine de fréquence situé à gauche du pic correspond à des mouvements à longue distance des ions mobiles et le domaine situé à droite du pic à des ions plus confinés dans leurs puits de potentiel. Le petit domaine de fréquence où le pic est observé correspond au passage à fréquence décroissante d'une mobilité à courte distance à une mobilité à longue distance. D'une manière plus quantitative, il est défini par la relation  $\omega \cdot \tau_\sigma = 1$ , où  $\tau_\sigma$  représente le temps de relaxation de conductivité le plus probable [13]. De part et d'autre de la fréquence du pic, les courbes dissymétriques de  $M''/M''_{\max}$  en fonction de la fréquence sont en accord avec un comportement non-exponentiel de la relaxation de conductivité. La largeur à mi-hauteur du pic est nettement plus importante (1,70 décade) que celle relative à un comportement de Debye [14]. Il en résulte pour le paramètre de Kohlraush la valeur  $\beta = 1,14/1,70 = 0,67$ .

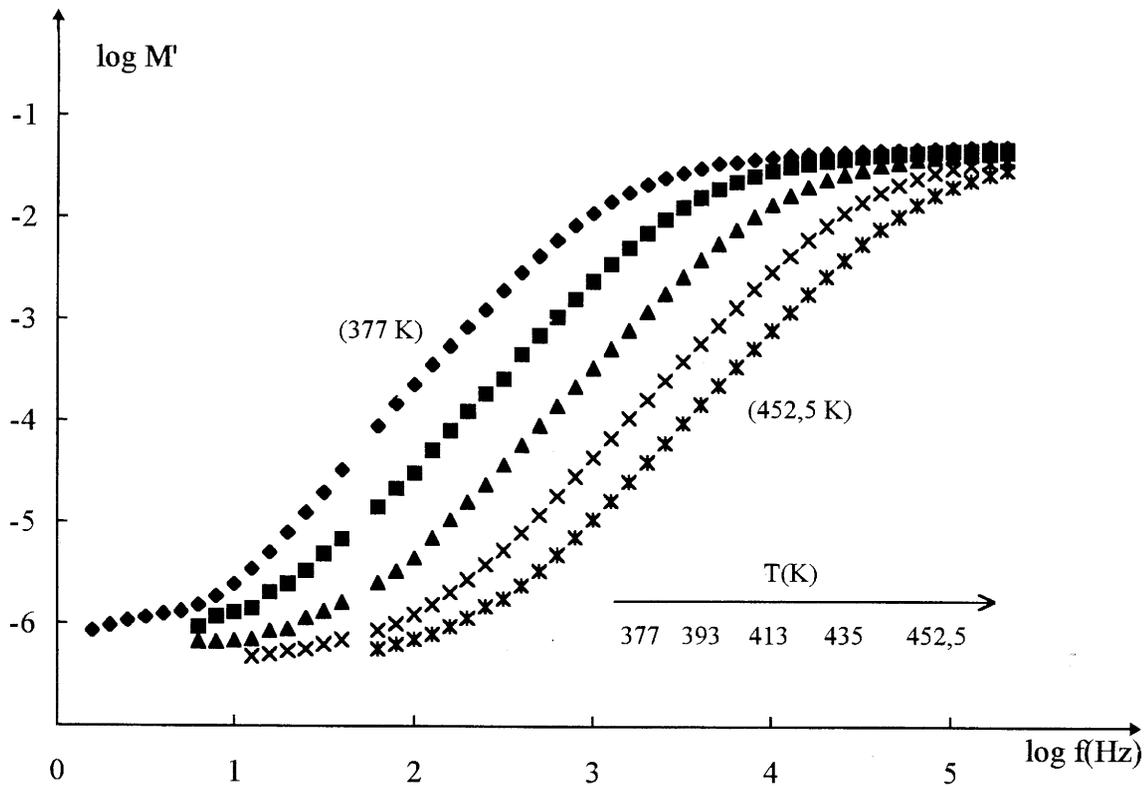


Figure 7 : Courbes  $\log M'$  en fonction de  $\log f$  à différentes températures pour le verre  $\text{ZrF}_4(0,55)\text{-AlF}_3(0,04)\text{-BaF}_2(0,315)\text{-LaF}_3(0,095)$ .

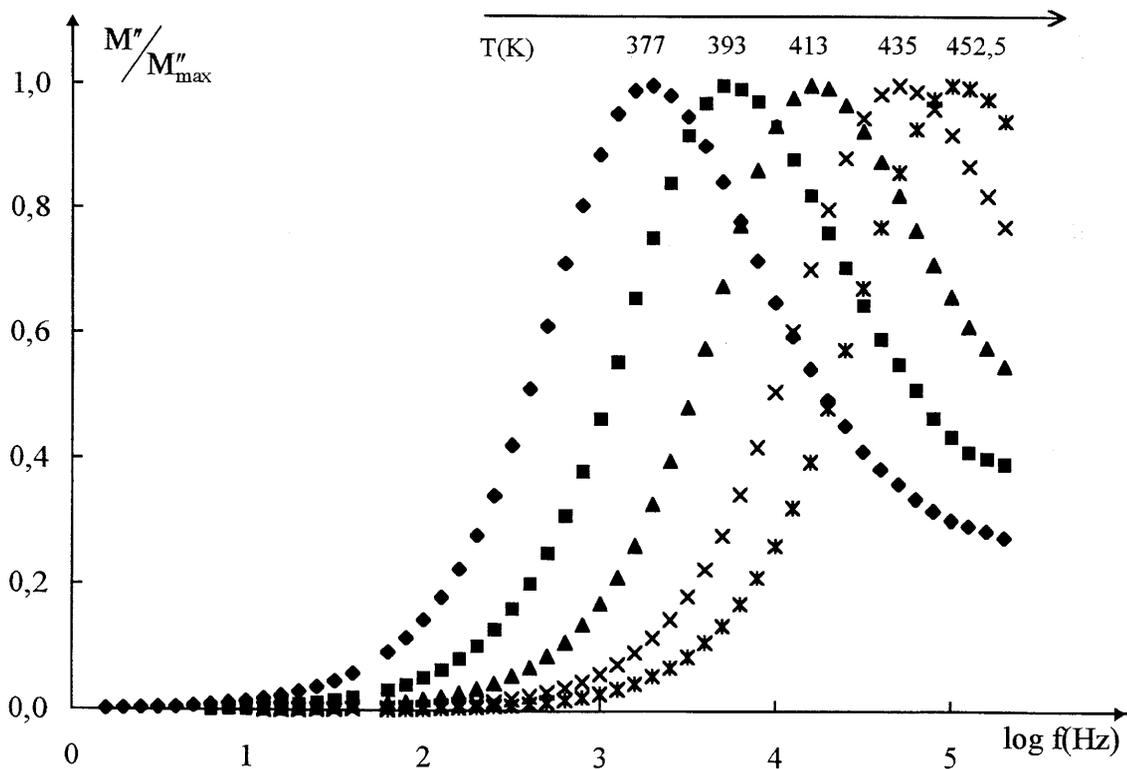


Figure 8 : Courbes de modulus normalisé à différentes températures pour le verre  $\text{ZrF}_4(0,55)\text{-AlF}_3(0,04)\text{-BaF}_2(0,315)\text{-LaF}_3(0,095)$ .

Lorsque la température augmente, les maxima des pics du modulus  $M''/M''_{\max}$  se déplacent vers les hautes fréquences (figure 8). Nous avons représenté dans la figure 9 la variation de la fréquence  $f_p$  relative à  $M''_{\max}$  en fonction de la température. Une loi de type Arrhénius est mise en évidence. Nous avons aussi reporté dans la figure 9 la variation de la conductivité avec la température qui est aussi de type Arrhénius. Les droites quasi-parallèles observées indiquent que les énergies d'activation déterminées à partir des spectres d'impédance et du modulus,  $\Delta E_{\sigma} = 0,80$  eV et  $\Delta E_f = 0,78$  eV respectivement, sont très proches. Ce résultat suggère que le transport des ions fluorure dans le verre fluoré est dû à un mécanisme de "hopping" [15].

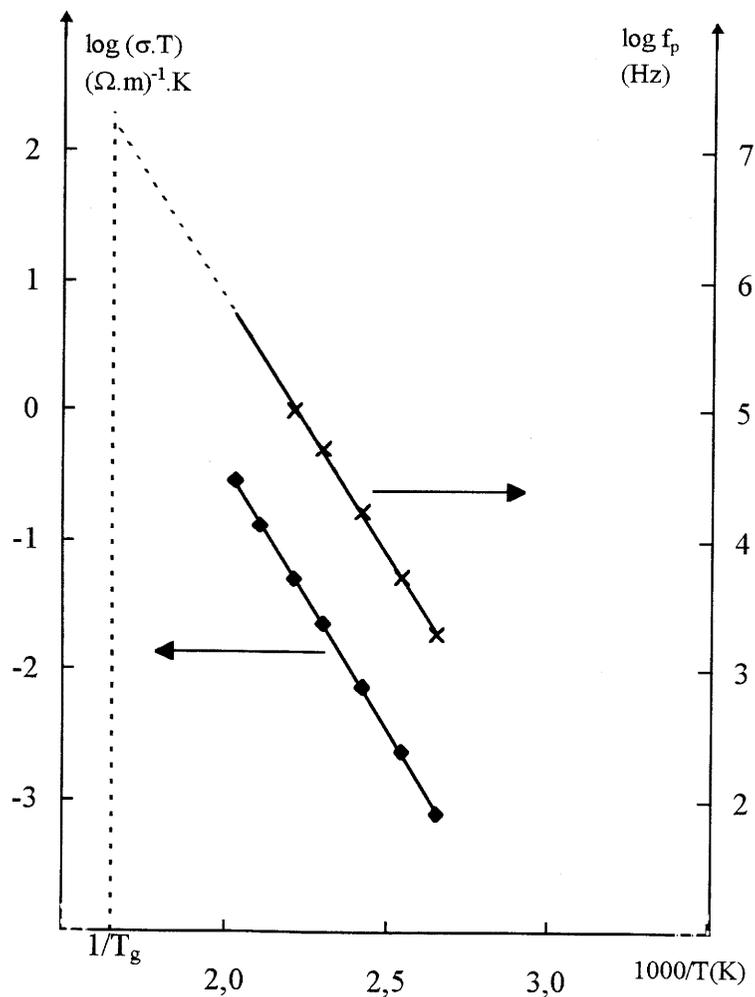


Figure 9 : Dépendances en température de  $\log(\sigma.T)$  et de la fréquence du pic  $M''$ ,  $\log(f_p)$ , pour le verre  $ZrF_4(0,55)-AlF_3(0,04)-BaF_2(0,315)-LaF_3(0,095)$ . (La droite verticale en pointillé correspond à  $T_g$ .)

Par ailleurs, la largeur à mi-hauteur des pics correspondant aux différentes températures étudiées (figure 8) reste proche de 1,70 décades, le paramètre  $\beta$  est donc indépendant de la température dans le domaine de température considéré.

La valeur du paramètre  $\beta$ , inférieure à 1, pourrait être attribuée à l'existence dans le verre d'une distribution de temps de relaxations. Une telle interprétation a été adoptée d'ailleurs pour de nombreux électrolytes solides vitreux [9, 16, 17]. En revanche, des études récentes basées sur le recouvrement des courbes  $M'$  et  $M''$  en fonction de la fréquence obtenues à différentes températures, ont montré que cette hypothèse est contestable [14, 18, 19]. Appliquant cette méthodologie à l'échantillon  $ZrF_4(0,55)\text{-AlF}_3(0,04)\text{-BaF}_2(0,315)\text{-LaF}_3(0,095)$ , les diverses courbes de  $M''/M''_{\max}$  en fonction de la fréquence, relatives à chaque température de mesure, ont été tracées en prenant comme origine commune la fréquence,  $f_p$ , relative à  $M''$ . Une courbe "mère" (figure 10) est ainsi obtenue. Même si les courbes de  $M''/M''_{\max}$  sont dissymétriques, la possibilité de les superposer sous la forme d'une seule courbe "mère" illustre le fait que tous les éléments électriques correspondant à des fréquences très différentes comportent des variations quasi-identiques en fonction de la température. En d'autres termes, le recouvrement presque parfait observé suggère que tous les éléments électriques susceptibles de modéliser le matériau et représentatifs des divers processus dynamiques pouvant intervenir à différentes fréquences comportent la même énergie d'activation. L'hypothèse d'une distribution de temps de relaxation n'est donc pas appropriée pour rendre compte du comportement non-exponentiel de la relaxation de conductivité dans le verre étudié.

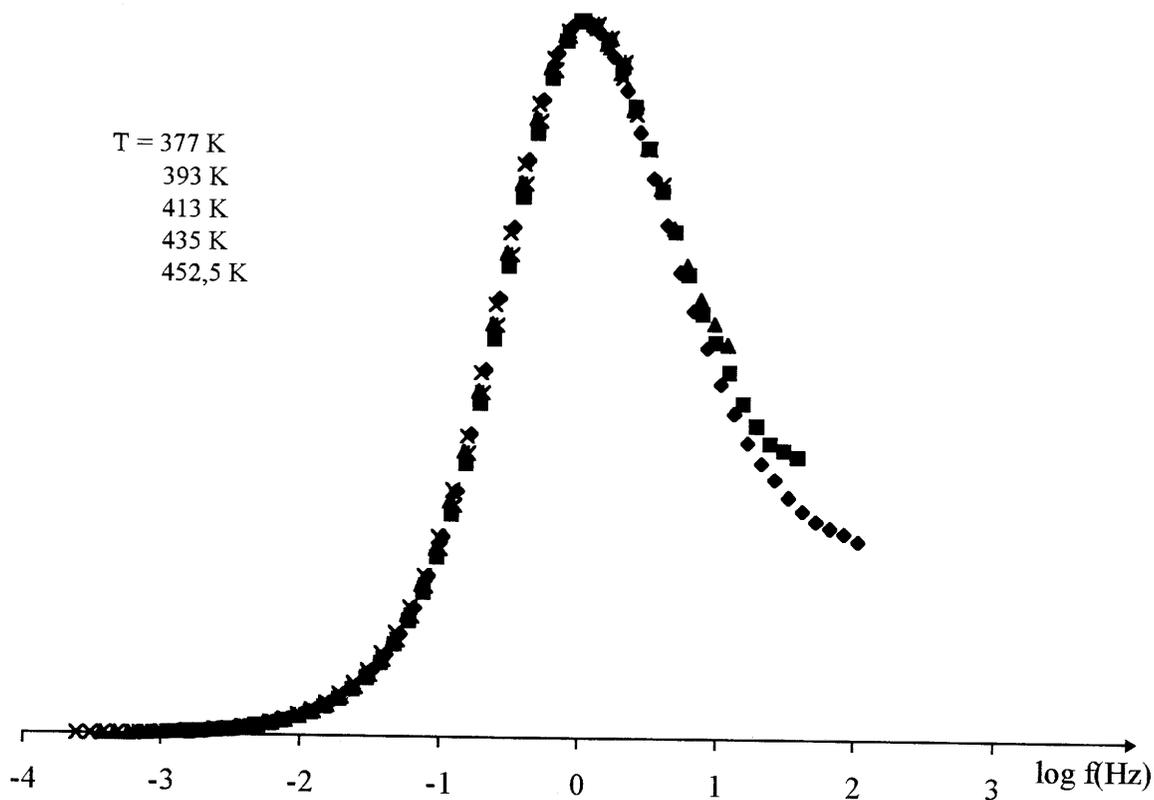


Figure 10 : Courbe "mère" du verre  $ZrF_4(0,55)-AlF_3(0,04)-BaF_2(0,315)-LaF_3(0,095)$ .

L'origine de la fonction de relaxation de Kohlraush  $\phi(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_\sigma}\right)^\beta\right)$  est selon Ngai et Martin la coopération des porteurs de charge à la relaxation de conductivité. Le concept de mouvements coopératifs d'ions dans un verre est issu de la loi universelle de Jonscher [20]. Selon ce concept, le saut d'un ion dans un verre ne peut être considéré comme un événement isolé. Lorsqu'un ion saute d'une position d'équilibre à une autre position équivalente, il entraîne un mouvement dépendant du temps d'autres ions mobiles situés dans un environnement proche. Ceci se traduit par une relaxation supplémentaire, la valeur du paramètre  $\beta$  ( $0 < \beta < 1$ ) étant d'autant plus faible que l'étendue du couplage est plus grande [21].

L'index de découplage  $R_\tau$  a été défini par Angell pour les matériaux vitreux comme le rapport des temps de relaxation structurale  $\tau_s$  et de conductivité  $\tau_\sigma$  à la température de transition vitreuse  $T_g$  :

$$R_\tau = \frac{\tau_s}{\tau_\sigma} \text{ où } \tau_\sigma = \frac{1}{2\pi f_p} \quad [22-23].$$

Ce rapport permet d'évaluer dans quelles proportions les mouvements des ions mobiles sont découplés de ceux de la matrice vitreuse proprement dite et est donc relié à la facilité des ions mobiles à migrer dans les électrolytes vitreux à  $T_g$ . L'index de découplage a été calculé pour le verre  $ZrF_4(0,55)-AlF_3(0,04)-BaF_2(0,315)-LaF_3(0,095)$  en extrapolant à  $T_g$  les courbes  $\log f_p$  en fonction de  $1000/T$  et en admettant que le temps de relaxation structurale est égal à 200 s [22-23]. La valeur obtenue pour le verre étudié ( $R_\tau = 2,1 \cdot 10^{10}$ ) est nettement inférieure à celles relatives aux verres conducteurs de l'ion  $Ag^+$  ( $\approx 10^{12}$ ) [17], matériaux dans lesquels les mouvements des cations mobiles sont extrêmement découplés de ceux de la matrice vitreuse. Il en résulte pour le verre fluoré étudié des performances électriques nettement plus faibles. Des valeurs analogues de  $R_\tau$  ont été obtenues pour des verres oxyfluorés appartenant au système  $PbF_2-MnF_2-Al(PO_3)_3$  et présentant des conductivités de l'ion fluorure similaires [24].

Les valeurs de  $\beta$  et  $R_\tau$  déterminées pour les autres verres des deux séries étudiées sont très proches de celles obtenues pour le verre  $ZrF_4(0,55)-AlF_3(0,04)-BaF_2(0,315)-LaF_3(0,095)$ . Ces matériaux ne se distinguent entre eux que par de faibles variations en conductivité et des valeurs de  $f_p$  légèrement différentes (tableau 4).

Les dépendances en composition de  $\log (f_p)_{473\text{ K}}$  et de  $\log \sigma_{473\text{ K}}$  sont analogues. Une petite augmentation de  $f_p$  est observée quand  $x$  diminue c'est-à-dire quand la concentration de  $BaF_2$  augmente. Un résultat semblable a été observé avec le remplacement de  $ThF_4$  par  $BaF_2$  dans une série de verres fluorés [25].

	$\log (f_p)_{473\text{ K}}$ $\pm 0,02 \text{ (Hz)}$	$\log \sigma_{473\text{ K}}$ $\pm 0,02 \text{ } (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$
Série contenant du Lanthane		
x = 0,00	5,60	-3,36
x = 0,07	5,43	-3,55
Série contenant de l'Yttrium		
x = 0,00	5,52	-3,39
x = 0,05	5,37	-3,55

Tableau 4 : Valeurs de  $\log (f_p)_{473\text{ K}}$  et de  $\log \sigma_{473\text{ K}}$  pour quelques verres étudiés.

### II.B.1.b. Etude des phases cristallisées.

La variation de conductivité en fonction de la température a été déterminée pour les variétés  $\alpha$  et  $\beta$  de  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$ . La transition de phase  $\alpha \leftrightarrow \beta$  se produisant à  $733 \pm 10 \text{ K}$ , les mesures ont été réalisées dans les domaines de température suivants :

- de 293 K à 673 K pour  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10} \alpha$ ,
- de 293 K à 573 K pour  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10} \beta$ .

La variation de conductivité avec la température suit une loi de type Arrhénius aussi bien pour ces phases cristallisées que pour les verres fluorés étudiés précédemment (figure 11). Le tableau 5 donne pour  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10} \alpha$  et  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10} \beta$  les valeurs de la conductivité à 473 K (extrapolée dans le cas de la phase  $\alpha$ ), l'énergie d'activation,  $\Delta E_\sigma$ , et le terme préexponentiel  $\sigma_0$ . A titre de comparaison, les caractéristiques électriques du verre  $\text{ZrF}_4(0,55)\text{-AlF}_3(0,04)\text{-BaF}_2(0,315)\text{-LaF}_3(0,095)$  ont été reportées dans ce tableau.

	$\log \sigma_{473\text{K}}$ $\pm 0,02 (\Omega.\text{m})^{-1}$	$\Delta E_{\sigma}$ $\pm 0,01 (\text{eV})$	$\log \sigma_0$ $(\Omega.\text{m})^{-1}.\text{K}$
Phases :			
BaZr <sub>2</sub> F <sub>10</sub> α	-7,34	0,79	4,34
BaZr <sub>2</sub> F <sub>10</sub> β	-5,14	0,77	6,19
Verre :			
ZrF <sub>4</sub> (0,55)-AlF <sub>3</sub> (0,04)-BaF <sub>2</sub> (0,315)-LaF <sub>3</sub> (0,095)	-3,55	0,80	7,67

Tableau 5 : Caractéristiques électriques des phases BaZr<sub>2</sub>F<sub>10</sub> α et BaZr<sub>2</sub>F<sub>10</sub> β et du verre ZrF<sub>4</sub>(0,55)-AlF<sub>3</sub>(0,04)-BaF<sub>2</sub>(0,315)-LaF<sub>3</sub>(0,095).

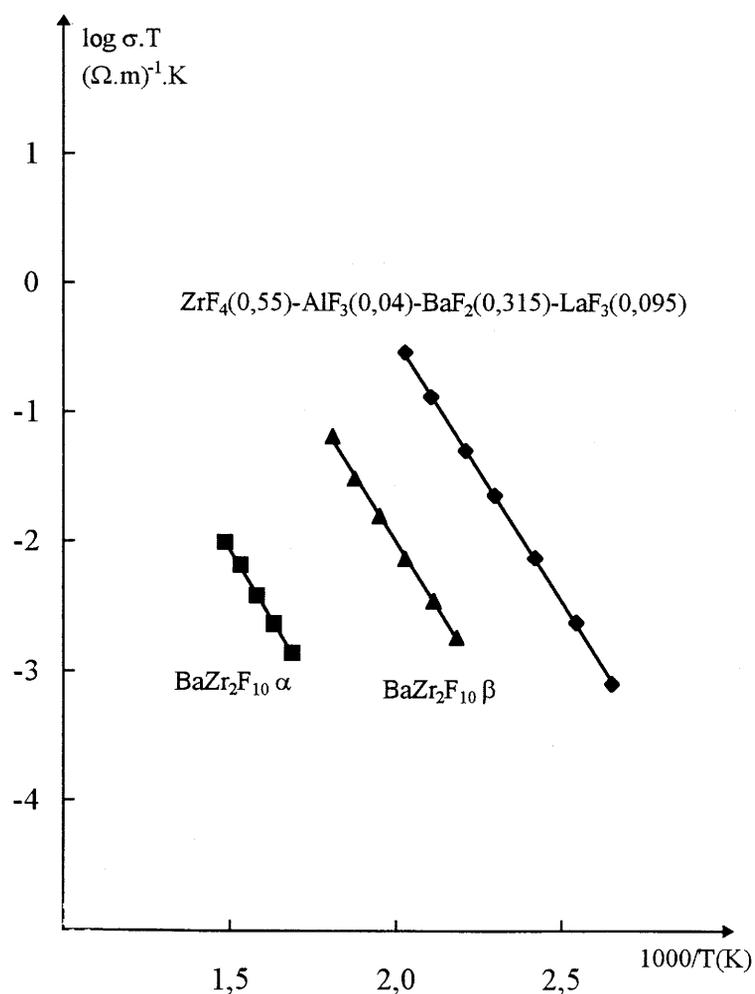


Figure 11 : Courbes  $\log (\sigma.T)$  en fonction de  $1000/T$  pour les phases BaZr<sub>2</sub>F<sub>10</sub> α et BaZr<sub>2</sub>F<sub>10</sub> β et pour le verre ZrF<sub>4</sub>(0,55)-AlF<sub>3</sub>(0,04)-BaF<sub>2</sub>(0,315)-LaF<sub>3</sub>(0,095).

La figure 11 permet de comparer les propriétés électriques du verre  $ZrF_4(0,55)-AlF_3(0,04)-BaF_2(0,315)-LaF_3(0,095)$  à celles des deux phases cristallisées. A température donnée, la conductivité augmente dans l'ordre  $\sigma_{BaZr_2F_{10}\alpha} < \sigma_{BaZr_2F_{10}\beta} < \sigma_{verre}$  et les trois matériaux sont caractérisés par des énergies d'activation très proches.

La structure de la variété de basse température,  $\alpha$ , de  $BaZr_2F_{10}$  n'a pas été déterminée. Cependant, les caractéristiques cristallographiques de  $BaZr_2F_{10}$   $\alpha$  ont pu être déterminées ; elles sont rassemblées avec celles de  $BaZr_2F_{10}$   $\beta$  dans le tableau 6 [3]. Ces paramètres indiquent un degré d'ordre plus important dans la phase  $\alpha$  que dans la phase  $\beta$ . Il en résulte une conductivité plus faible à température donnée pour la phase de basse température.

La meilleure conductivité est observée pour le verre qui est caractérisé par un plus grand désordre.

Nous montrerons (chapitre V) qu'au sein des verres fluorés à base de  $ZrF_4$  et conducteurs purement anioniques, la conductivité dépend essentiellement de la mobilité des ions  $F^-$  porteurs de charge à longue distance et que le terme entropie de migration,  $\exp\left(\frac{S_m}{k}\right)$ , a une grande influence sur la fréquence de saut des ions mobiles. La phase  $BaZr_2F_{10}$   $\beta$  et le verre comportent des pourcentages en  $BaF_2$  voisins ; ils ont des structures apparentées et sont caractérisés par des énergies d'activation très proches. Considérant que les concentrations de porteurs de charge dans ces phases sont du même ordre de grandeur, on peut écrire :

$$\frac{(\sigma_0)_{verre}}{(\sigma_0)_{BaZr_2F_{10}\beta}} \approx \frac{\left[\exp\left(\frac{S_m}{k}\right)\right]_{verre}}{\left[\exp\left(\frac{S_m}{k}\right)\right]_{BaZr_2F_{10}\beta}}$$

Le passage de la phase cristallisée  $BaZr_2F_{10}$   $\beta$  au verre entraîne une valeur environ trois fois plus grande du terme entropique  $\frac{S_m}{k}$ .

	BaZr <sub>2</sub> F <sub>10</sub> $\alpha$	BaZr <sub>2</sub> F <sub>10</sub> $\beta$
<b>Symétrie</b>	<b>Triclinique</b>	<b>Monoclinique</b>
<b>paramètres</b>		
a (Å)	13,013	6,064
b (Å)	7,794	15,383
c (Å)	17,452	9,057
$\alpha$ (°)	93,13	90
$\beta$ (°)	118,20	112,98
$\gamma$ (°)	92,10	90
<b>Z</b>	<b>8</b>	<b>4</b>

Tableau 6 : Caractéristiques cristallographiques des variétés  $\alpha$  et  $\beta$  de BaZr<sub>2</sub>F<sub>10</sub> [3].

## **II.B.2. ETUDE PAR R.M.N. DU $^{19}\text{F}$ .**

### **II.B.2.a. Etude des verres.**

Les verres étudiés par R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  correspondent aux compositions extrêmes des deux séries de verres c'est-à-dire aux compositions suivantes :

-  $\text{ZrF}_4(0,55)\text{-AlF}_3(0,04)\text{-BaF}_2(0,385)\text{-LaF}_3(0,025)$

-  $\text{ZrF}_4(0,55)\text{-AlF}_3(0,04)\text{-BaF}_2(0,315)\text{-LaF}_3(0,095)$

-  $\text{ZrF}_4(0,55)\text{-AlF}_3(0,04)\text{-BaF}_2(0,37)\text{-YF}_3(0,04)$

-  $\text{ZrF}_4(0,55)\text{-AlF}_3(0,04)\text{-BaF}_2(0,32)\text{-YF}_3(0,09)$ .

Les spectres R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  ont été réalisés pour ces quatre compositions à des températures comprises entre 123 K et 423 K.

Dans un premier temps, seul sera considéré, à titre d'exemple, le verre  $\text{ZrF}_4(0,55)\text{-AlF}_3(0,04)\text{-BaF}_2(0,315)\text{-LaF}_3(0,095)$ .

#### **II.B.2.a. $\alpha$ . Verre $\text{ZrF}_4(0,55)\text{-AlF}_3(0,04)\text{-BaF}_2(0,315)\text{-LaF}_3(0,095)$ .**

La figure 12 représente les spectres de  $\text{ZrF}_4(0,55)\text{-AlF}_3(0,04)\text{-BaF}_2(0,315)\text{-LaF}_3(0,095)$  obtenus à différentes températures.

A très basse température ( $T \leq 233$  K), le spectre se caractérise par la présence de deux pics  $p_1$  et  $p_2$  avec des déplacements chimiques respectifs de 95 ppm et -83 ppm. Quand la température augmente, un troisième pic,  $p_m$ , localisé entre  $p_1$  et  $p_2$  (déplacement chimique de 23 ppm) apparaît et grandit au détriment de  $p_1$  et  $p_2$ .

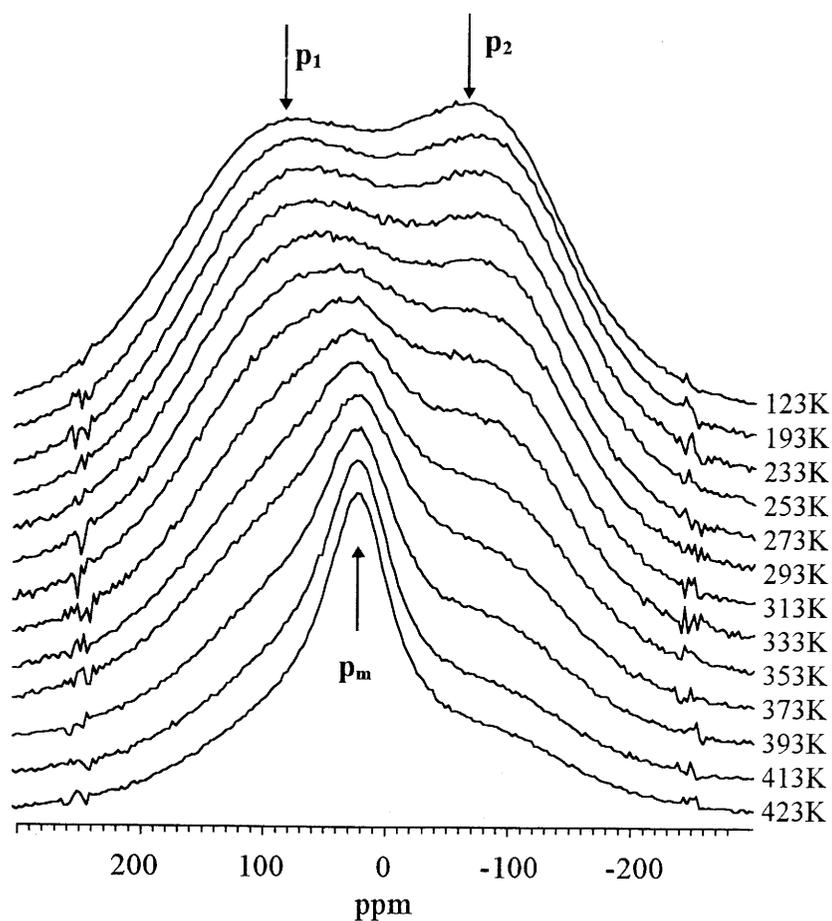


Figure 12 : Variation thermique des spectres R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  pour le verre  $\text{ZrF}_4(0,55)\text{-AlF}_3(0,04)\text{-BaF}_2(0,315)\text{-LaF}_3(0,095)$ .

Les contributions relatives des trois pics sont déterminées à toutes les températures par simulation des spectres. Le premier spectre simulé est celui réalisé à 123 K. L'opération se déroule en deux temps : la première étape consiste à simuler manuellement le spectre à l'aide de fonctions gaussiennes représentatives des pics  $p_1$  et  $p_2$  ; ceux-ci sont ensuite ajustés automatiquement par l'ordinateur en jouant sur le déplacement chimique, l'amplitude et la largeur de chaque pic. Le spectre à 423 K est simulé en tenant compte du troisième pic  $p_m$  représenté par une fonction lorentzienne. L'ajustement automatique est réalisé en conservant les valeurs de déplacement chimique des pics  $p_1$  et  $p_2$  déterminées à l'aide du spectre de basse température. Les autres spectres sont simulés en utilisant les valeurs de déplacement chimique obtenues lors des deux premières simulations.

La figure 13 donne, à titre d'exemple, les simulations des spectres à 123 et 423 K du verre étudié.

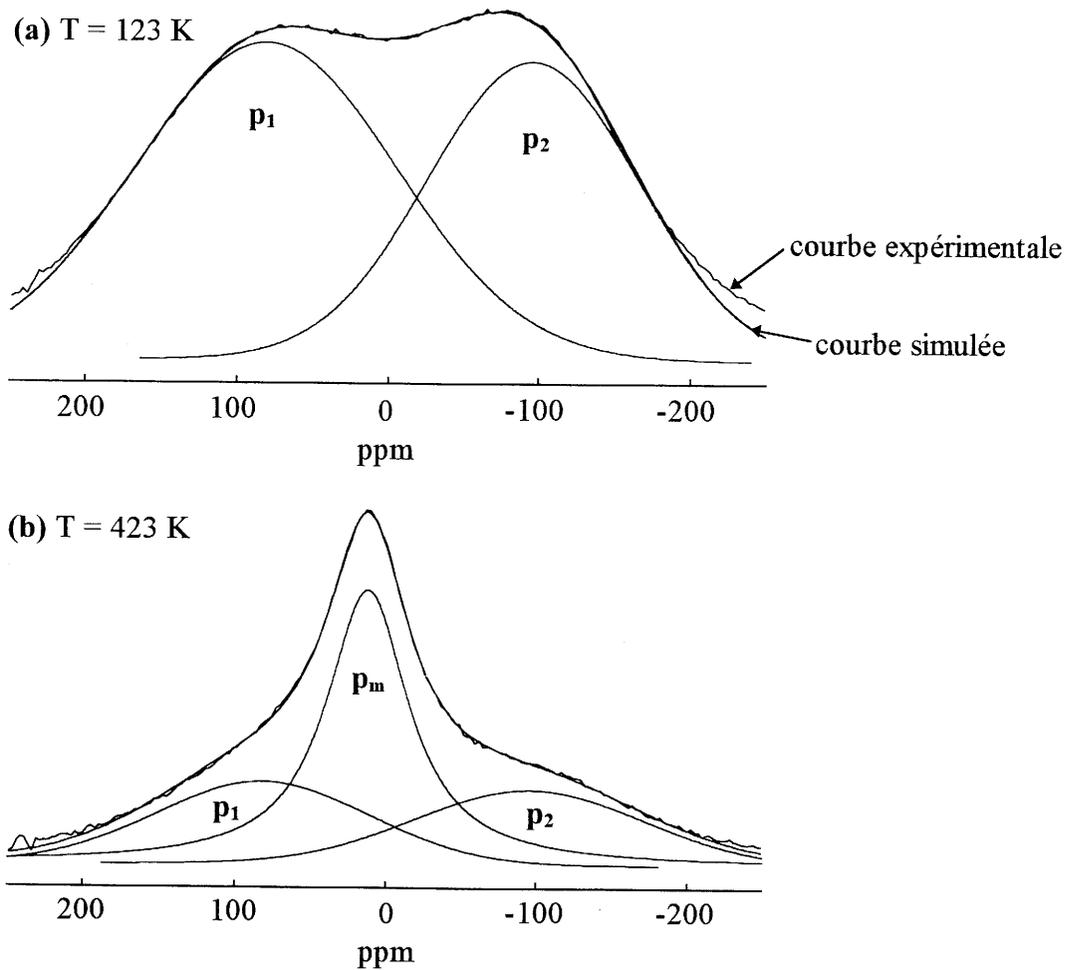


Figure 13 : Simulation des spectres R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  à 123 et 423 K pour le verre  $\text{ZrF}_4(0,55)\text{-AlF}_3(0,04)\text{-BaF}_2(0,315)\text{-LaF}_3(0,095)$ .

Le tableau 7 rassemble les données spectrales obtenues par simulation des spectres enregistrés à 123 et 423 K. La variation thermique de la largeur de raie permet l'attribution des pics  $p_1$  et  $p_2$ . En effet, il est logique d'attribuer les ions fluorure non-pontants au pic  $p_1$  puisque sa largeur diminue lorsque la température augmente ; les ions fluorure pontants sont alors représentés par le pic  $p_2$  dont la largeur ne varie pas avec la température.

Le pic  $p_m$  de forme lorentzienne représente la fraction d'ions fluorure mobiles à l'échelle de la R.M.N.. A 423 K, la proportion d'ions  $F^-$  mobiles est  $\approx 50\%$ , les pics  $p_1$  et  $p_2$  représentent des pourcentages similaires ( $\approx 25\%$ ). A cette température, les ions fluorure pontants participent autant que les ions fluorure non-pontants aux mouvements détectés par R.M.N.. La complexité des spectres et le recouvrement partiel des pics  $p_1$ ,  $p_2$  et  $p_m$  n'ont pas permis de déterminer avec précision la variation de la largeur du pic  $p_m$  en fonction de la température et donc d'en déduire la mobilité des porteurs.

En revanche, la concentration d'ions  $F^-$  mobiles à longue distance a pu être évaluée par application du formalisme d'Almond-West à des verres à base de  $ZrF_4$  conducteurs purement anioniques (chapitre V) : elle est comprise entre 3 et 5%. Par suite, les mouvements des ions  $F^-$  observés à l'échelle de la R.M.N. ne peuvent être que des mouvements à courte distance. Ceci explique également pourquoi les ions fluorure pontants participent comme les non-pontants à ces mouvements.

Température (K)	Nom	Type	Position $\pm 3$ (ppm)	Largeur $\pm 0,5$ (kHz)	Aire $\pm 3$ (%)
123	$p_1$	Gauss.	95	37,5	54
	$p_2$	Gauss.	-82	31,6	46
423	$p_1$	Gauss.	95	29,9	25
	$p_2$	Gauss.	-82	31,7	25
	$p_m$	Lorentz.	23	12,5	50

Tableau 7 : Caractéristiques spectrales (obtenues par simulation) des spectres R.M.N. à 123 et 423 K pour le verre  $ZrF_4(0,55)-AlF_3(0,04)-BaF_2(0,315)-LaF_3(0,095)$ .

*II.B.2.a.β. Comparaison des spectres R.M.N. de  $^{19}\text{F}$  des verres  
correspondant aux compositions extrêmes.*

La figure 14 illustre, deux à deux, les spectres obtenus à 423 K pour les verres :

- a -  $x = 0$  et  $x = 0,07$  de la série du lanthane,
- b -  $x = 0$  et  $x = 0,05$  de la série de l'yttrium,
- c -  $x = 0,07$  de la série du lanthane et  $x = 0,05$  de la série de l'yttrium.

On peut remarquer, d'emblée, la forme analogue des spectres. En conséquence, les propriétés de diffusion des ions  $\text{F}^-$  dans ces différents verres sont en accord avec les propriétés de conduction anionique observées.

De manière plus quantitative, le spectre du verre  $x = 0$  est plus étroit de 13% que celui du verre  $x = 0,07$  dans la série du lanthane. De même, le spectre du verre  $x = 0$  est plus étroit de 17% que celui du verre  $x = 0,05$  dans la série de l'yttrium. Enfin, le spectre du verre  $x = 0,07$  de la série du lanthane est plus étroit de 15% que celui du verre  $x = 0,05$  de la série de l'yttrium (figure 14).

Un spectre R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  plus étroit caractérise, toutes choses étant égales par ailleurs, une plus grande mobilité des ions fluorure. Le remplacement dans les verres à base de  $\text{ZrF}_4$  de  $\text{YF}_3$  par  $\text{LaF}_3$  et de  $\text{LaF}_3$  (ou  $\text{YF}_3$ ) par  $\text{BaF}_2$  augmente donc la diffusion des ions  $\text{F}^-$ . La présence dans ces fluorures de cations de polarisabilité plus élevée et de taille plus grande entraîne ainsi de meilleures propriétés de transport (tableau 8).

Les conclusions tirées de l'étude des spectres R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  sont en accord avec les propriétés de conduction ionique de ces verres : à une température donnée, la conductivité ionique la plus élevée est observée dans le verre contenant le pourcentage en  $\text{BaF}_2$  le plus important.

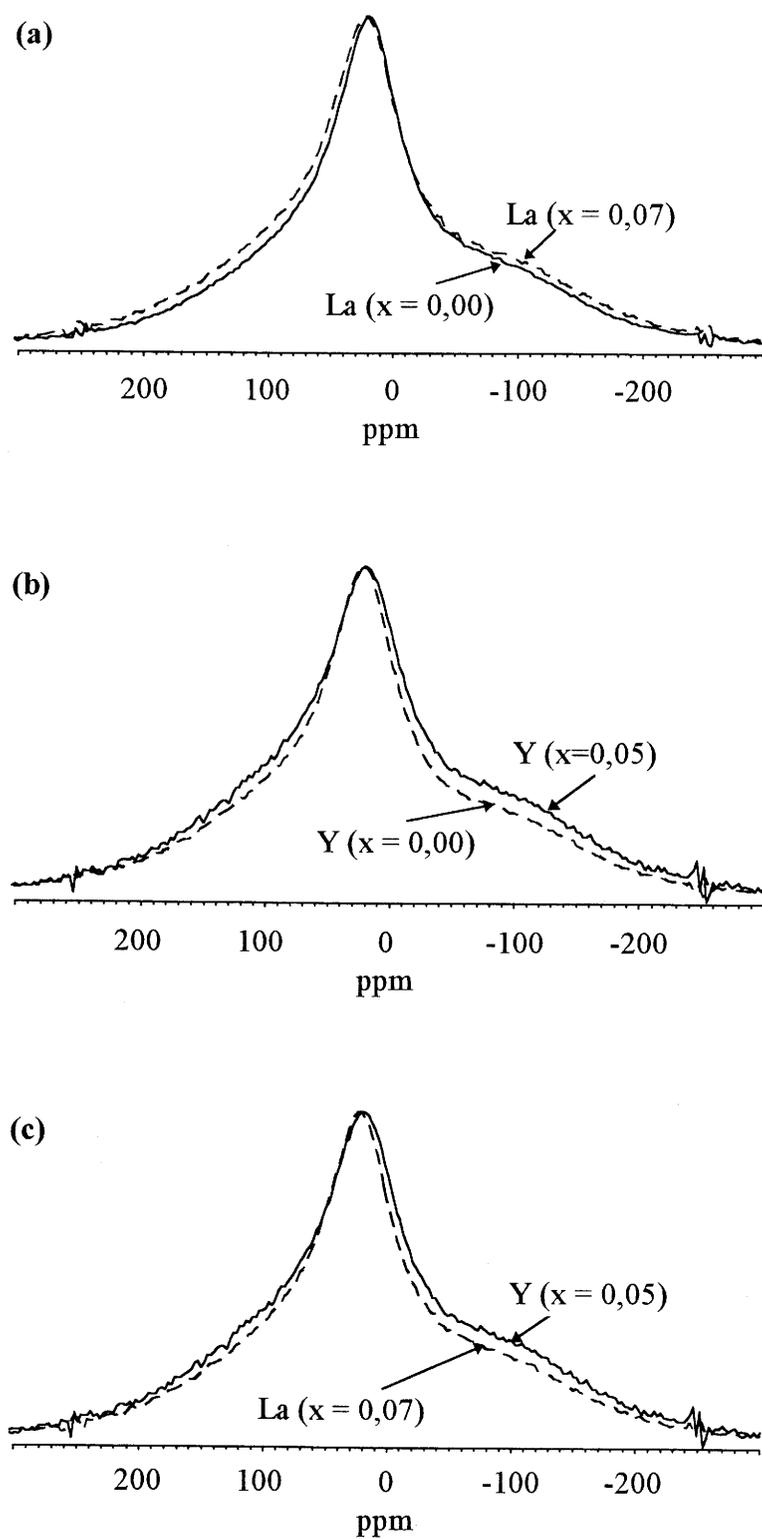


Figure 14 : Spectres R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  à 423 K pour les verres correspondant à :  
 (a)  $x = 0$  et  $x = 0,07$  de la série du lanthane,  
 (b)  $x = 0$  et  $x = 0,05$  de la série de l'yttrium,  
 (c)  $x = 0,07$  de la série du lanthane et  $x = 0,05$  de la série de l'yttrium.

Cation	Polarisabilité (Å) <sup>3</sup> [26]	Taille (Å) [27]
Ba <sup>2+</sup>	2,4	1,56 (n.c. : 8) 1,66 (n.c. : 10)
Y <sup>3+</sup>	1,5	1,16 (n.c. : 8) 1,21 (n.c. : 9)
La <sup>3+</sup>	2,2	1,30 (n.c. : 8) 1,36 (n.c. : 9)

Tableau 8 : Polarisabilité et taille des cations Ba<sup>2+</sup>, Y<sup>3+</sup> et La<sup>3+</sup>.

### II.B.2.b. Etude des phases cristallisées.

Les spectres R.M.N. du <sup>19</sup>F pour les phases BaZr<sub>2</sub>F<sub>10</sub> α et BaZr<sub>2</sub>F<sub>10</sub> β ont été réalisés à 123, 293 et 403 K (figure 15). Les spectres obtenus sont complexes et aucune simulation n'a pu être réalisée quelle que soit la température. Comme nous l'avons vu, un tel résultat peut s'expliquer dans le cas de la phase haute température qui est caractérisée par l'existence de 6 sites différents pour les ions F<sup>-</sup> [3].

A température croissante, un rétrécissement significatif des spectres R.M.N. est observé pour les deux phases cristallines. Cette modification apparaît à température plus basse pour la phase β que pour la phase α. Ce résultat est en accord avec les meilleures propriétés électriques de la phase β déterminées par spectroscopie d'impédance

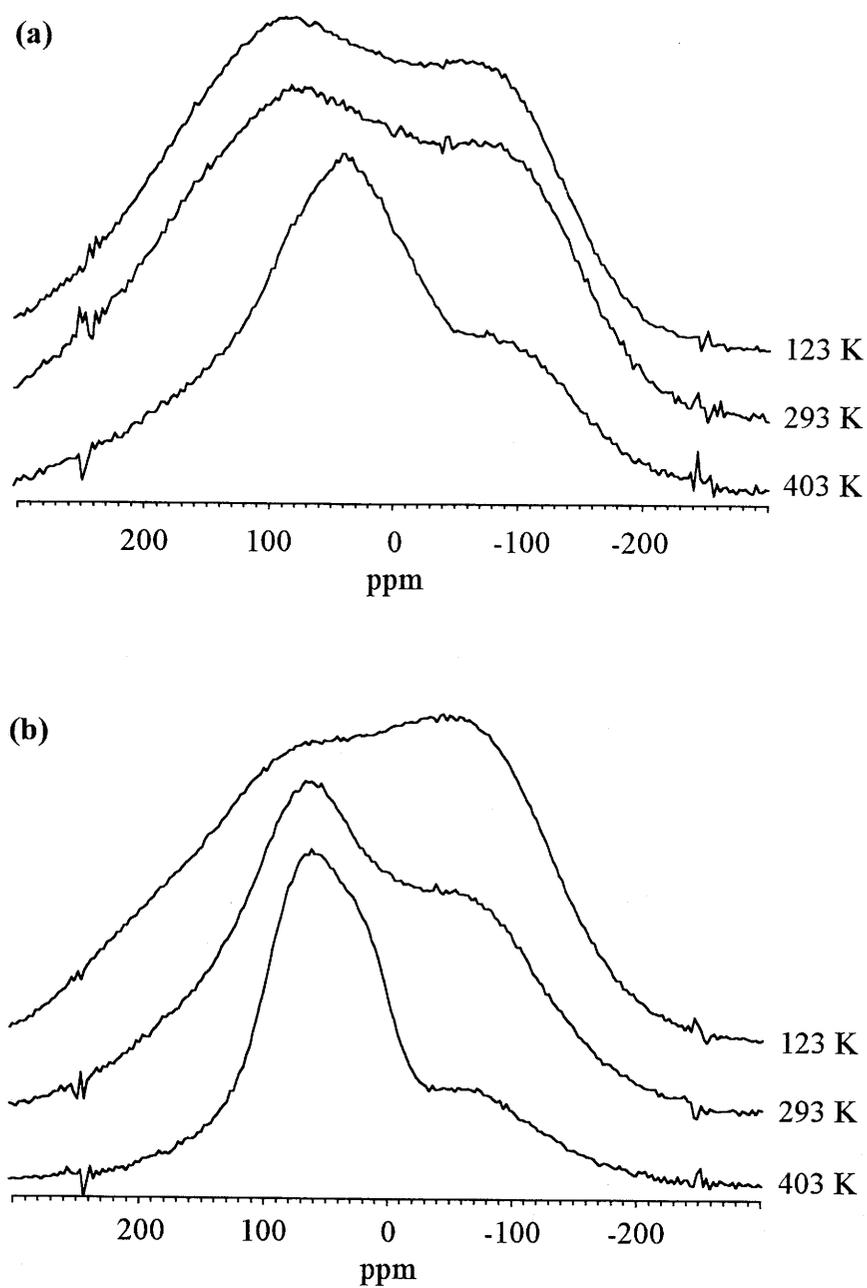


Figure 15 : Spectres R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  à diverses températures pour les phases  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$   $\alpha$  (a) et  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$   $\beta$  (b).

## II.C. CONCLUSIONS.

La grande analogie entre les spectres R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  à basse température caractéristiques des verres étudiés et de la phase  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$   $\beta$  confirme la validité du modèle structural proposé pour le verre  $\text{BaF}_2 : 2 \text{ZrF}_4$  (module bipolyédrique  $\text{Zr}_2\text{F}_{13}$ ) et basé sur la structure de  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$   $\beta$ . L'existence à basse température de deux sous-réseaux d'ions  $\text{F}^-$  attribués aux ions fluorure pontants et non-pontants a clairement été mise en évidence. Le rapport ions fluorure pontants / ions fluorure non-pontants déduit du rapport des surfaces simulées est très proche de celui calculé pour le bipolyèdre  $\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  (50:50).

Quelle que soit la composition vitreuse envisagée, les variations de la conductivité et du temps de relaxation en fonction de la température suivent une même loi de type Arrhénius. Les énergies d'activation sont pratiquement indépendantes du taux de substitution de  $\text{BaF}_2$  par  $\text{YF}_3$  et  $\text{LaF}_3$ . Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance ont été interprétés suivant un mécanisme de conduction ionique par "hopping" des ions  $\text{F}^-$ .

La comparaison de spectres R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  à 423 K pour les différents verres étudiés a montré une plus grande diffusion des ions  $\text{F}^-$  mobiles à l'échelle de la R.M.N. lorsque le taux de  $\text{BaF}_2$  augmente. Ce résultat corrobore les données de conductivité ionique.

- 
- [1] C. C. Phifer, C. A. Angell, J. P. Laval et J. Lucas, *J. Non-Cryst. Solids*, 94 (1987) 315.
- [2] R. Coupé, D. Louër, J. Lucas et A. J. Léonard,  
J. American Ceram. Society, Vol. 66 n° 7 (1983) 523.
- [3] J. P. Laval, B. Frit et J. Lucas, *J. Solid State Chem.*, 72 (1988) 181.
- [4] W. C. Wang, Y. Chen et T. D. Hu, *Phys. Stat. Sol.*, (a) 136 (1993) 301.
- [5] J. M. Bobe, J. Sénégas et J. M. Réau, *J. Non-Cryst. Solids*, 162 (1993) 169.
- [6] J. Sénégas, J. M. Bobe et J. M. Réau, *Solid State Com.*, Vol. 89 12 (1994) 983.
- [7] D. Leroy, J. Lucas, M. Poulain et D. Ravaine, *Mat. Res. Bull.*, 13 (1978) 1125.
- [8] J. Sénégas, J. M. Réau, H Aomi, P. Hagenmuller et M. Poulain,  
J. Non-Cryst. Solids, 85 (1986) 315.
- [9] B. V. R. Chowdari et K. Radhakrishnan, *J. Non-Cryst. Solids*, 108 (1989) 323.
- [10] B. V. R. Chowdari et K. Radhakrishnan, *J. Non-Cryst. Solids*, 110 (1989) 101.
- [11] B. V. R. Chowdari et S. K. Akhter, *J. Non-Cryst. Solids*, 116 (1990) 16.
- [12] F. S. Howell, R. A. Bose, P. B. Macedo et C. T. Moynihan,  
J. Phys. Chem., 78 (1974) 639.
- [13] H. K. Patel et S. W. Martin, *Solid State Ionics*, 53-56 (1992) 1148.
- [14] S. W. Martin et C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, 83 (1986) 185.
- [15] B. V. R. Chowdari et R. Gopalakrishnan, *Solid State Ionics*, 23 (1987) 225.
- [16] I. M. Hodge, M. D. Ingram et A. R. West, *J. Electrical Chem.*, 74 (1976) 125.
- [17] J. Kawamura et M. Shimoji, *Mat. Chem. Phys.*, 23 (1989) 99.
- [18] S. W. Martin, *Appl. Phys.*, A49 (1989) 239.
- [19] H. K. Patel et S. W. Martin, *Phys. Rev.*, B45 (1992) 10292.
- [20] A K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solid* (1983).

- [21] H. Jain, *J. Non-Cryst. Solids*, 131-133 (1991) 961.
- [22] C. A. Angell, *Solid State Ionics*, 9-10 (1986) 3.
- [23] C. A. Angell, *Solid State Ionics*, 18-19 (1986) 72.
- [24] A. R. Kulkarni et C. A. Angell, *Mater. Res. Bull.*, 21 (1986) 1115.
- [25] C. Mai, M. Poulain, A. M. Asseiro et G. P. Johari, *J. Non-Cryst. Solids*, 113 (1989) 94.
- [26] C. K. Jorgensen, *Top. Curr. Chem.*, 56 (1975) 38.
- [27] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32 (1976) 751.

## **Chapitre III**

**Etude des propriétés électriques et de diffusion  
de verres fluorés contenant des ions Na<sup>+</sup>**

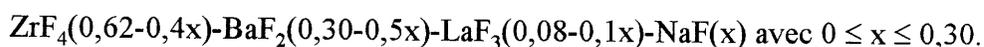
De larges taux de fluorures alcalins, tels que NaF et LiF, peuvent être introduits dans les verres à base de  $ZrF_4$  [1]. Ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence de quantités croissantes du fluorure NaF sur les propriétés électriques des verres fluorés. Trois séries de verres sont étudiées : les deux premières contiennent le modificateur  $BaF_2$  qui, comme nous l'avons vu précédemment, joue un rôle important dans la mobilité de l'ion  $F^-$ , tandis que la dernière n'en contient pas. Nous appellerons ces trois séries de verres respectivement séries 1, 2 et 3.

### **III.A. VERRES CONTENANT DU $BaF_2$ .**

#### ***III.A.1. MESURES ELECTRIQUES.***

##### **III.A.1.a. Série 1.**

La première série présente la formulation suivante :



La variation de la conductivité en fonction de la température est montrée dans la figure 1 pour les compositions correspondant à  $x = 0 - 0,05 - 0,10 - 0,15 - 0,20 - 0,25$  et  $0,30$ . Dans tous les cas, le comportement électrique est de type Arrhénius et les paramètres électriques des verres étudiés sont rassemblés dans le tableau 1.

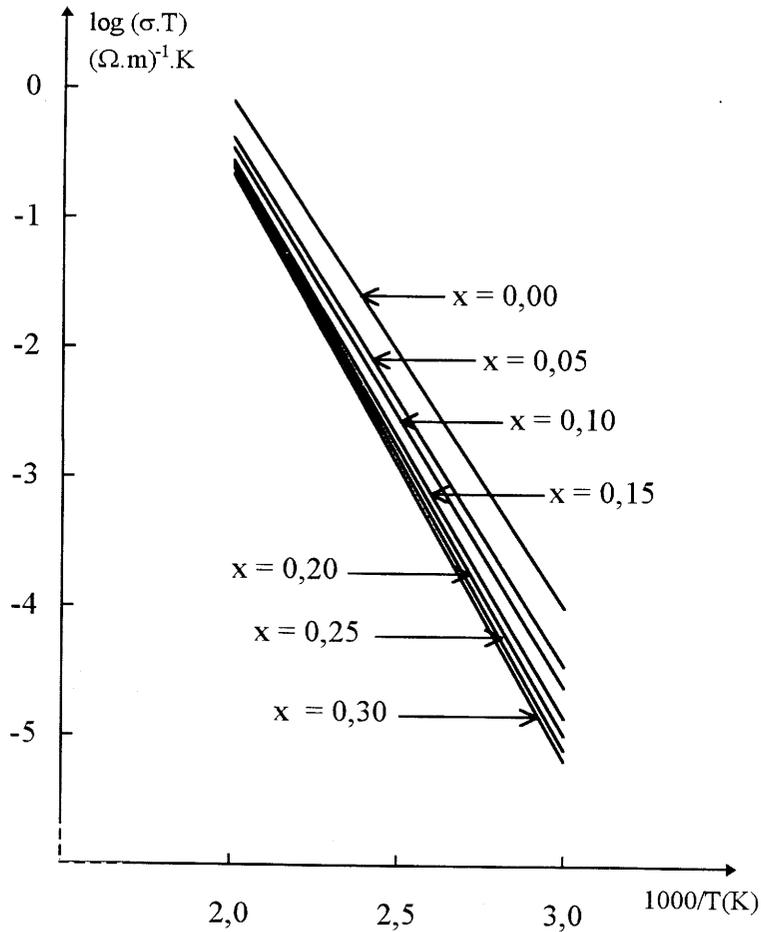


Figure 1 : Variation de la conductivité en fonction de la température pour les verres de compositions :  
 $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-NaF(x)$  avec  $0 \leq x \leq 0,30$ .

Composition (% mol.)				$x_{BaF_2} / x_{NaF}$	$\log \sigma_{473 K}$ $\pm 0,02$ $(\Omega.m)^{-1}$	$\Delta E_\sigma$ $\pm 0,02$ (eV)	$\log \sigma_0$ $(\Omega.m)^{-1}.K$	$\log f_p(473 K)$ $\pm 0,02$ (Hz)	$\Delta E_f$ $\pm 0,02$ (eV)
ZrF <sub>4</sub>	BaF <sub>2</sub>	LaF <sub>3</sub>	NaF						
62	30	8	0	$\infty$	-3,23	0,77	7,69	5,49	0,74
60	27,5	7,5	5	5,5	-3,53	0,81	7,75	5,22	0,78
58	25	7	10	2,5	-3,60	0,82	7,84	5,14	0,78
56	22,5	6,5	15	1,5	-3,73	0,85	8,03	5,05	0,83
54	20	6	20	1,0	-3,77	0,87	8,22	5,01	0,84
52	17,5	5,5	25	0,7	-3,81	0,89	8,35	5,01	0,85
50	15	5	30	0,5	-3,86	0,90	8,39	4,91	0,85

Tableau 1 : Propriétés électriques des verres de compositions :  
 $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-NaF(x)$  avec  $0 \leq x \leq 0,30$ .

La variation des propriétés électriques en fonction du taux de NaF met en évidence une diminution de la conductivité et une augmentation de l'énergie d'activation lorsque  $x_{\text{NaF}}$  augmente (figure 2).

L'analyse des propriétés électriques à l'aide du formalisme du modulus complexe montre que la conductivité ionique dans ces verres est due à un mécanisme de "hopping". En effet, la fréquence du pic de modulus suit également une loi de type Arrhénius et l'énergie d'activation correspondante est voisine de l'énergie d'activation de conductivité (figure 3).

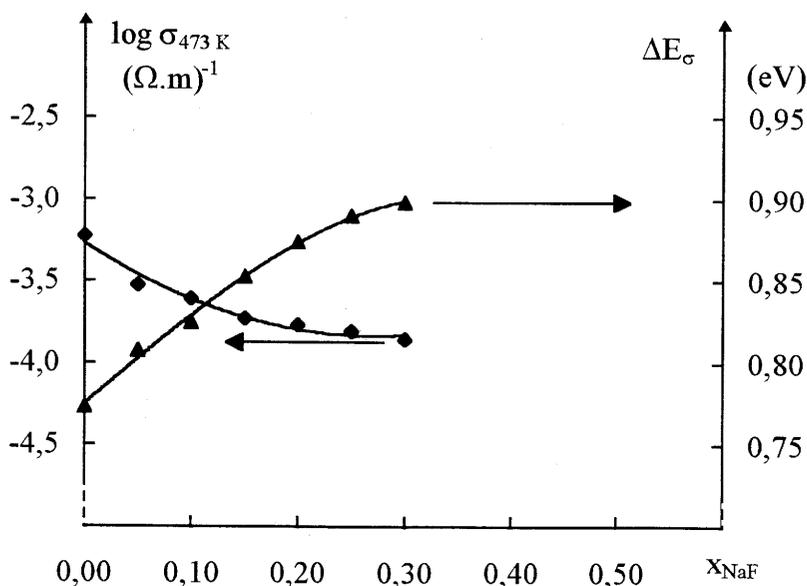


Figure 2 : Variation de la conductivité à 473 K et de l'énergie d'activation en fonction du taux de NaF pour les verres de compositions :  $\text{ZrF}_4(0,62-0,4x)-\text{BaF}_2(0,30-0,5x)-\text{LaF}_3(0,08-0,1x)-\text{NaF}(x)$  avec  $0 \leq x \leq 0,30$  (Série 1).

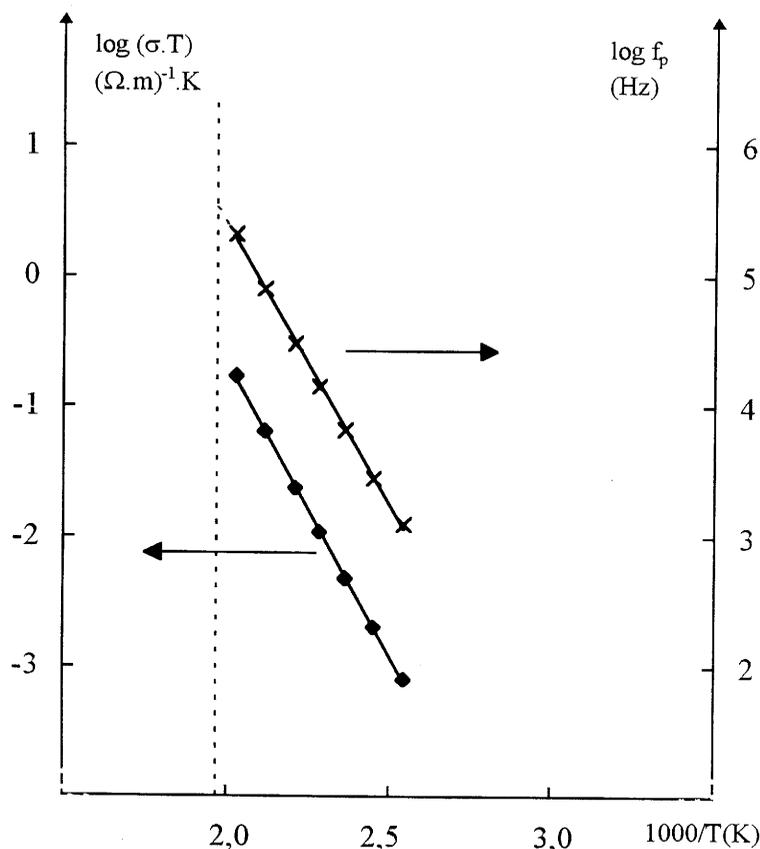


Figure 3 : Dépendances en température de  $\log(\sigma.T)$  et de la fréquence du pic  $M''$ ,  $\log f_p$ , pour le verre  $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,15)-LaF_3(0,05)-NaF(0,30)$  (série 1). (La droite verticale en pointillé correspond à  $T_g$ .)

Le tableau 2 rassemble les valeurs du paramètre  $\beta$ , de l'index de découplage,  $\log R_\tau$ , déterminés dans le cadre du formalisme du modulus complexe et également de la température de transition vitreuse  $T_g$  des différents verres étudiés. L'augmentation du paramètre  $\beta$  avec  $x_{NaF}$  croissant est très faible. Sa valeur ( $0,74 \leq \beta \leq 0,77$ ), bien qu'elle soit inférieure à 1, ne traduit pas cependant un couplage très important entre porteurs de charge [2]. En revanche  $R_\tau$  diminue régulièrement lorsque  $x_{NaF}$  augmente, résultat en accord avec la diminution de conductivité.

Par ailleurs, l'introduction de NaF dans cette série de verres entraîne une diminution de  $T_g$  : cette propriété physique ne peut être corrélée aux propriétés électriques. En effet, on observe généralement une augmentation de conductivité lorsque  $T_g$  diminue au sein des verres conducteurs ioniques [3].

Composition (% mol.)				$\beta$	$\log R_\tau$	Tg (K)
ZrF <sub>4</sub>	BaF <sub>2</sub>	LaF <sub>3</sub>	NaF			
62	30	8	0	0,74	10,0	580
60	27,5	7,5	5	0,75	9,7	565
58	25	7	10	0,76	9,4	553
56	22,5	6,5	15	0,76	9,3	541
54	20	6	20	0,77	9,1	530
52	17,5	5,5	25	0,75	9,0	522
50	15	5	30	0,77	8,6	508

Tableau 2 : Valeurs de  $\beta$ ,  $\log R_\tau$  et Tg pour les verres de compositions :  
 $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-NaF(x)$  avec  $0 \leq x \leq 0,30$   
(Série 1).

### III.A.1.b. Série 2.

Le taux maximum de NaF dans les verres de la série 1 est relativement faible ( $x_{NaF} \leq 0,30$ ). Nous avons donc envisagé une autre série de verres, appelée série 2, qui comporte des pourcentages en NaF plus élevés. Les verres de cette série 2 ont la formulation suivante :



avec des pourcentages en NaF tels que :  $0,10 \leq x_{NaF} \leq 0,40$ .

La variation de la conductivité en fonction de la température est représentée dans la figure 4 pour les compositions correspondant à  $x_{NaF} = 0,10 - 0,15 - 0,20 - 0,25 - 0,30 - 0,35$  et  $0,40$ . Dans tous les cas,  $\sigma.T$  suit une loi de type Arrhénius. Les paramètres électriques sont rassemblés dans le tableau 3.

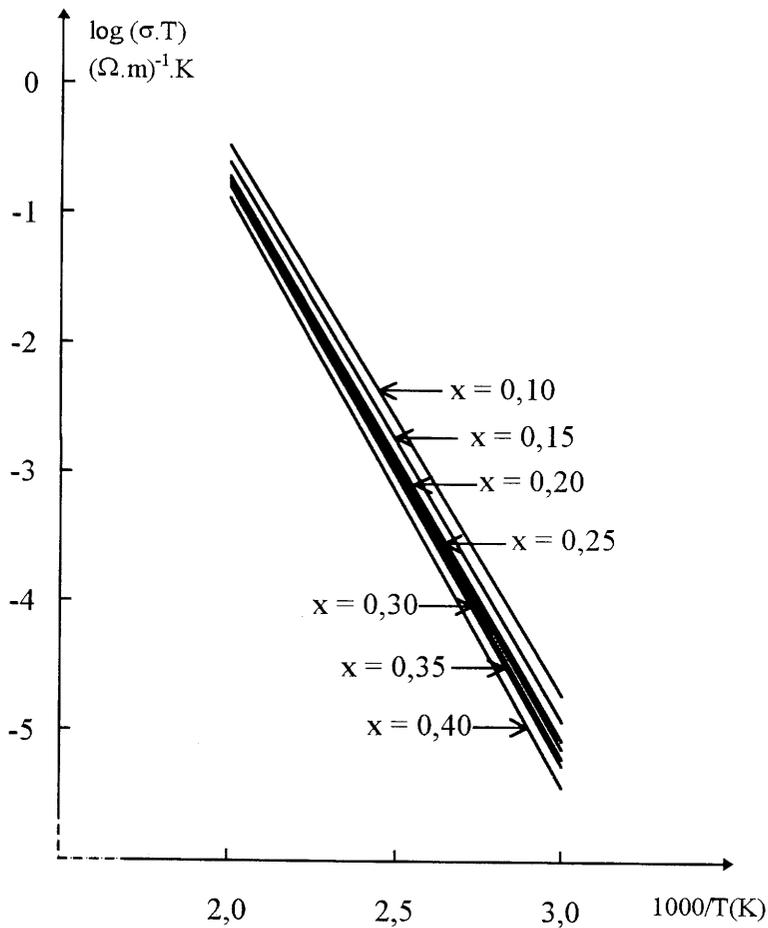


Figure 4 : Variation de la conductivité en fonction de la température pour les verres de compositions :  
 $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$  avec  $0,10 \leq x \leq 0,40$  (série 2).

Composition (% mol.)					$x_{BaF_2} / x_{NaF}$	$\log \sigma_{473 K}$ $\pm 0,02$ $(\Omega.m)^{-1}$	$\Delta E_\sigma$ $\pm 0,02$ (eV)	$\log \sigma_0$ $(\Omega.m)^{-1}.K$	$\log f_p(473 K)$ $\pm 0,02$ (Hz)	$\Delta E_f$ $\pm 0,02$ (eV)
ZrF <sub>4</sub>	BaF <sub>2</sub>	YF <sub>3</sub>	AlF <sub>3</sub>	NaF						
50	35	2	3	10	3,5	-3,64	0,84	8,00	5,13	0,79
50	30	2	3	15	2	-3,78	0,86	8,00	4,93	0,85
50	25	2	3	20	1,25	-3,89	0,86	7,99	-	-
50	20	2	3	25	0,80	-3,92	0,87	8,04	4,94	0,82
50	15	2	3	30	0,50	-3,95	0,88	8,11	-	-
50	10	2	3	35	0,286	-3,98	0,89	8,15	4,75	0,86
50	5	2	3	40	0,125	-4,08	0,90	8,21	-	-

Tableau 3 : Propriétés électriques des verres de compositions :  
 $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$  avec  $0,10 \leq x \leq 0,40$ .

La variation de  $\log \sigma_{473\text{ K}}$  en fonction du taux de NaF est analogue à celle observée pour les verres de la série 1 (figure 5). Pour ces deux séries, la conductivité diminue régulièrement tandis que l'énergie d'activation augmente avec  $x_{\text{NaF}}$  croissant. Ce phénomène pourrait résulter soit d'une diminution progressive du nombre d'ions  $\text{F}^-$  mobiles due au piégeage graduel de ces anions par les ions alcalins, soit d'une diminution de leur mobilité ou encore d'une combinaison des deux à la fois.

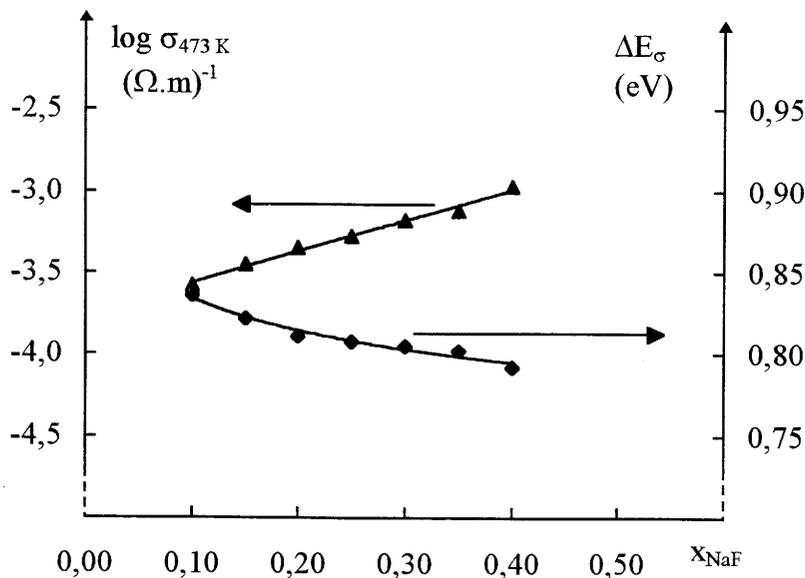


Figure 5 : Variation de la conductivité et de l'énergie d'activation en fonction du taux de NaF pour les verres de compositions :  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,45\text{-}x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,03)$  avec  $0,10 \leq x \leq 0,40$  (série 2).

L'analyse des propriétés électriques à l'aide du formalisme du module complexe a été réalisée pour les verres correspondant à  $x_{\text{NaF}} = 0,10 - 0,15 - 0,25 - 0,35$ . Elle montre que la conductivité ionique dans ces verres est due à un mécanisme de "hopping". En effet, la fréquence du pic de module suit aussi une loi de type Arrhénius avec une énergie d'activation voisine de celle de conductivité (tableau 3).

Les valeurs du paramètre  $\beta$  et de l'index de découplage  $R_\tau$ , déterminées à l'aide de ce même formalisme, ont été rassemblées dans le tableau 4 avec celles de la température de transition vitreuse.

Comme dans la série 1 de verres étudiés précédemment,  $R_\tau$  diminue régulièrement quand le taux de NaF augmente. Le couplage des mouvements des ions mobiles avec ceux de la matrice vitreuse devient donc de plus en plus important et entraîne une chute de la conductivité.

Les valeurs du paramètre  $\beta$  calculées pour les verres de la série 2 correspondant à  $x_{\text{NaF}} \leq 0,25$  sont proches de celles des verres de la série 1 et ne varient que très peu avec  $x_{\text{NaF}}$  croissant : un maximum très aplati pour  $x_{\text{NaF}} \approx 0,18$  peut être mis en évidence (figure 6). En revanche, des valeurs plus faibles de  $\beta$  sont observées pour les verres comportant des taux de NaF plus importants et par voie de conséquence des taux de  $\text{BaF}_2$  de plus en plus faibles. Comme dans les verres de la série 1, la diminution de  $T_g$  observée avec  $x_{\text{NaF}}$  croissant au sein de la série 2 ne peut être corrélée à la variation des propriétés électriques.

Composition (% mol.)					$\beta$	$\log R_\tau$	Tg (K)
ZrF <sub>4</sub>	BaF <sub>2</sub>	YF <sub>3</sub>	AlF <sub>3</sub>	NaF			
50	35	2	3	10	0,73	9,5	556
50	30	2	3	15	0,77	9,2	546
50	25	2	3	20	-	-	541
50	20	2	3	25	0,75	8,8	520
50	15	2	3	30	-	-	518
50	10	2	3	35	0,62	8,5	509
50	5	2	3	40	-	-	496

Tableau 4 : Valeurs de  $\beta$ ,  $\log R_\tau$  et Tg pour les verres de compositions :  
 $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$  avec  $0,10 \leq x \leq 0,40$   
(série 2).

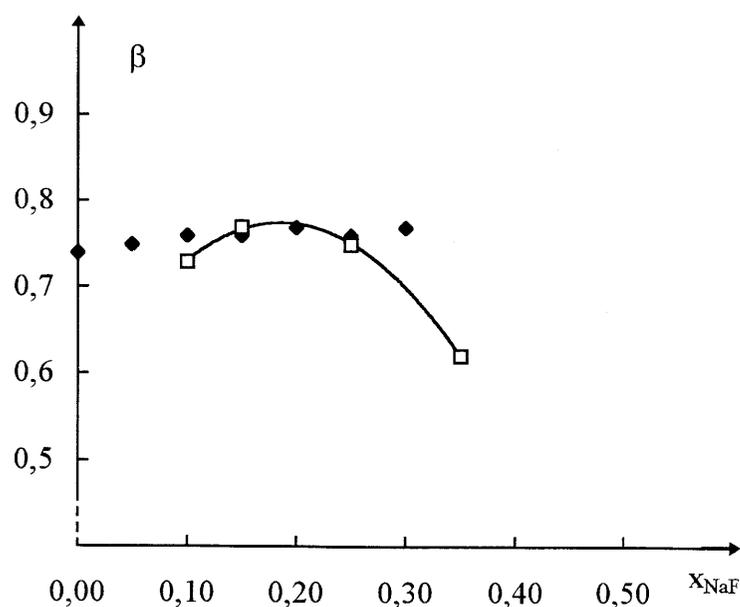


Figure 6 : Variation du paramètre  $\beta$  en fonction du taux de NaF pour les verres de compositions :  
-  $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-NaF(x)$  avec  $0 \leq x \leq 0,30$   
(Série 1) (◆).  
-  $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$  avec  $0,10 \leq x \leq 0,40$   
(série 2) (□).

La figure 7 permet de comparer les propriétés électriques des verres des séries 1 et 2 : les variations de  $\log \sigma_{473K}$  et de  $\Delta E_{\sigma}$  en fonction de  $x_{NaF}$  mettent en évidence une très grande analogie entre ces deux séries.

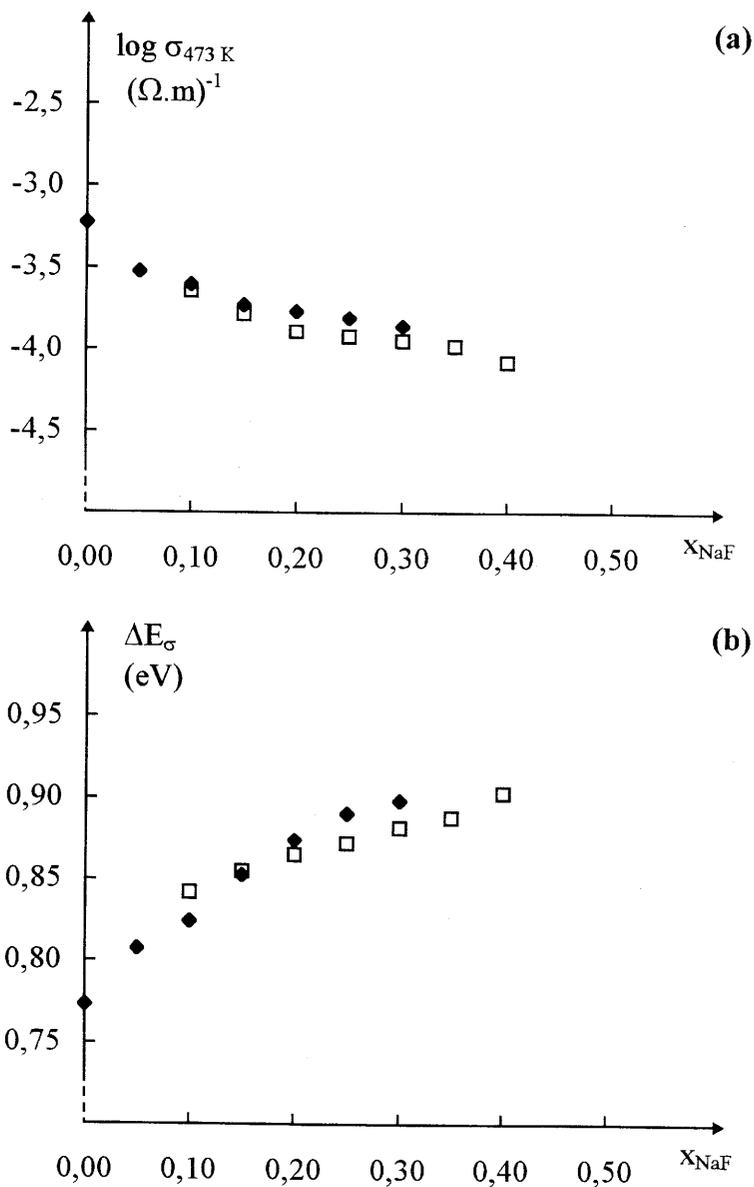


Figure 7 : Variation de la conductivité (a) et de l'énergie d'activation (b) en fonction du taux de NaF pour les verres de compositions :  
 -  $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-NaF(x)$  avec  $0 \leq x \leq 0,30$  (Série 1) ( $\blacklozenge$ ).  
 -  $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$  avec  $0,10 \leq x \leq 0,40$  (série 2) ( $\square$ ).

Les ions  $F^-$  et les ions  $Na^+$  peuvent, a priori, être mobiles dans ces deux séries de verres fluorés contenant NaF. Une étude par R.M.N. des deux noyaux ( $^{19}F$  et  $^{23}Na$ ) a été entreprise afin de déterminer la nature des ions mobiles et leurs propriétés de diffusion dans ces verres.

### ***III.A.2. ETUDE PAR R.M.N. DU $^{19}F$ .***

#### **III.A.2.a. Série 1.**

Les spectres ont été réalisés pour les verres correspondant à  $x_{NaF} = 0 - 0,05 - 0,15 - 0,20$  et  $0,30$ . La figure 8 représente les spectres enregistrés à 123 et 403 K.

Les spectres de basse température peuvent être simulés, comme pour les verres sans fluorure alcalin, par deux pics  $p_1$  et  $p_2$  représentés par des fonctions gaussiennes. Les ions  $F^-$  sont donc fixes à cette température (123 K).

Quand la température augmente, un troisième pic  $p_m$  représenté par une fonction lorentzienne et donc représentatif des anions mobiles apparaît et grandit au détriment des deux autres.

Le tableau 5 rassemble les caractéristiques spectrales obtenues par simulation des spectres à 123 et 403 K des cinq verres étudiés.

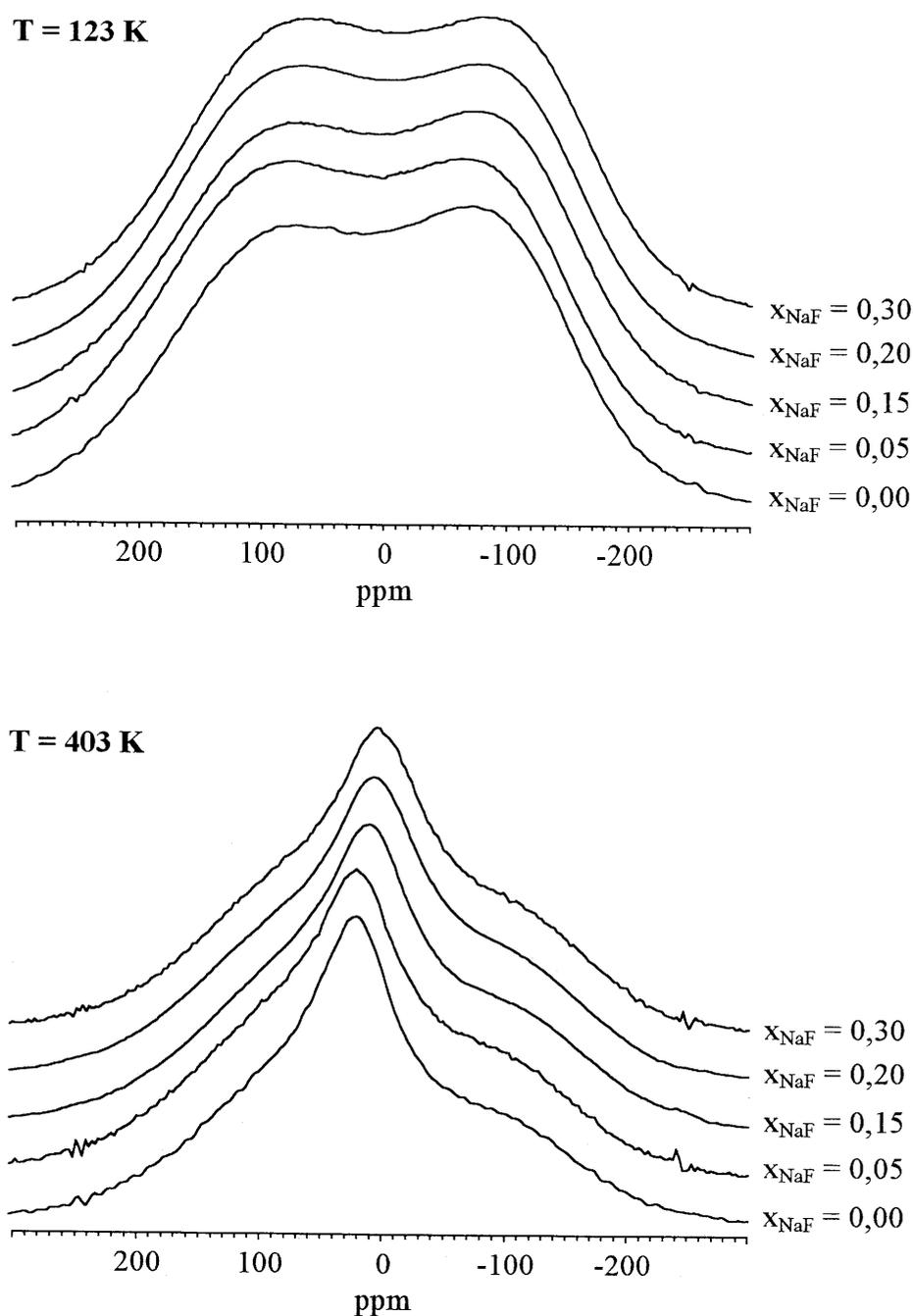


Figure 8 : Spectres R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  à 123 et 403 K pour les verres de compositions :  $\text{ZrF}_4(0,62-0,4x)-\text{BaF}_2(0,30-0,5x)-\text{LaF}_3(0,08-0,1x)-\text{NaF}(x)$  avec  $x = 0 - 0,05 - 0,15 - 0,20 - 0,30$  (Série 1).

Echantillon	Température (K)	Nom	Type	Position $\pm 3$ (ppm)	Largeur $\pm 0,5$ (kHz)	Aire $\pm 3$ (%)
$x_{\text{NaF}} = 0,00$	123	p <sub>1</sub>	Gauss.	88	40,0	57
		p <sub>2</sub>	Gauss.	-92	31,0	43
	403	p <sub>1</sub>	Gauss.	88	33,2	36
		p <sub>2</sub>	Gauss.	-92	33,4	28
		p <sub>m</sub>	Lorentz.	22	14,1	36
	$x_{\text{NaF}} = 0,05$	123	p <sub>1</sub>	Gauss.	89	40,5
p <sub>2</sub>			Gauss.	-93	31,1	42
403		p <sub>1</sub>	Gauss.	89	34,6	39
		p <sub>2</sub>	Gauss.	-93	32,3	29
		p <sub>m</sub>	Lorentz.	20	15,2	32
$x_{\text{NaF}} = 0,15$		123	p <sub>1</sub>	Gauss.	85	38,9
	p <sub>2</sub>		Gauss.	-95	31,1	41
	403	p <sub>1</sub>	Gauss.	85	34,2	38
		p <sub>2</sub>	Gauss.	-95	31,3	27
		p <sub>m</sub>	Lorentz.	9	15,9	35
	$x_{\text{NaF}} = 0,20$	123	p <sub>1</sub>	Gauss.	82	39,0
p <sub>2</sub>			Gauss.	-98	30,9	39
403		p <sub>1</sub>	Gauss.	82	34,1	38
		p <sub>2</sub>	Gauss.	-98	30,9	26
		p <sub>m</sub>	Lorentz.	5	15,8	36
$x_{\text{NaF}} = 0,30$		123	p <sub>1</sub>	Gauss.	76	40,5
	p <sub>2</sub>		Gauss.	-106	30,9	40
	403	p <sub>1</sub>	Gauss.	76	35,8	39
		p <sub>2</sub>	Gauss.	-106	31,6	27
		p <sub>m</sub>	Lorentz.	2	16,1	34

Tableau 5 : Caractéristiques spectrales (obtenues par simulation) des verres de compositions :  $\text{ZrF}_4(0,62-0,4x)-\text{BaF}_2(0,30-0,5x)-\text{LaF}_3(0,08-0,1x)-\text{NaF}(x)$  avec  $x = 0 - 0,05 - 0,15 - 0,20 - 0,30$  (Série 1).

Deux remarques peuvent être formulées :

- un déplacement des pics vers les basses fréquences peut être observé quand le taux de NaF augmente.

- la largeur du pic correspondant aux ions fluorure mobiles à l'échelle de la R.M.N. ( $p_m$ ) augmente quand le taux de NaF augmente tandis que sa surface relative reste pratiquement constante. La surface du pic  $p_m$  est proportionnelle au nombre d'ions  $F^-$  mobiles. La largeur de ce même pic est directement reliée à la fréquence moyenne des mouvements des ions  $F^-$  mobiles,  $\nu_s$ , par la relation [4] :

$$\nu_s = \frac{\alpha \left[ \Delta\nu_{1/2} - \Delta\nu_r \right]}{\operatorname{tg} \left[ \frac{\pi}{2} \frac{\left| \Delta\nu_{1/2} - \Delta\nu_r \right|^2}{\Delta\nu_R - \Delta\nu_r} \right]}$$

où  $\Delta\nu_{1/2}$  est la largeur à mi-hauteur mesurée à la température  $T$ ,

$\Delta\nu_R$  est la largeur à mi-hauteur de la raie représentative du réseau rigide enregistrée à basse température,

$\Delta\nu_r$  est la largeur de raie résiduelle due aux inhomogénéités de champ,

$\alpha$  est un facteur de forme de raie égal à 1 dans le cas d'une raie correspondant à une fonction gaussienne.

La variation du nombre d'ions  $F^-$  mobiles à l'échelle de la R.M.N. apparaît comme indépendante de  $x_{NaF}$ . Leur mobilité, en revanche, diminue légèrement avec  $x_{NaF}$  croissant, résultat en accord avec ceux obtenus par spectroscopie d'impédance.

## III.A.2.b. Série 2

Les spectres ont été réalisés pour les compositions vitreuses relatives à  $x_{\text{NaF}} = 0,10 - 0,25$  et  $0,35$ . La figure 9 représente les spectres à 123 et 403 K relatifs à ces verres. Comme pour les verres des séries précédentes, les spectres à basse température peuvent être simulés par deux pics  $p_1$  et  $p_2$  représentés par des fonctions gaussiennes. Donc, à cette température, les ions  $F^-$  sont fixes. Quand la température augmente, un troisième pic  $p_m$  représenté par une fonction lorentzienne et donc représentatif des ions  $F^-$  mobiles apparaît et grandit au détriment des deux autres.

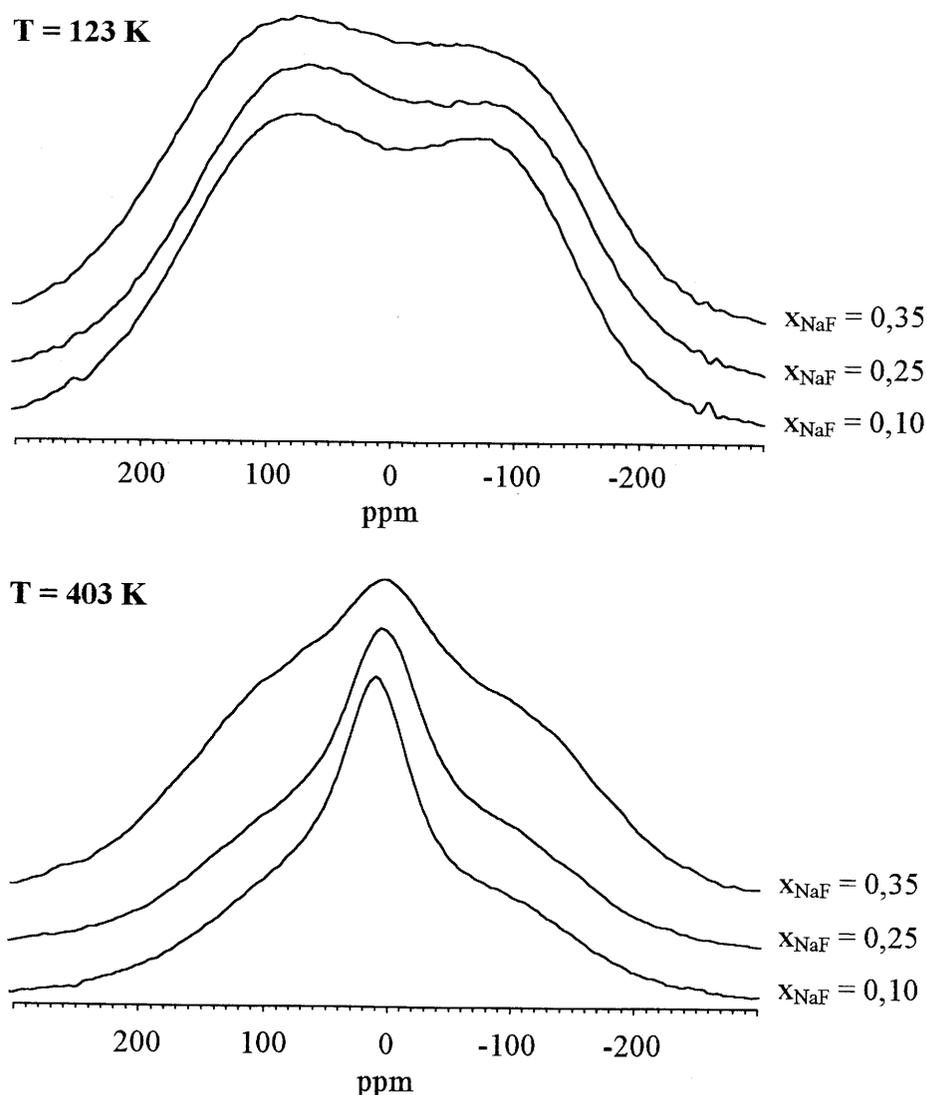


Figure 9 : Spectres R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  à 123 et 403 K pour les verres de compositions :  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,45\text{-}x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,03)$  avec  $x = 0,10 - 0,25$  et  $0,35$  (série 2).

Le tableau 6 rassemble les caractéristiques spectrales, obtenues par simulation, des trois verres à 123 et 403 K. Comme pour les verres de la série 1, une augmentation de la largeur de raie apparaît avec  $x_{\text{NaF}}$  croissant. La surface du pic  $p_m$  ne varie que très peu avec  $x_{\text{NaF}}$  dans le domaine ( $0,10 < x_{\text{NaF}} < 0,25$ ) mais diminue sensiblement au-delà de 0,25. Ceci se traduit par une différence importante de forme entre les spectres enregistrés à 403 K pour les verres correspondant à  $x_{\text{NaF}} = 0,10$  et 0,35 (figure 10).

Echantillon	Température (K)	Nom	Type	Position $\pm 3$ (ppm)	Largeur $\pm 0,5$ (kHz)	Aire $\pm 3$ (%)
$x_{\text{NaF}} = 0,10$	123	$p_1$	Gauss.	76	34,5	61
		$p_2$	Gauss.	-79	28,2	39
	403	$p_1$	Gauss.	76	29,6	29
		$p_2$	Gauss.	-79	29,9	27
		$p_m$	Lorentz.	10	13,5	44
	$x_{\text{NaF}} = 0,25$	123	$p_1$	Gauss.	78	35,2
$p_2$			Gauss.	-82	28,9	38
403		$p_1$	Gauss.	78	31,8	33
		$p_2$	Gauss.	-82	28,8	27
		$p_m$	Lorentz.	4	14,8	40
$x_{\text{NaF}} = 0,35$		123	$p_1$	Gauss.	79	37,3
	$p_2$		Gauss.	-84	31,1	39
	403	$p_1$	Gauss.	79	33,3	43
		$p_2$	Gauss.	-84	32,6	36
		$p_m$	Lorentz.	2	18,5	21

Tableau 6 : Caractéristiques spectrales (obtenues par simulation) des verres de compositions :  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,45\text{-}x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,03)$  avec  $x = 0,10 - 0,25$  et  $0,35$  (série 2).

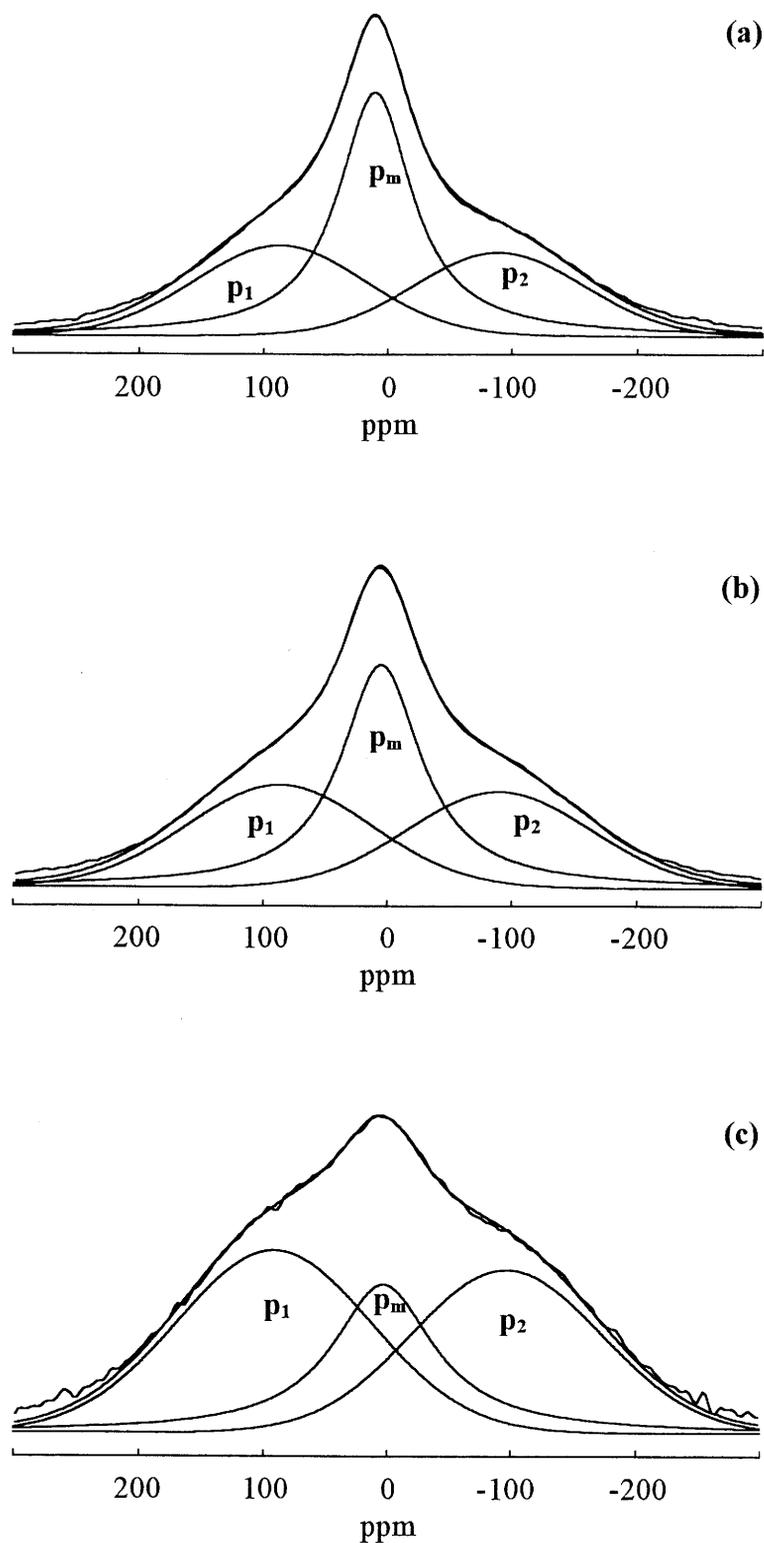


Figure 10 : Simulation des spectres R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  à 403 K pour les verres de compositions :  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,45\text{-}x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,03)$  avec  $x = 0,10$  (a),  $0,25$  (b) et  $0,35$  (c) (série 2).

Les variations de largeurs de pics avec la température n'ont pas pu être déterminées avec suffisamment de précision. On peut cependant supposer que les mouvements des ions  $F^-$  à l'échelle de la R.M.N. sont des mouvements à courte distance comme dans les verres fluorés ne contenant pas de fluorure alcalin (chapitre II). Cette hypothèse sera confirmée dans le chapitre V.

Nous avons représenté dans la figure 11 la variation de la largeur à mi-hauteur à 403 K, **FWHH**, du pic  $p_m$  en fonction de  $x_{NaF}$  pour les deux séries de verres. Les points expérimentaux se placent de part et d'autre d'une droite et **FWHH** augmente légèrement avec  $x_{NaF}$  croissant. La diminution de mobilité des ions  $F^-$  observée dans les verres de la série 1 est donc confirmée avec les verres de la série 2. Ce résultat est en accord avec les propriétés électriques à longue distance déterminées par spectroscopie d'impédance.

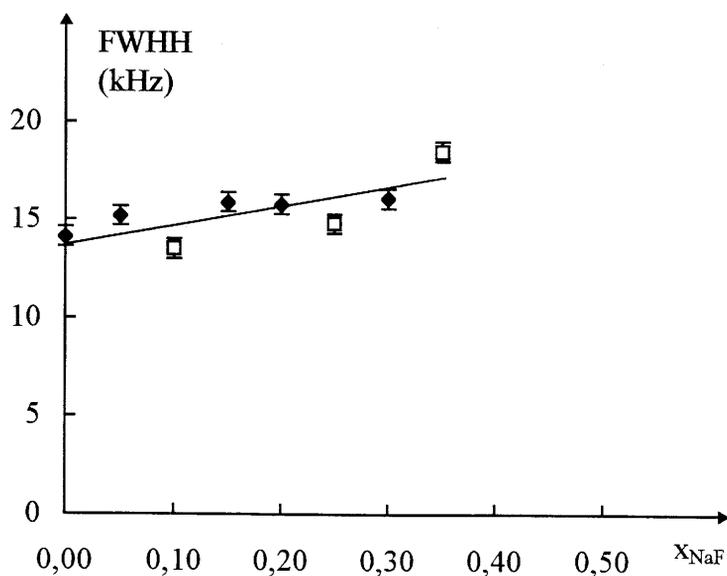


Figure 11 : Variation de la largeur à mi-hauteur à 403 K, **FWHH**, du pic  $p_m$  en fonction du taux de NaF pour les verres de compositions :

- $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-NaF(x)$   
avec  $x = 0 - 0,05 - 0,15 - 0,20 - 0,30$  (Série 1) (◆)
- $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$   
avec  $x = 0,10 - 0,25 - 0,35$  (série 2) (□).

### III.A.3. DETERMINATION DE LA MOBILITE DES IONS $\text{Na}^+$ .

#### III.A.3.a. R.M.N. du $^{23}\text{Na}$ .

Une étude par R.M.N. du  $^{23}\text{Na}$  en fonction de la température a été réalisée pour la composition vitreuse  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,15)\text{-LaF}_3(0,05)\text{-NaF}(0,30)$  comportant une proportion importante de fluorure de sodium ( $x_{\text{NaF}} = 0,30$  de la série 1). La figure 12 donne le spectre du  $^{23}\text{Na}$  à différentes températures.

Le noyau  $^{23}\text{Na}$  présente généralement des effets quadripolaires appréciables mais ici l'étalement des satellites quadripolaires dus à la large distribution des gradients de champs électriques les rend inobservables et seule la raie centrale est mise en évidence.

La largeur de la raie est principalement due aux interactions dipolaires  $\text{Na}^+\text{-Na}^+$  et  $\text{Na}^+\text{-F}^-$ . Son asymétrie est due aux effets quadripolaires du second ordre qui résultent de l'interaction des spins nucléaires avec les gradients de champs électriques locaux, liés à la symétrie du site du noyau observé.

On observe, à température croissante, une faible réduction (14 %) de la largeur à mi-hauteur du pic et corrélativement une "symétrisation" de ce dernier. Ces deux phénomènes s'expliquent simplement par les mouvements des ions  $\text{F}^-$  dans le proche environnement des ions  $\text{Na}^+$ . En effet, ces mouvements locaux entraînent une modulation temporelle des interactions dipolaires, puis quadripolaires auxquelles sont soumis les ions  $\text{Na}^+$ .

Cette étude par R.M.N. du  $^{23}\text{Na}$  a été étendue aux verres de la série 2 comportant des taux  $x_{\text{NaF}}$  élevés : 0,30 - 0,35 et 0,40.

La variation thermique des spectres du  $^{23}\text{Na}$  pour ces trois verres est la même que celle observée pour le verre de composition  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,15)\text{-LaF}_3(0,05)\text{-NaF}(0,30)$

(figures 13 et 14). Les ions  $\text{Na}^+$  ne participent donc pas comme porteurs de charge à la conductivité dans ces verres fluorés contenant jusqu'à 40% de NaF.

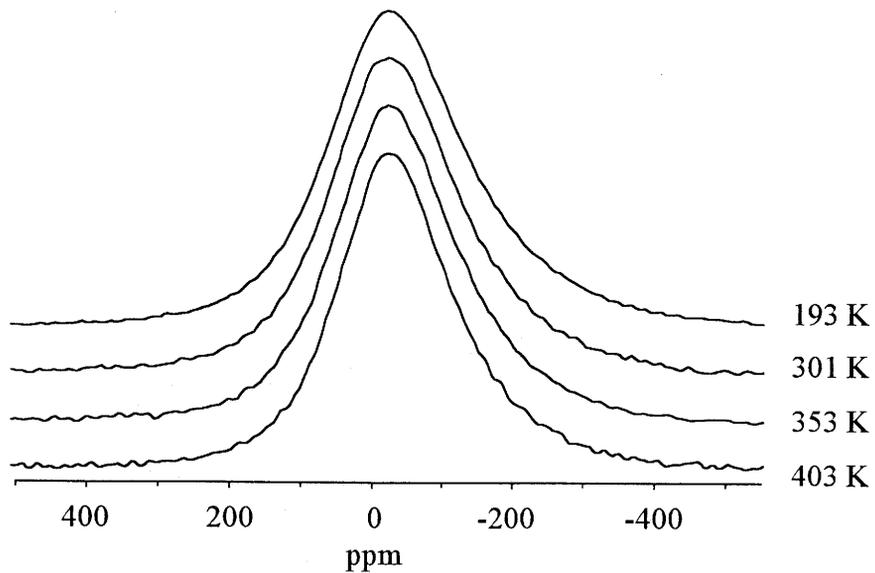


Figure 12 : Variation thermique du spectre de R.M.N. du  $^{23}\text{Na}$  pour le verre  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,15)\text{-LaF}_3(0,05)\text{-NaF}(0,30)$  (série 1).

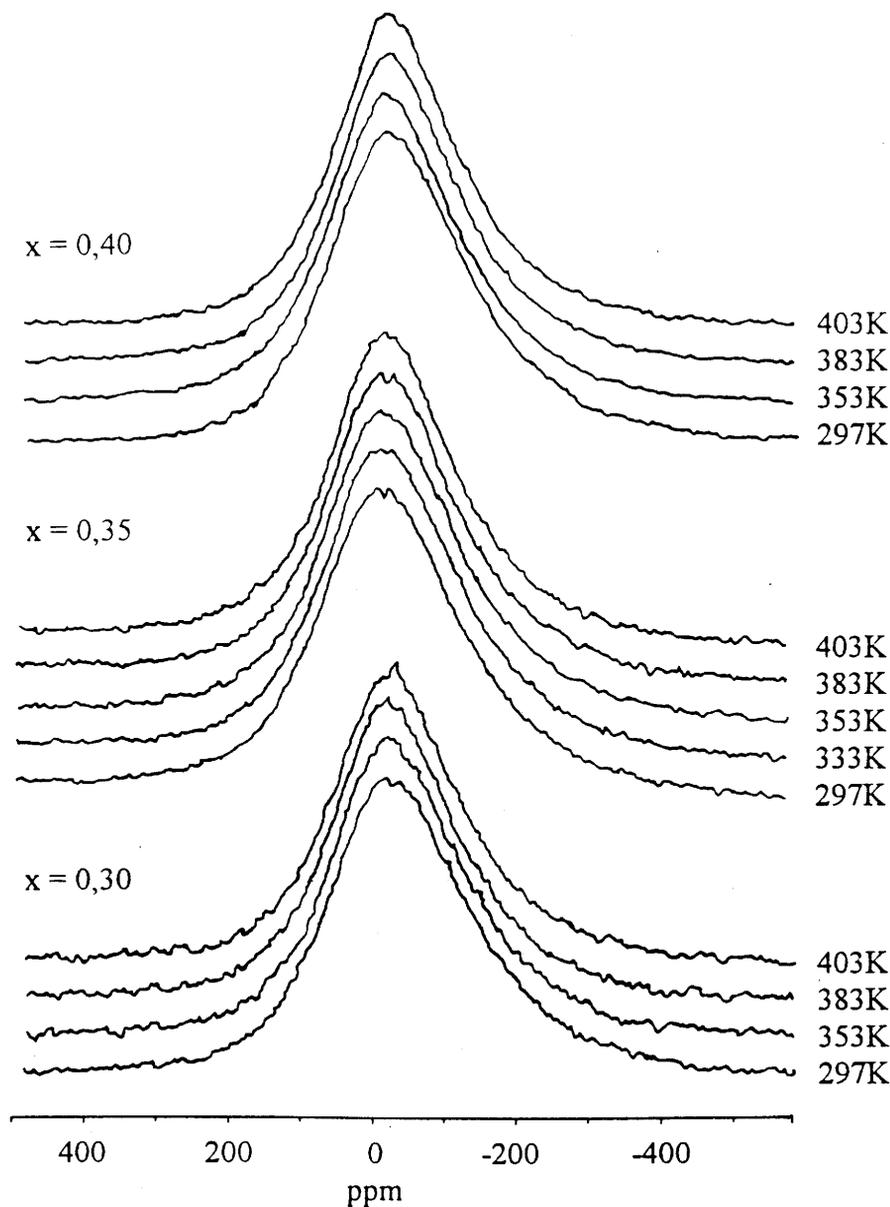


Figure 13: Variation thermique du spectre de R.M.N. du  $^{23}\text{Na}$  pour les verres de compositions :  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,45\text{-}x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,03)$  avec  $x = 0,30 - 0,35 - 0,40$  (série 2).

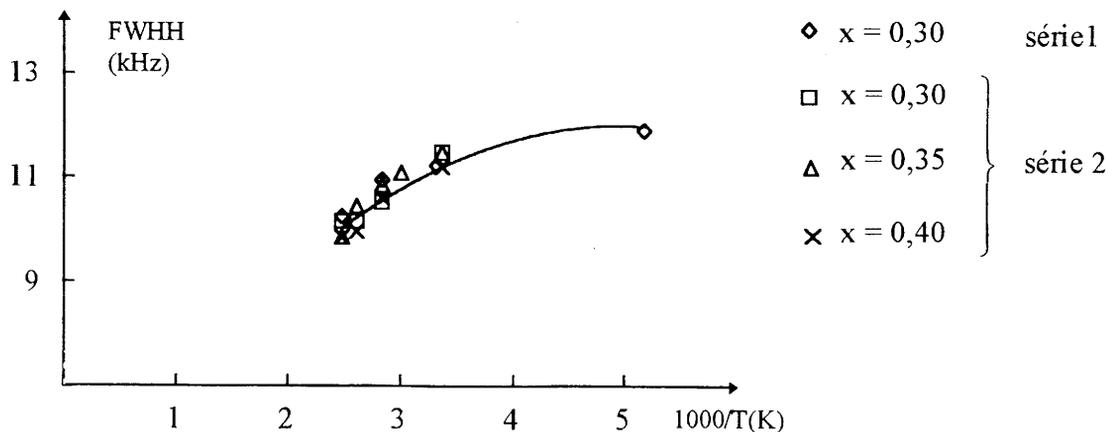


Figure 14 : Variation de la largeur à mi-hauteur, FWHH, des pics  $p_m$ , en fonction de la température, pour les verres de compositions  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,45\text{-}x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,03)$  avec  $x = 0,30 - 0,35 - 0,40$  (série 2) et du verre  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,15)\text{-LaF}_3(0,05)\text{-NaF}(0,30)$  (série 1).

### III.A.3.b. Traceurs de $^{22}\text{Na}$ .

Cette étude a été réalisée au laboratoire du Professeur Kahnt (Jena, Allemagne) sur plusieurs verres de compositions  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,15)\text{-LaF}_3(0,05)\text{-NaF}(0,30)$ , ( $x = 0,30$  de la série 1). Ces matériaux ont été sélectionnés en fonction du taux en NaF élevé présenté par cette composition.

Une goutte de solution méthanolique de  $^{22}\text{NaCl}$  ( $\approx 100$  kBq) est déposée sur la surface polie des échantillons. Après séchage de la solution, deux échantillons sont mis en contact par leurs faces contaminées et sont portés à 488 K pendant 160 heures. Deux autres échantillons sont gardés à température ambiante pour servir de référence.

Les profils de diffusion du traceur  $^{22}\text{Na}$  sont obtenus par la méthode de l'activité résiduelle [5] (figure 15). Elle consiste en trois étapes successives : polissage, mesure de l'épaisseur et mesure de l'activité résiduelle.

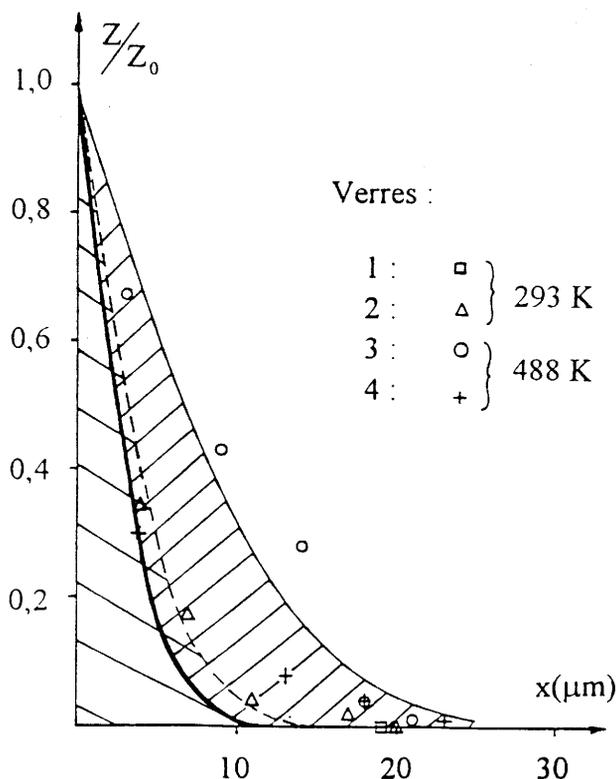


Figure 15 : Profils d'activité résiduelle normalisés pour les verres de composition  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,15)\text{-LaF}_3(0,05)\text{-NaF}(0,30)$  traités à 488 K et des échantillons témoins.

Une certaine pénétration du traceur dans le verre se produit à la température ambiante. Cet effet est dû à l'interaction de la solution méthanolique avec le verre entraînant une moins bonne définition de la distribution initiale du traceur.

Les profils d'activité résiduelle obtenus après le traitement thermique montrent seulement une légère augmentation de la profondeur de diffusion comparativement aux échantillons témoins. Le coefficient de diffusion de  $^{22}\text{Na}$  pour cette composition vitreuse est donc très faible. Le calcul exact de ce coefficient de diffusion est malheureusement impossible compte tenu de sa faible valeur et de l'importance des incertitudes liées à l'interaction initiale entre le verre et la solution de  $^{22}\text{NaCl}$ . Cependant une limite supérieure peut être estimée en ajustant aux données expérimentales la relation suivante :

$$Z/Z_0 = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{2 \cdot D \cdot t}}\right)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion,  $t$  est le temps et  $\operatorname{erfc}$  est le complément de la fonction erreur.

En prenant en compte la distribution initiale due à l'interaction de la solution avec le verre, le coefficient de diffusion à 488 K est inférieur à la limite estimée suivante :

$$D_{\text{Na}}^* < 10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

La mobilité des ions  $\text{Na}^+$  est donc très limitée. Le coefficient de diffusion des ions  $\text{Na}^+$  à la même température,  $D_{\sigma}(\text{Na})$ , a été calculé à partir des données de conductivité en supposant que tous les ions  $\text{Na}^+$  soient mobiles. La valeur obtenue [ $D_{\sigma}(\text{Na}) \approx 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ] est très nettement supérieure à celle de  $D_{\text{Na}}^*$ . Nous pouvons donc affirmer que les ions  $\text{Na}^+$  ne participent pas comme porteurs de charge à la conductivité des verres fluorés contenant un taux de NaF inférieur ou égal à 30%. Ce résultat confirme ceux obtenus par R.M.N. du  $^{23}\text{Na}$ .

### III.B. VERRES NE CONTENANT PAS DE BaF<sub>2</sub>.

#### III.B.1. MESURES ELECTRIQUES.

Les études précédentes ont mis en évidence la grande influence de la présence des ions Ba<sup>2+</sup> sur les propriétés de conduction des ions F<sup>-</sup> dans les verres fluorés. Afin de préciser le rôle joué par les ions trivalents de grande taille, nous nous sommes intéressés ici à l'influence de la substitution de LaF<sub>3</sub> par NaF au sein de verres fluorés à base de ZrF<sub>4</sub> ne contenant pas d'ion alcalino-terreux. Les compositions vitreuses envisagées ont été les suivantes :

- ZrF<sub>4</sub>(0,50)-LaF<sub>3</sub>(0,43-x)-NaF(x)-YF<sub>3</sub>(0,02)-AlF<sub>3</sub>(0,05) avec

x = 0,20 - 0,25 - 0,30 - 0,35 - 0,40 (série 3)

- ZrF<sub>4</sub>(0,45)-LaF<sub>3</sub>(0,03)-NaF(0,45)-YF<sub>3</sub>(0,02)-AlF<sub>3</sub>(0,05). (verre x<sub>NaF</sub> = 0,45)

La variation de log (σ.T) en fonction de la température est donnée dans la figure 16 pour ces compositions vitreuses. Dans tous les cas, σ.T suit une loi de type Arrhénius. Les paramètres électriques sont rassemblés dans le tableau 7.

L'analyse des propriétés électriques à l'aide du formalisme du module complexe montre que la conductivité ionique dans ces verres est due à un mécanisme de "hopping". En effet, la fréquence du pic de module suit également une loi de type Arrhénius avec une énergie d'activation proche de celle de la conductivité (tableau 7). Les valeurs du paramètre β, de l'index de découplage R<sub>r</sub> et de la température T<sub>g</sub> sont reportées dans le tableau 8 pour les verres de cette série 3.

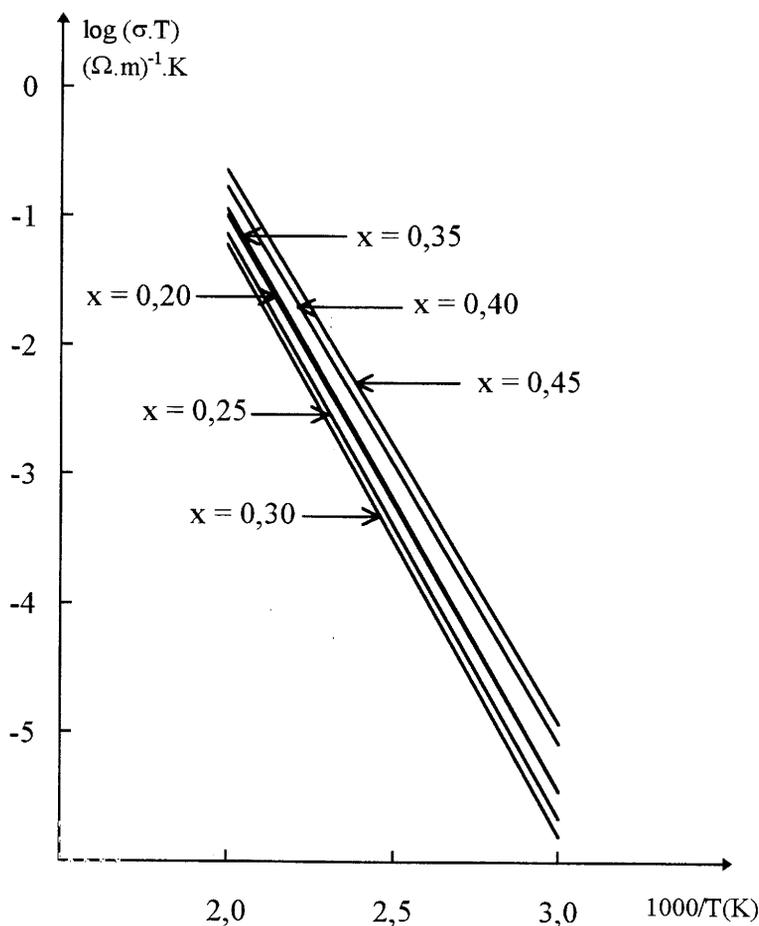


Figure 16 : Variation de la conductivité en fonction de la température pour les verres de compositions :

-  $ZrF_4(0,50)-LaF_3(0,43-x)-NaF(0,45)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,05)$  avec  $x = 0,20 - 0,25 - 0,30 - 0,35 - 0,40$

-  $ZrF_4(0,45)-LaF_3(0,03)-NaF(0,45)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,05)$  ( $x_{NaF} = 0,45$ ).

Composition (% mol.)					$\log \sigma_{473 K}$	$\Delta E_{\sigma}$	$\log \sigma_0$	$\log f_p(473 K)$	$\Delta E_f$
ZrF <sub>4</sub>	LaF <sub>3</sub>	YF <sub>3</sub>	AlF <sub>3</sub>	NaF	$\pm 0,02 (\Omega.m)^{-1}$	$\pm 0,02 (eV)$	$(\Omega.m)^{-1}.K$	(Hz)	0,02 (eV)
50	23	2	5	20	-4,18	0,89	7,92	4,69	0,84
50	18	2	5	25	-4,33	0,90	7,91	4,50	0,87
50	13	2	5	30	-4,43	0,91	7,94	4,50	0,88
50	8	2	5	35	-4,14	0,90	8,07	4,78	0,85
50	3	2	5	40	-3,94	0,86	7,85	5,00	0,82
45	3	2	5	45	-3,81	0,85	7,92	5,10	0,82

Tableau 7 : Propriétés électriques des verres de compositions :

-  $ZrF_4(0,50)-LaF_3(0,43-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,05)$  avec  $x = 0,20 - 0,25 - 0,30 - 0,35 - 0,40$

-  $ZrF_4(0,45)-LaF_3(0,03)-NaF(0,45)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,05)$  ( $x_{NaF} = 0,45$ ).

Composition (% mol.)					$\beta$	$\log R_{\tau}$	Tg (K)
ZrF <sub>4</sub>	LaF <sub>3</sub>	YF <sub>3</sub>	AlF <sub>3</sub>	NaF			
50	23	2	5	20	0,64	9,4	576
50	18	2	5	25	0,70	9,0	556
50	13	2	5	30	0,66	8,8	544
50	8	2	5	35	0,63	8,8	528
50	3	2	5	40	0,56	8,8	515
45	3	2	5	45	0,58	8,8	507

Tableau 8 : Valeurs de  $\beta$ ,  $\log R_{\tau}$  et Tg pour les verres de compositions :  
 - ZrF<sub>4</sub>(0,50)-LaF<sub>3</sub>(0,43-x)-NaF(x)-YF<sub>3</sub>(0,02)-AlF<sub>3</sub>(0,05) avec  
 $x = 0,20 - 0,25 - 0,30 - 0,35 - 0,40$   
 - ZrF<sub>4</sub>(0,45)-LaF<sub>3</sub>(0,03)-NaF(0,45)-YF<sub>3</sub>(0,02)-AlF<sub>3</sub>(0,05).

Les figures 17, 18 et 19 permettent de comparer les variations de  $\log \sigma_{473 \text{ K}}$ ,  $\Delta E_{\sigma}$ ,  $\beta$ ,  $\log R_{\tau}$  et Tg en fonction du taux de NaF pour les trois séries de verres étudiés. Alors que les verres de la série 1 et 2 sont caractérisés par une diminution régulière de  $\sigma_{473 \text{ K}}$  associée à une augmentation de  $\Delta E_{\sigma}$  lorsque  $x_{\text{NaF}}$  croît, ceux de la série 3 présentent pour  $x_{\text{NaF}} \approx 0,30$  un minimum de conductivité associé à un maximum d'énergie d'activation. Les propriétés électriques du verre ( $x_{\text{NaF}} = 0,45$ ) placent ce matériau dans le prolongement de la courbe représentative des verres de la série 3 qui comportent un taux maximal de NaF égal à 0,40 (figure 17).

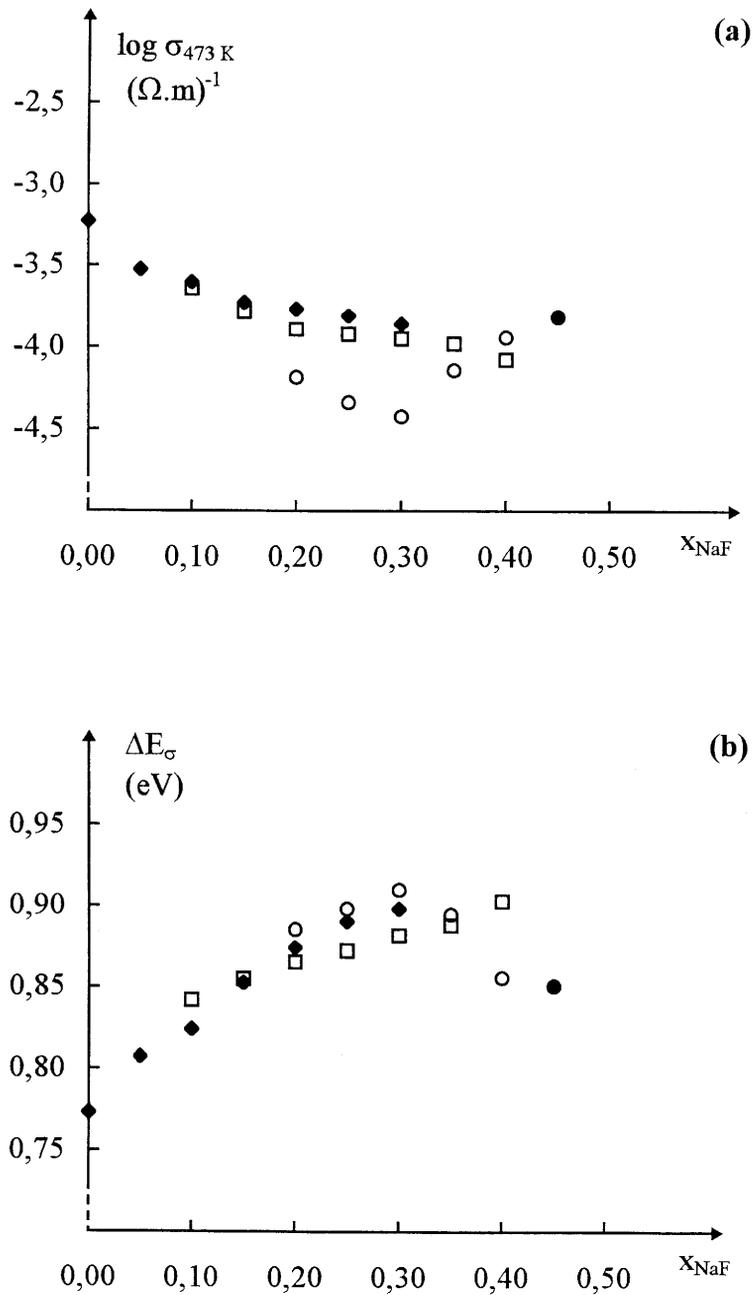


Figure 17 : Variation de la conductivité (a) et de l'énergie d'activation (b) en fonction du taux de NaF pour les verres de compositions :

-  $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-NaF(x)$  avec  $0 \leq x \leq 0,30$  (Série 1) (◆)

-  $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$  avec  $0,10 \leq x \leq 0,40$  (série 2) (□)

-  $ZrF_4(0,50)-LaF_3(0,43-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,05)$  avec  $0,20 \leq x \leq 0,40$  (série 3) (○)

-  $ZrF_4(0,45)-LaF_3(0,03)-NaF(0,45)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,05)$  (verre  $x_{NaF} = 0,45$ ) (●).

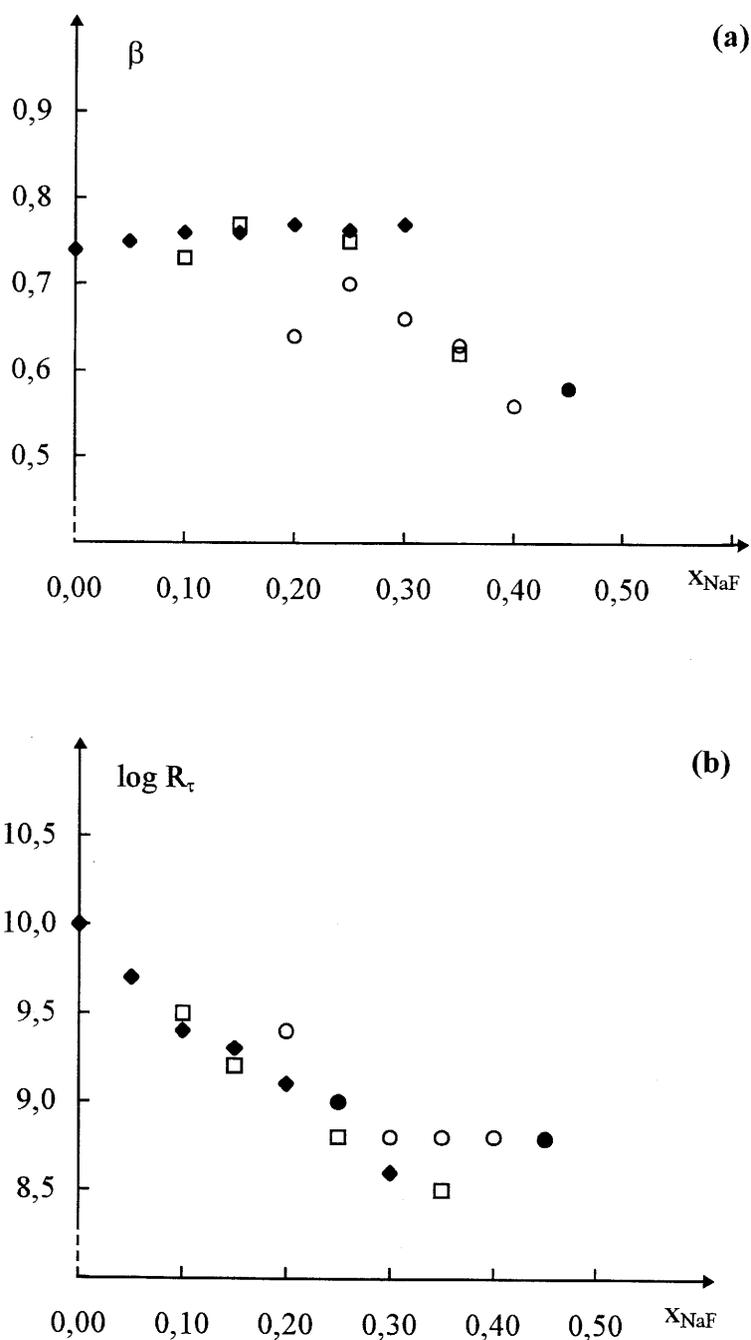


Figure 18 : Variation du paramètre  $\beta$  (a) et de l'index de découplage,  $\log R_\tau$  (b), en fonction du taux de NaF pour les verres de compositions :

-  $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-NaF(x)$  avec  $0 \leq x \leq 0,30$  (Série 1) (◆)

-  $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$  avec  $0,10 \leq x \leq 0,40$  (série 2) (□)

-  $ZrF_4(0,50)-LaF_3(0,43-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,05)$  avec  $0,20 \leq x \leq 0,40$  (série 3) (○)

-  $ZrF_4(0,45)-LaF_3(0,03)-NaF(0,45)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,05)$  (verre  $x_{NaF} = 0,45$ ) (●).

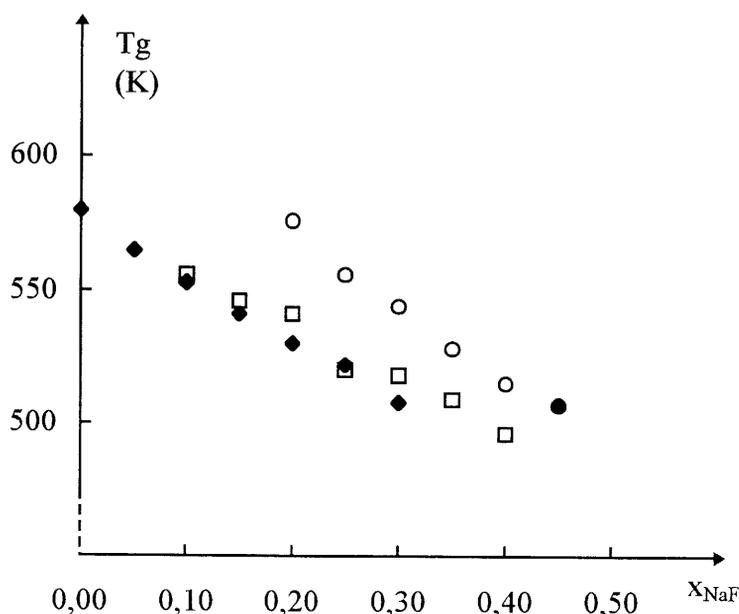


Figure 19 : Variation de la température de transition vitreuse,  $T_g$ , en fonction du taux de NaF pour les verres de compositions :

-  $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-NaF(x)$  avec  $0 \leq x \leq 0,30$  (Série 1) (◆)

-  $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$  avec  $0,10 \leq x \leq 0,40$  (série 2) (□)

-  $ZrF_4(0,50)-LaF_3(0,43-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,05)$  avec  $0,20 \leq x \leq 0,40$  (série 3) (○)

-  $ZrF_4(0,45)-LaF_3(0,03)-NaF(0,45)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,05)$  (verre  $x_{NaF} = 0,45$ ) (●).

Considérant d'autre part les valeurs de  $x_{NaF} \leq 0,30$ , les verres de la série 3 qui ne contiennent pas de  $BaF_2$  mais en revanche des taux relativement élevés en  $LaF_3$  ( $0,13 \leq x_{LaF_3} \leq 0,23$ ) ont des propriétés électriques plus faibles que ceux des autres séries qui contiennent des taux en  $BaF_2$  relativement importants ( $0,15 \leq x_{BaF_2} \leq 0,35$ ).

La variation de  $R_\tau$  avec  $x_{NaF}$  croissant montre que les verres de la série 3 ont un comportement analogue à ceux des deux autres séries pour  $x_{NaF} \leq 0,30$ . La diminution de  $R_\tau$

observée dans ce domaine de composition implique un renforcement du couplage entre les mouvements des ions mobiles et ceux de la matrice vitreuse, il en résulte une diminution de la conductivité ionique dans ces verres. Au-delà de  $x_{\text{NaF}} = 0,30$ ,  $\log R_{\tau}$  présente un palier dans le cas des verres de la série 3, ces verres ont alors un comportement différent de ceux des deux autres séries pour lesquelles une diminution de  $R_{\tau}$  avec  $x_{\text{NaF}}$  croissant est toujours observée.

Le paramètre  $\beta$  présente un maximum pour  $x_{\text{NaF}} \approx 0,25$  dans les verres de la série 3. Sa valeur ( $\beta_{\text{max}} \approx 0,70$ ) est légèrement inférieure aux valeurs de  $\beta$  relatives aux verres des séries 1 et 2 correspondant à  $x_{\text{NaF}} \approx 0,25$ . Toutefois, elle est encore suffisamment élevée pour caractériser, selon le modèle de Ngai [6], de faibles couplages entre porteurs de charge.

Pour  $x_{\text{NaF}} \geq 0,25$ , une diminution rapide de  $\beta$  apparaît en revanche avec  $x_{\text{NaF}}$  croissant pour les verres des séries 2 et 3. Il lui correspond une variation faible de  $\Delta E_{\sigma}$  de même sens dans la série 3 et de sens opposé dans la série 2. Le modèle de Ngai ne peut donc s'appliquer dans ce domaine de composition aux verres des séries 2 et 3.

La variation de  $T_g$  avec la composition des verres montre, d'autre part, que les verres de la série 3 sont caractérisés comme ceux des autres séries par une diminution de  $T_g$  avec  $x_{\text{NaF}}$  croissant.

### III.B.2. ETUDE PAR R.M.N..

#### III.B.2.a. R.M.N. du $^{23}\text{Na}$ .

Les spectres R.M.N. du  $^{23}\text{Na}$  ont été réalisés pour le verre de composition  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-LaF}_3(0,03)\text{-YF}_3(0,02)\text{-NaF}(0,40)\text{-AlF}_3(0,05)$  à des températures comprises entre 193 et 403 K (figure 20).

La grande analogie entre ces spectres et ceux obtenus pour les deux séries de verres précédentes permet de conclure à la non-participation des ions  $\text{Na}^+$  comme porteurs de charge aux propriétés de transport des verres fluorés à base de  $\text{ZrF}_4$  contenant des ions  $\text{Na}^+$ .

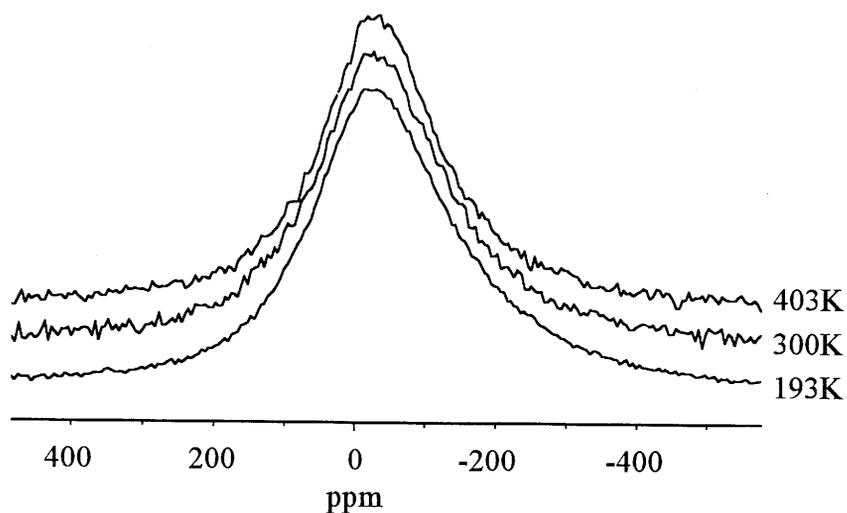


Figure 20 : Variation thermique du spectre de R.M.N. du  $^{23}\text{Na}$  pour le verre  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-LaF}_3(0,03)\text{-NaF}(0,40)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,05)$ .

### III.B.2.b. R.M.N. du $^{19}\text{F}$ .

Les spectres ont été réalisés pour les verres  $x = 0,20 - 0,30$  et  $0,40$  de la série :  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-LaF}_3(0,43 - x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,05)$ .

Comme pour les verres précédemment étudiés, les spectres de basse température (123 K) peuvent être simulés par deux pics de type gaussien représentatifs d'ions  $\text{F}^-$  fixes à cette température. Quand la température augmente, un troisième pic de type lorentzien correspondant aux anions mobiles apparaît et grandit au détriment des deux autres (figure 21). Le tableau 9 rassemble les données des simulations des spectres à 123 et 403 K des trois verres.

Les spectres des différentes phases vitreuses sont très proches les uns des autres. Nous pouvons cependant observer, comme dans le cas des séries précédentes, un très léger décalage vers les basses fréquences du pic  $p_m$  correspondant aux ions fluorure mobiles quand le taux de NaF augmente (tableau 9).

Par ailleurs, la surface relative du pic  $p_m$  et sa largeur de raie apparaissent indépendantes de la composition dans cette série de verre.

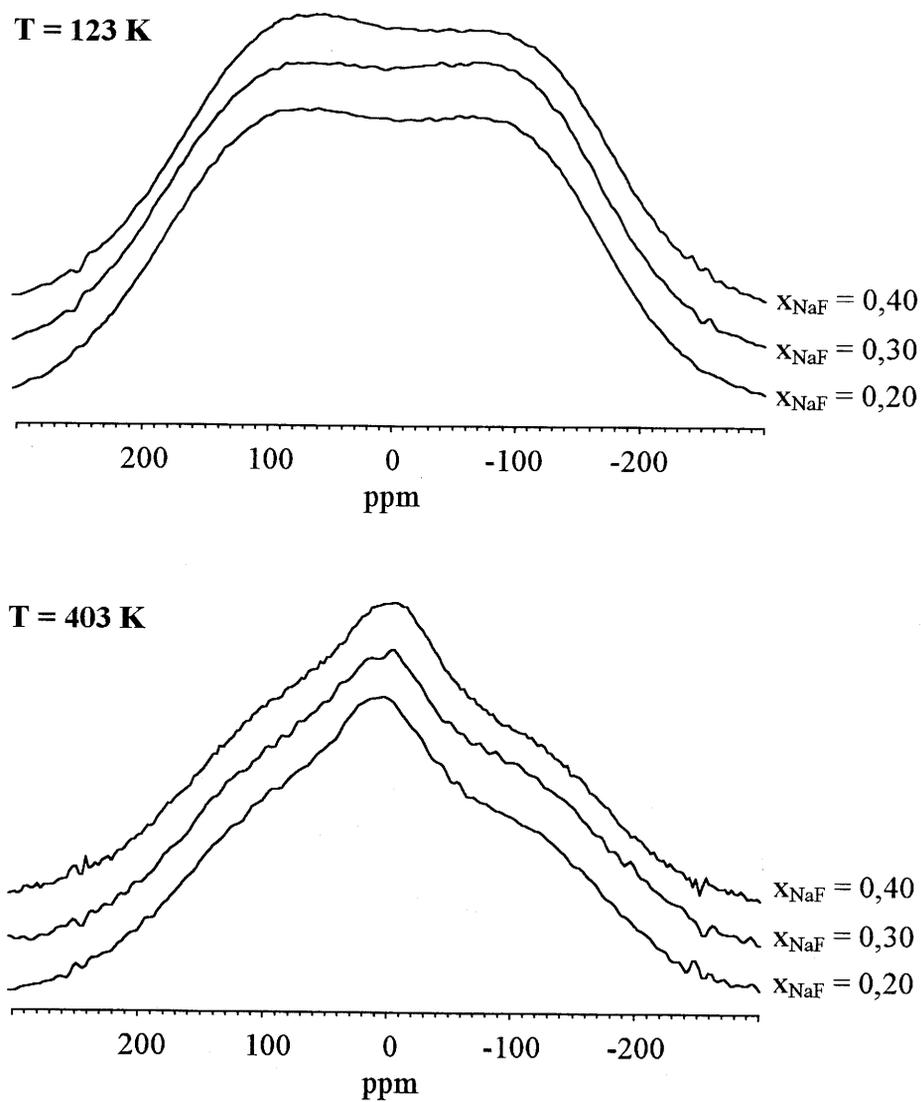


Figure 21 : Spectres R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  à 123 et 403 K pour les verres de compositions :  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-LaF}_3(0,43-x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,05)$  avec  $x = 0,20\text{-}0,30$  et  $0,40$ .

Echantillon	Température (K)	Nom	Type	Position $\pm 3$ (ppm)	Largeur $\pm 0,5$ (kHz)	Aire $\pm 3$ (%)
x = 0,20	123	p <sub>1</sub>	Gauss.	88	41,7	54
		p <sub>2</sub>	Gauss.	-103	36,2	46
	403	p <sub>1</sub>	Gauss.	88	36,8	41
		p <sub>2</sub>	Gauss.	-103	37,0	37
		p <sub>m</sub>	Lorentz.	4	18,6	22
	x = 0,30	123	p <sub>1</sub>	Gauss.	90	42,1
p <sub>2</sub>			Gauss.	-102	35,4	43
403		p <sub>1</sub>	Gauss.	90	36,1	40
		p <sub>2</sub>	Gauss.	-102	38,7	39
		p <sub>m</sub>	Lorentz.	2	18,9	21
x = 0,40		123	p <sub>1</sub>	Gauss.	85	39,6
	p <sub>2</sub>		Gauss.	-104	36,0	40
	403	p <sub>1</sub>	Gauss.	85	37,0	41
		p <sub>2</sub>	Gauss.	-104	37,3	35
		p <sub>m</sub>	Lorentz.	-3	19,1	24

Tableau 9 : Caractéristiques spectrales (obtenues par simulation) des verres de compositions:  $ZrF_4(0,50)-LaF_3(0,43-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,05)$  avec  $x = 0,20-0,30$  et  $0,40$ .

Les variations de la surface relative et de la largeur de raie du pic  $p_m$  à 403 K en fonction de  $x_{NaF}$  sont représentées dans la figure 22 pour les trois séries de verres étudiés. Les séries 1 et 2 contenant des ions  $Ba^{2+}$  sont caractérisées à la fois par des nombres d'ions  $F^-$  mobiles et des mobilités à l'échelle de la R.M.N. légèrement supérieurs à ceux de la série 3. Cette observation nous conduit à tracer les variations de la surface relative et de la largeur de raie du pic  $p_m$  en fonction de  $x_{BaF_2}$  pour les différentes séries de verres (figure 23). La largeur de raie du pic  $p_m$  diminue régulièrement lorsque  $x_{BaF_2}$  augmente et la surface relative du pic  $p_m$  augmente quasi-linéairement avec  $x_{BaF_2}$  croissant dans tout le domaine de composition  $0 \leq x_{BaF_2} \leq 0,35$ .

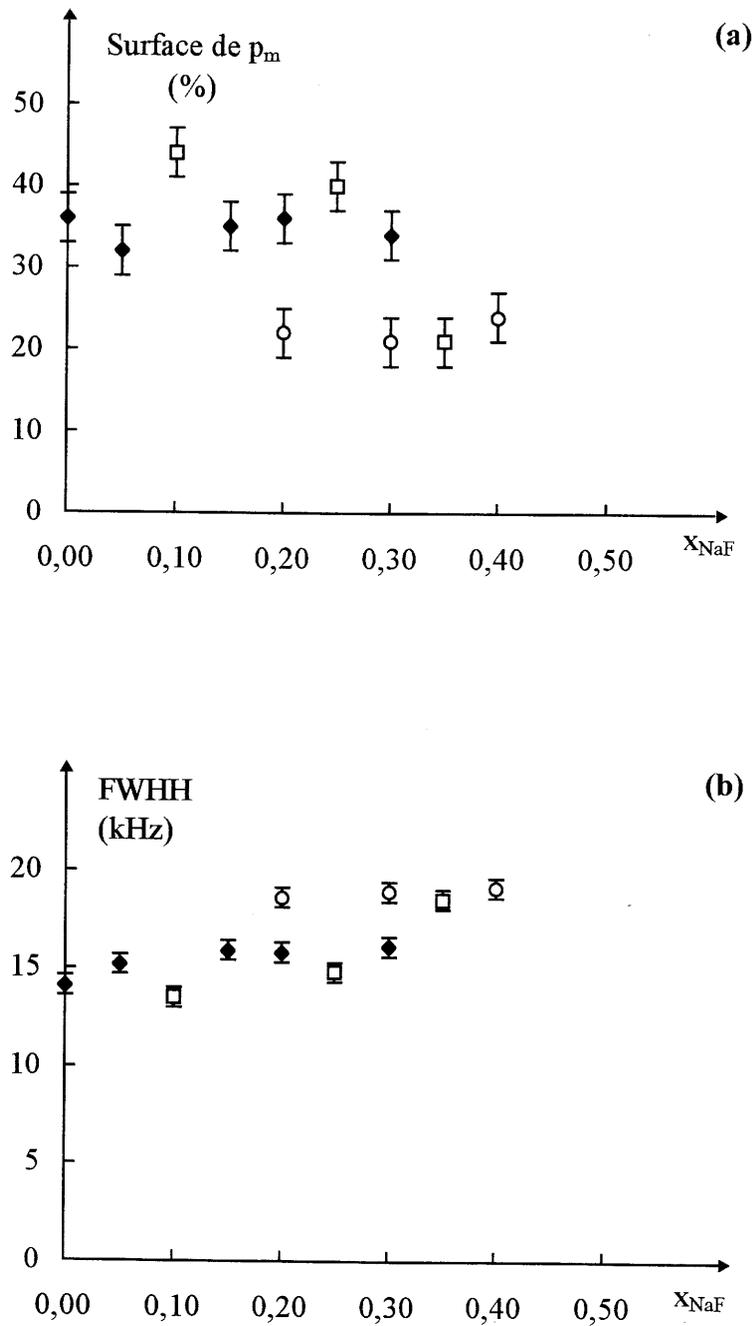


Figure 22 : Variation de la surface relative (a) et de la largeur de raie, FWHH (b), du pic  $p_m$  à 403 K en fonction du taux de NaF pour les verres de compositions :  
 -  $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-NaF(x)$  avec  $x = 0 - 0,05 - 0,15 - 0,20$  et  $0,30$  (Série 1) (◆)  
 -  $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$  avec  $x = 0,10 - 0,25$  et  $0,35$  (série 2) (□)  
 -  $ZrF_4(0,50)-LaF_3(0,43-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,05)$  avec  $x = 0,20 - 0,30$  et  $0,40$  (série 3) (○).

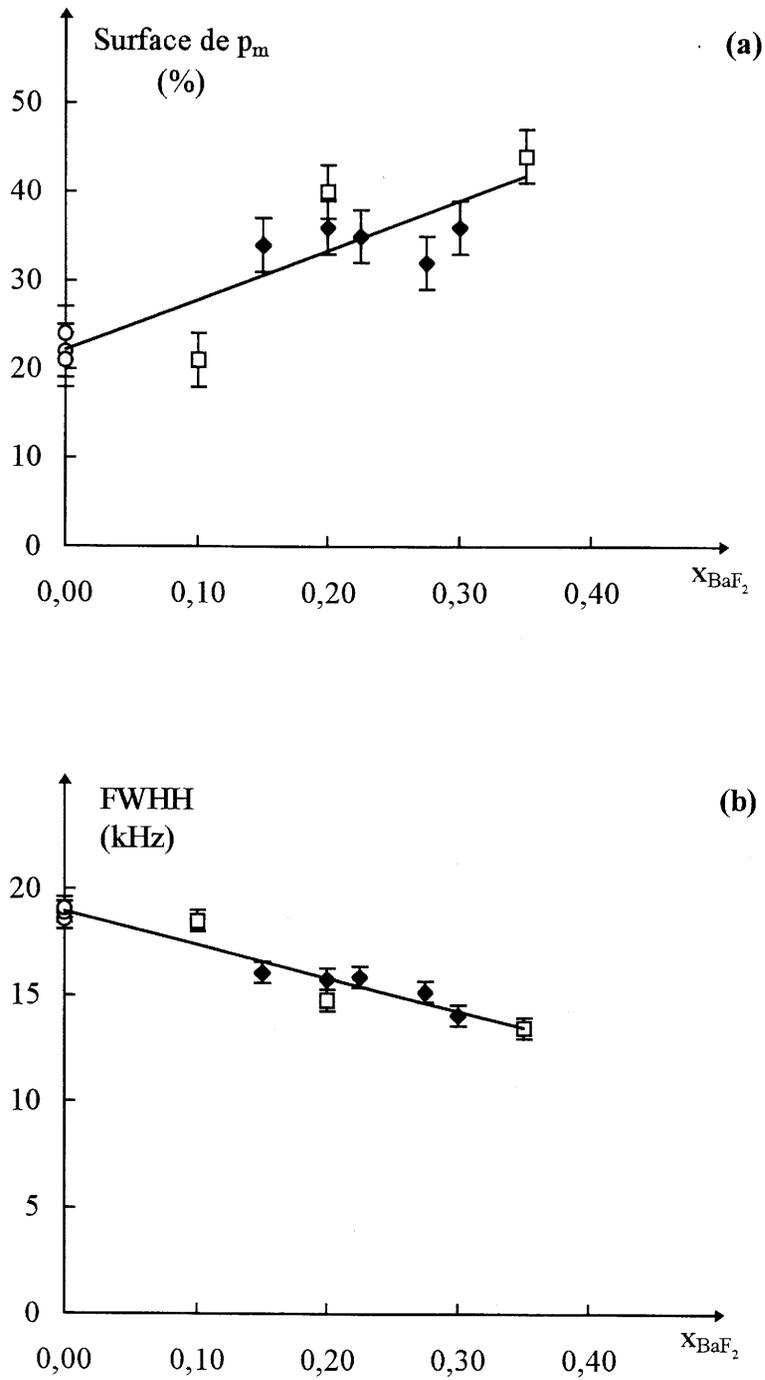


Figure 23 : Variation de la surface relative (a) et de la largeur de raie, FWHH (b), du pic  $p_m$  à 403 K en fonction du taux de  $BaF_2$  pour les verres de compositions :  
 -  $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-NaF(x)$  avec  $x = 0 - 0,05 - 0,15 - 0,20$  et  $0,30$  (Série 1) (◆)  
 -  $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$  avec  $x = 0,10 - 0,25$  et  $0,35$  (série 2) (□)  
 -  $ZrF_4(0,50)-LaF_3(0,43-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,05)$  avec  $x = 0,20 - 0,30$  et  $0,40$  (série 3) (○).

L'augmentation du nombre de porteurs et de leur mobilité à l'échelle de la R.M.N. avec des taux de  $\text{BaF}_2$  croissant est en accord avec la variation des propriétés électriques à longue distance : en effet,  $\log \sigma_{473 \text{ K}}$  augmente lorsque  $x_{\text{BaF}_2}$  croît au sein des verres des séries 1 et 2. Les points représentatifs de ces matériaux se placent dans le graphe  $\log \sigma_{473 \text{ K}}$  en fonction du rapport  $\frac{x_{\text{BaF}_2}}{x_{\text{NaF}}}$  de part et d'autre d'une branche de courbe hyperbolique admettant comme asymptote la droite  $\log \sigma_{473 \text{ K}} = -3,23$  (figure 24).

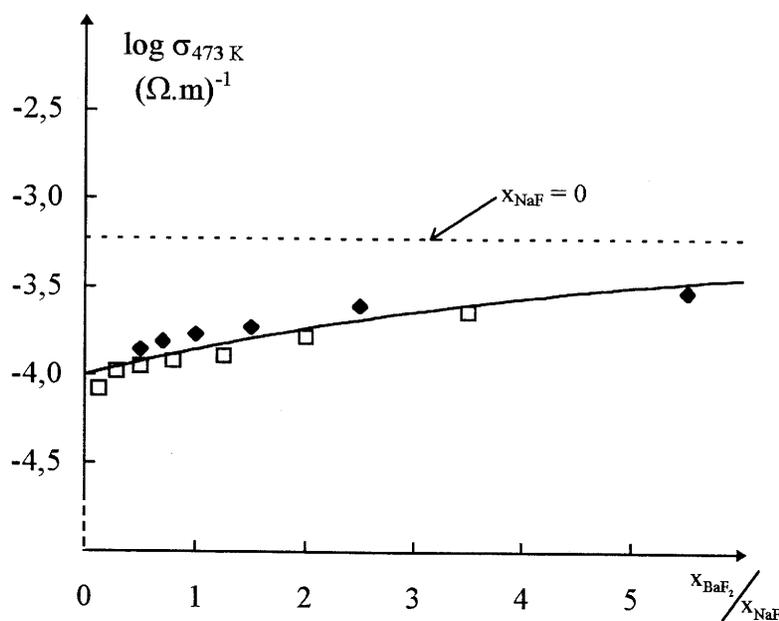


Figure 24 : Variation de la conductivité,  $\log \sigma_{473 \text{ K}}$ , en fonction du rapport  $\frac{x_{\text{BaF}_2}}{x_{\text{NaF}}}$  pour les

verres de compositions :

-  $\text{ZrF}_4(0,62-0,4x)-\text{BaF}_2(0,30-0,5x)-\text{LaF}_3(0,08-0,1x)-\text{NaF}(x)$  avec  $0 \leq x \leq 0,30$   
(Série 1) (◆)

-  $\text{ZrF}_4(0,50)-\text{BaF}_2(0,45-x)-\text{NaF}(x)-\text{YF}_3(0,02)-\text{AlF}_3(0,03)$  avec  $0,10 \leq x \leq 0,40$   
(série 2) (□).

### III.C. DISCUSSION.

Les investigations par R.M.N. du  $^{23}\text{Na}$  des trois séries de verres et les études par traceurs de  $^{22}\text{Na}$  effectuées sur un verre contenant un taux de NaF élevé égal à 0,30 ont mis en évidence la non-participation des ions  $\text{Na}^+$  comme porteurs de charge aux mécanismes de conductivité dans ces matériaux. Les études par R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  ont montré, en revanche, que les propriétés de diffusion sont liées aux mouvements des ions  $\text{F}^-$  mobiles dans ces matériaux. De plus, comme dans le cas des verres fluorés ne contenant pas d'ion alcalin, les mouvements des ions  $\text{F}^-$  détectés par R.M.N. sont vraisemblablement des mouvements à courte distance. L'application du modèle d'Almond-West à différents verres de la série 2 permettra de le confirmer (chapitre V).

La diminution de la conductivité observée avec  $x_{\text{NaF}}$  croissant dans tout le domaine vitreux au sein des séries 1 et 2 et jusqu'à  $x_{\text{NaF}} \approx 0,30$  au sein de la série 3 s'explique par un piégeage des ions  $\text{F}^-$  mobiles par les premiers ions  $\text{Na}^+$  introduits dans les verres fluorés. Il en résulte une plus faible mobilité et une diminution du nombre d'ions  $\text{F}^-$  mobiles à longue distance [7]. Un résultat analogue est observé avec l'introduction d'ions  $\text{Li}^+$  dans les verres fluorés [8].

Lorsque les taux de NaF sont élevés ( $x_{\text{NaF}} \geq 0,30$ ), une amélioration des propriétés électriques apparaît avec  $x_{\text{NaF}}$  croissant dans les verres de la série 3. Dans ce domaine de composition, les ions  $\text{Na}^+$  sont suffisamment nombreux pour jouer leur rôle de modificateur : il en résulte une plus grande facilité de déplacement des ions  $\text{F}^-$  mobiles et un désordre supplémentaire au sein du verre fluoré favorables à de meilleures performances électriques.

L'étude comparée des phases vitreuses obtenues dans un grand nombre de diagrammes ternaires  $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-NaF}$  et  $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-MF}_3$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ln}$ ) a permis de préciser les rôles respectifs des divers cations. Au sein de ces verres ioniques à base de  $\text{ZrF}_4$ , les ions  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{M}^{3+}$

jouent respectivement le rôle de formateur et de stabilisateur de la matrice vitreuse, les ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  celui de modificateur [9-10]. Ces différentes propriétés sont en accord avec le modèle structural proposé pour les verres fluorés étudiés et basé sur la structure de  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$   $\beta$  (chapitre II). Elles peuvent s'expliquer par les différences d'électronégativité des deux groupes de cations considérés (tableau 10).

Les compositions limites des verres des séries 2 et 3, de formulations respectives  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,05)\text{-NaF}(0,40)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,03)$  et  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-LaF}_3(0,03)\text{-NaF}(0,40)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,05)$ , comportent un même taux de NaF égal à 0,40 et respectivement une valeur faible (0,05) ou nulle du taux de  $\text{BaF}_2$ . Les valeurs de  $\log \sigma_{473\text{K}}$  observées pour ces deux matériaux sont voisines (figure 17a). Il apparaît donc que, comme les ions  $\text{Na}^+$ , les ions  $\text{Ba}^{2+}$  ont une faible influence sur les propriétés de transport des ions  $\text{F}^-$  lorsque leur fraction molaire est faible ( $x_{\text{BaF}_2} \leq 0,05$ ). En revanche, le remplacement des ions  $\text{Na}^+$  par des ions  $\text{Ba}^{2+}$  dans les verres comportant des taux de  $\text{BaF}_2$  suffisamment élevés ( $x_{\text{BaF}_2} \geq 0,15$ ) entraîne une amélioration des performances électriques (figure 25).

Nous avons représenté par ailleurs les variations de  $\beta$  et de  $\log R_r$  en fonction de  $x_{\text{BaF}_2}$  pour les séries 1 et 2 (figure 26).  $\beta$  diminue très légèrement lorsque  $x_{\text{BaF}_2}$  augmente dans le domaine de composition ( $0,17 \leq x_{\text{BaF}_2} \leq 0,35$ ). Les verres comportant des taux de  $\text{BaF}_2$  tels que  $0,17 \leq x_{\text{BaF}_2} \leq 0,35$  et des taux de NaF tels que ( $x_{\text{NaF}} \leq 0,25$ ) sont donc caractérisés par de faibles couplages entre porteurs de charge.

Une augmentation de  $\log R_r$  avec  $x_{\text{BaF}_2}$  est observée au sein de chacune des séries 1 et 2. Le découplage entre les mouvements des ions mobiles avec ceux de la matrice vitreuse devient de plus en plus important avec  $x_{\text{BaF}_2}$  croissant pour les verres comportant des taux de  $\text{BaF}_2$  tels que  $0,15 \leq x_{\text{BaF}_2} \leq 0,35$  et des taux de NaF tels que  $x_{\text{NaF}} \leq 0,30$ , résultat en accord avec l'augmentation de la conductivité observée dans ce domaine de composition. En

revanche, il est plus faible et indépendant de  $x_{\text{NaF}}$  pour les verres comportant des taux de  $\text{BaF}_2$  plus faibles ( $x_{\text{BaF}_2} \leq 0,15$ ) et des taux de  $\text{NaF}$  plus élevés ( $x_{\text{NaF}} \geq 0,30$ ) (figures 18b et 26b).

Cation	Electronégativité
$\text{Li}^+$	0,943
$\text{Na}^+$	0,956
$\text{Ba}^{2+}$	1,005
$\text{Al}^{3+}$	1,499
$\text{Zr}^{4+}$	1,476
$\text{Y}^{3+}$	1,209
$\text{La}^{3+}$	1,212

Tableau 10 : Electronégativité des cations selon Zhang [11].

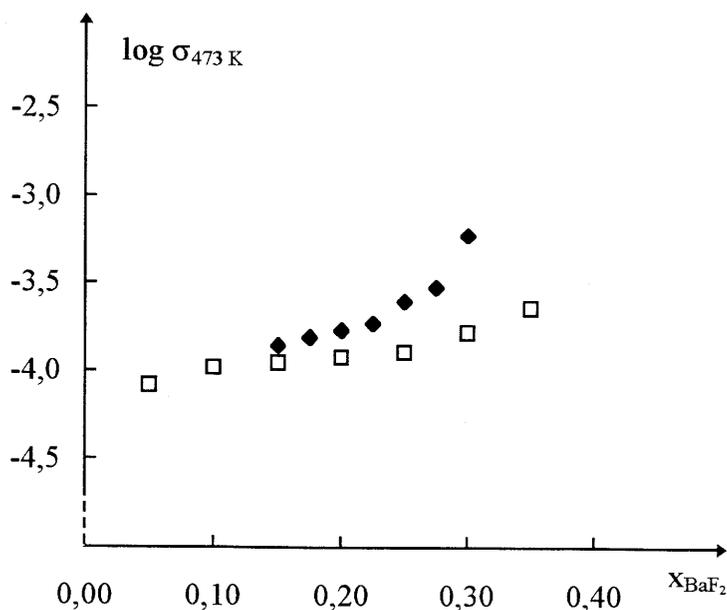


Figure 25 : Variation de la conductivité,  $\log \sigma_{473 \text{ K}}$ , en fonction du taux de  $\text{BaF}_2$  pour les verres de compositions :  
 -  $\text{ZrF}_4(0,62-0,4x)-\text{BaF}_2(0,30-0,5x)-\text{LaF}_3(0,08-0,1x)-\text{NaF}(x)$  avec  $0 \leq x \leq 0,30$  (Série 1) (◆)  
 -  $\text{ZrF}_4(0,50)-\text{BaF}_2(0,45-x)-\text{NaF}(x)-\text{YF}_3(0,02)-\text{AlF}_3(0,03)$  avec  $0,10 \leq x \leq 0,40$  (série 2) (□).

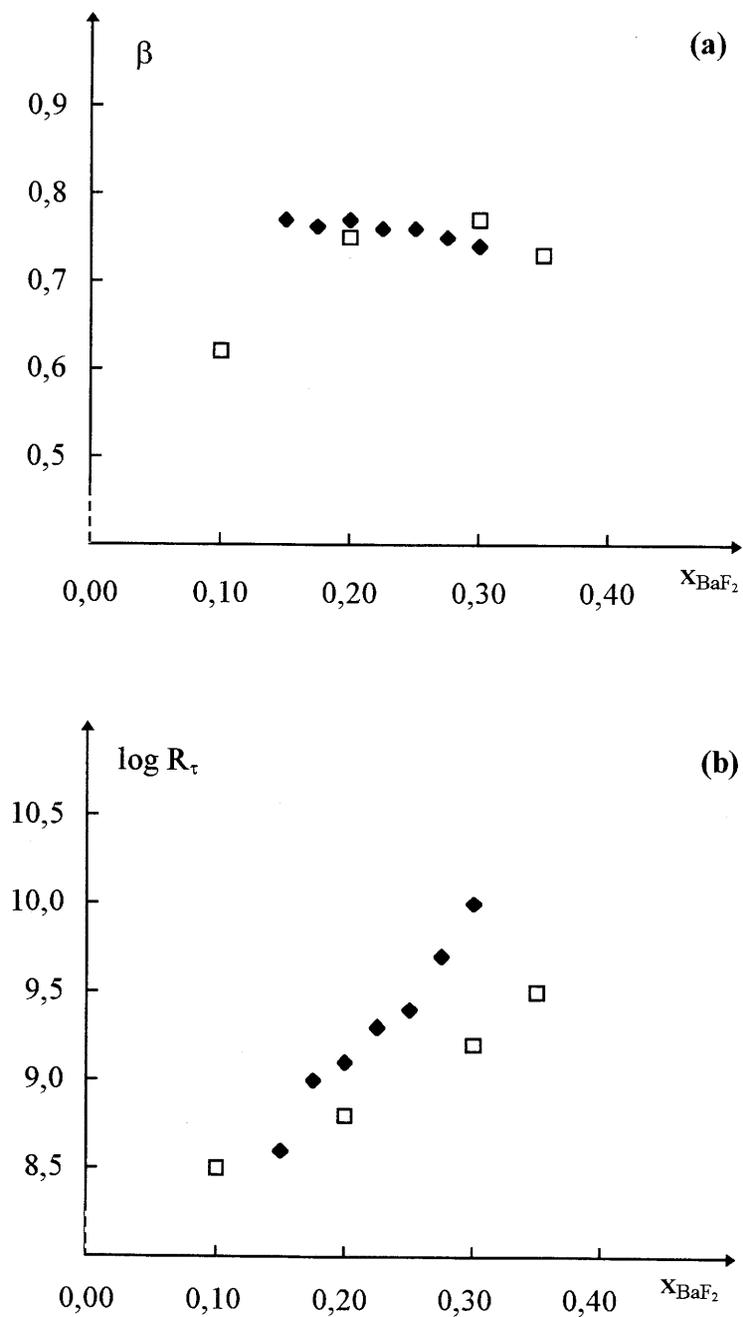


Figure 26 : Variation du paramètre  $\beta$  (a) et de l'index de découplage,  $\log R_\tau$  (b), en fonction du taux de BaF<sub>2</sub> pour les verres de compositions :

- ZrF<sub>4</sub>(0,62-0,4x)-BaF<sub>2</sub>(0,30-0,5x)-LaF<sub>3</sub>(0,08-0,1x)-NaF(x) avec  $0 \leq x \leq 0,30$  (Série 1) (◆)

- ZrF<sub>4</sub>(0,50)-BaF<sub>2</sub>(0,45-x)-NaF(x)-YF<sub>3</sub>(0,02)-AlF<sub>3</sub>(0,03) avec  $0,10 \leq x \leq 0,40$  (série 2) (□).

Considérons les variations en fonction de  $x_{\text{NaF}}$  des divers paramètres électriques déterminés pour l'ensemble des verres fluorés de sodium appartenant aux trois séries de verres étudiés (figures 27 et 28). La plupart des points expérimentaux se placent de part et d'autre de courbes "mères". Les courbes relatives à  $\log \sigma_{473 \text{ K}}$ ,  $\Delta E_{\sigma}$ , et  $\log R_{\tau}$  présentent respectivement un minimum, un maximum et un minimum pour la même valeur ( $x_{\text{NaF}} \approx 0,30$ ) du taux de fluorure de sodium : la variation de l'index de découplage entre les mouvements des ions F mobiles à longue distance et ceux de la matrice vitreuse est donc en accord avec celle des propriétés électriques dans tout le domaine de composition étudié ( $0 \leq x_{\text{NaF}} \leq 0,45$ ).

En revanche, la variation du paramètre  $\beta$  avec  $x_{\text{NaF}}$  ne peut être corrélée à la variation des autres paramètres électriques : une chute brutale de  $\beta$  est mise en évidence dans un domaine de composition où les valeurs de  $\Delta E_{\sigma}$  sont élevées et un minimum de  $\beta$  est mis en évidence pour  $x_{\text{NaF}} \approx 0,40$ .

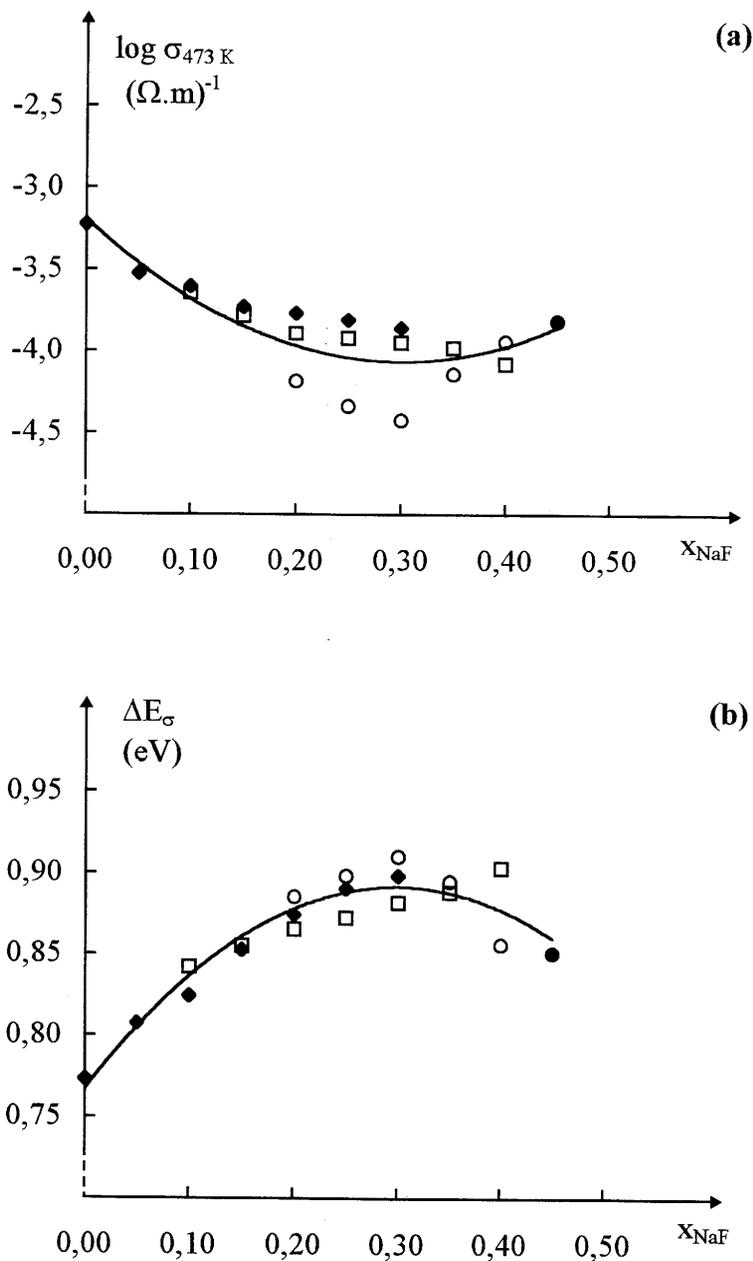


Figure 27 : Variation de la conductivité (a) et de l'énergie d'activation (b) en fonction du taux de NaF pour les verres de compositions :

-  $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-NaF(x)$  avec  $0 \leq x \leq 0,30$  (Série 1) (◆)

-  $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$  avec  $0,10 \leq x \leq 0,40$  (série 2) (□)

-  $ZrF_4(0,50)-LaF_3(0,43-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,05)$  avec  $0,20 \leq x \leq 0,40$  (série 3) (○)

-  $ZrF_4(0,45)-LaF_3(0,03)-NaF(0,45)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,05)$  (verre  $x_{NaF} = 0,45$ ) (●).

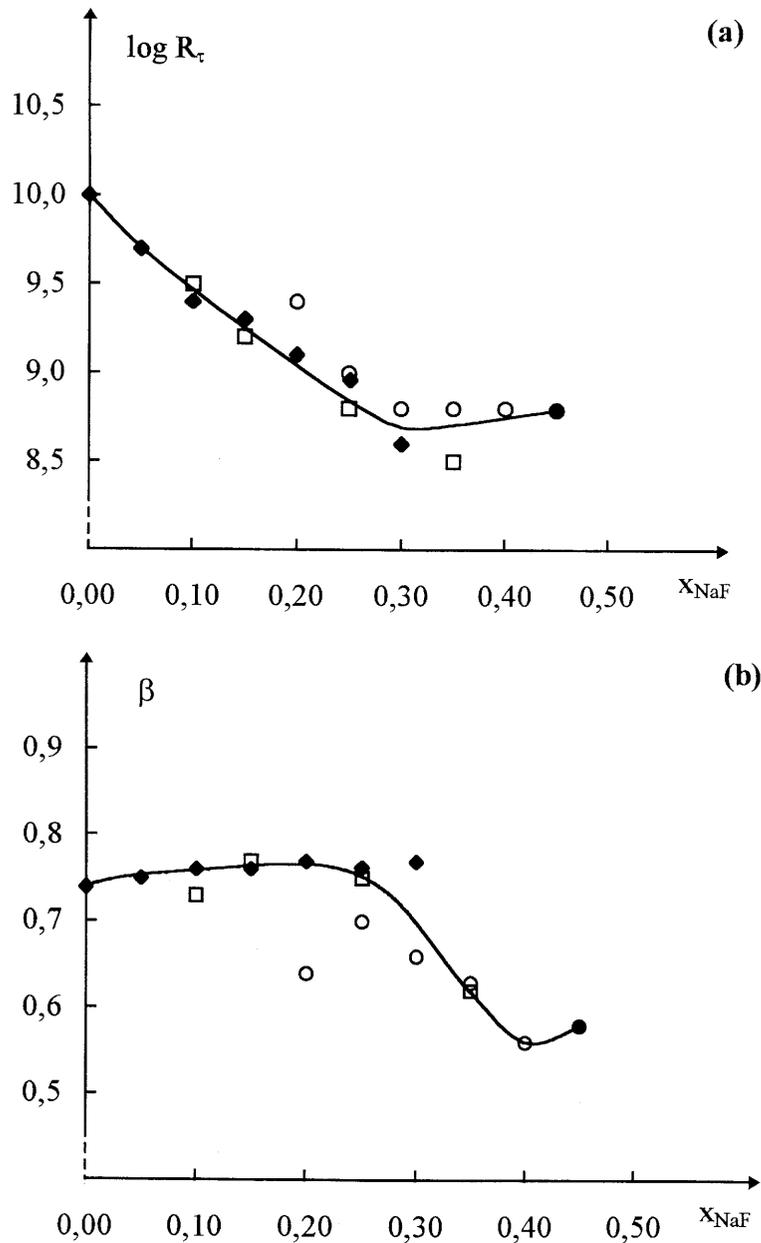


Figure 28 : Variation de l'index de découplage,  $\log R_\tau$  (a) et du paramètre  $\beta$  (b) en fonction du taux de NaF pour les verres de compositions :

-  $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-NaF(x)$  avec  $0 \leq x \leq 0,30$  (Série 1) (◆)

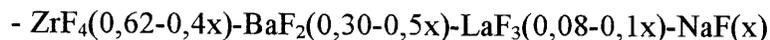
-  $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$  avec  $0,10 \leq x \leq 0,40$  (série 2) (□)

-  $ZrF_4(0,50)-LaF_3(0,43-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,05)$  avec  $0,20 \leq x \leq 0,40$  (série 3) (○)

-  $ZrF_4(0,45)-LaF_3(0,03)-NaF(0,45)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,05)$  (verre  $x_{NaF} = 0,45$ ) (●).

### III.D. CONCLUSIONS.

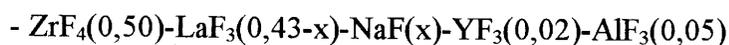
La détermination de l'influence de la présence de NaF sur les propriétés électriques des verres fluorés a été étudiée au sein de trois séries de verres de formulations :



$(0 \leq x \leq 0,30)$  (série 1)



$(0,10 \leq x \leq 0,40)$  (série 2)



$(0,20 \leq x \leq 0,40)$  (série 3).

Les verres de base correspondant au taux minimal de NaF dans chaque série comportent un taux de  $\text{BaF}_2$  élevé dans les séries 1 et 2, nul dans la série 3 qui en revanche présente un taux élevé de  $\text{LaF}_3$ .

La non-participation des ions  $\text{Na}^+$  comme porteurs de charge a été démontrée pour les températures  $T \leq 403$  K par spectroscopie R.M.N. du  $^{23}\text{Na}$  effectuée sur des verres appartenant aux différentes séries et par des études de diffusion par traceurs de  $^{22}\text{Na}$  sur le verre de la série 1 correspondant à  $x_{\text{NaF}} = 0,30$ .

Les études par R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  ont, en revanche, montré que les propriétés de diffusion dans les trois séries de verres fluorés sont liées aux mouvements des ions fluorure mobiles.

Le taux de  $\text{BaF}_2$  dans les compositions vitreuses apparaît comme le paramètre essentiel. La mobilité et la proportion d'ions fluorure mobiles à l'échelle de la R.M.N. augmentent lorsque  $x_{\text{BaF}_2}$  augmente.

Ces résultats ont été corrélés aux propriétés électriques à longue distance déterminées par spectroscopie d'impédance. En effet, la conductivité ionique dans les verres de la série 1 et

2 augmente lorsque le rapport  $\frac{x_{\text{BaF}_2}}{x_{\text{NaF}}}$  augmente.

Une diminution régulière de la conductivité est observée avec  $x_{\text{NaF}}$  croissant au sein des séries vitreuses 1 et 2 qui contiennent à la fois les modificateurs de verre  $\text{BaF}_2$  et  $\text{NaF}$ . En revanche, un minimum de conductivité pour  $x_{\text{NaF}} \approx 0,30$  est observé pour la série 3 qui ne contient que  $\text{NaF}$  comme modificateur.

La variation des propriétés électriques avec  $x_{\text{NaF}}$  croissant a été interprétée d'une part par un effet de piégeage des ions  $\text{F}^-$  mobiles par les ions  $\text{Na}^+$  introduits en faibles proportions dans les verres et d'autre part par un effet concurrentiel entre les modificateurs de verre, l'influence de la présence de  $\text{BaF}_2$  étant plus importante que celle de  $\text{NaF}$  sur la conductivité des ions  $\text{F}^-$  dans ces matériaux.

La variation avec  $x_{\text{NaF}}$  croissant de l'index de découplage ( $\log R_\tau$ ) entre les mouvements des ions  $\text{F}^-$  mobiles à longue distance et ceux de la matrice vitreuse est en accord avec celle des propriétés électriques dans tout le domaine de composition étudié. En revanche, la représentation du paramètre de Kohlraush,  $\beta$ , comme caractéristique d'une coopération entre porteurs de charge, n'est valide que dans le domaine de composition des verres correspondant à  $x_{\text{NaF}} \leq 0,15$ .

- 
- [1] M. Poulain, M. Poulain et J. Lucas, Brevet ANVAR n° 7618878.
- [2] J. M. Réau, S. Rossignol, B. Tanguy, J. M. Rojo, P. Herrero, R. M. Rojas et J. Sanz, *Solid State Ionics*, 74 (1994) 65.
- [3] H. G. K. Sundar, C. Liu et C. A. Angell, *Mat. Res. Bull.*, 22 (1987) 1533.
- [4] N. Bloemberger, E. M. Purcell et R. V. Pound, *Phys. Rev.*, 73 (1948) 679.
- [5] G. H. Frischat et H. J. Oel, *Z. Ang. Physik*, 20 (1966) 195.
- [6] K. L. Ngai, J. N. Mundy, H. Jain, G. Balzer-Jöllenebeck et O. Kanert, *Phys. Rev.*, B39 (1989) 6169.
- [7] D. Ravaine, W.G. Perera, et M. Minier, *J. Physique*, C9 (1982) 407.
- [8] J.M. Réau, J. Sénégas, H. Aomi, P. Hagenmuller et M. Poulain, *J. Solid State Chem.*, 60 (1985) 159.
- [9] M. Poulain, M. Poulain et J. Lucas, *Rev. Chim. Minér.*, 16 (1979) 267.
- [10] M. Poulain, M. Poulain et M. Matecki, *J. Non-Cryst. Solids*, 51 (1982) 201.
- [11] Y. Zhang, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 3886.

## **Chapitre IV**

**Etude des propriétés électriques et de diffusion  
de verres fluorés contenant des ions Li<sup>+</sup>**

Après avoir étudié l'influence de l'ajout de fluorure de sodium sur la conductivité ionique des verres fluorés à base de  $ZrF_4$ , nous allons étudier dans ce chapitre l'effet produit par l'ajout de fluorure de lithium. Pour cela, deux séries de verres ont été sélectionnées.

La première, similaire à la première série étudiée lors du chapitre précédent, permettra une comparaison directe de l'influence des ajouts LiF et NaF [ $0 \leq x_{AF} \leq 0,30$  ( $A = Li, Na$ )].

Les taux de LiF au sein de la seconde série vitreuse sont décalés vers des valeurs plus élevées ( $0,20 \leq x_{LiF} \leq 0,60$ ). Ainsi les deux séries sont complémentaires et permettent de couvrir un large domaine de composition en fluorure de lithium.

#### **IV.A. ETUDE COMPARATIVE DES PROPRIETES ELECTRIQUES ET DE DIFFUSION DANS LES DEUX SERIES DE VERRES DE COMPOSITIONS $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-AF(x)$ ( $A = Li, Na$ ) ( $0 \leq x \leq 0,30$ ).**

##### ***IV.A.1. MESURES ELECTRIQUES.***

La figure 1 donne la variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes compositions de la série du lithium. Pour chaque composition, un comportement électrique de type Arrhénius est mis en évidence ( $\sigma \cdot T = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_\sigma}{kT}\right)$ ). Les paramètres électriques sont rassemblés dans le tableau 1.

Pour toutes les compositions, l'énergie d'activation déterminée à partir de la fréquence  $f_p$  du pic de modulus est voisine de l'énergie d'activation de conductivité (tableau 1).

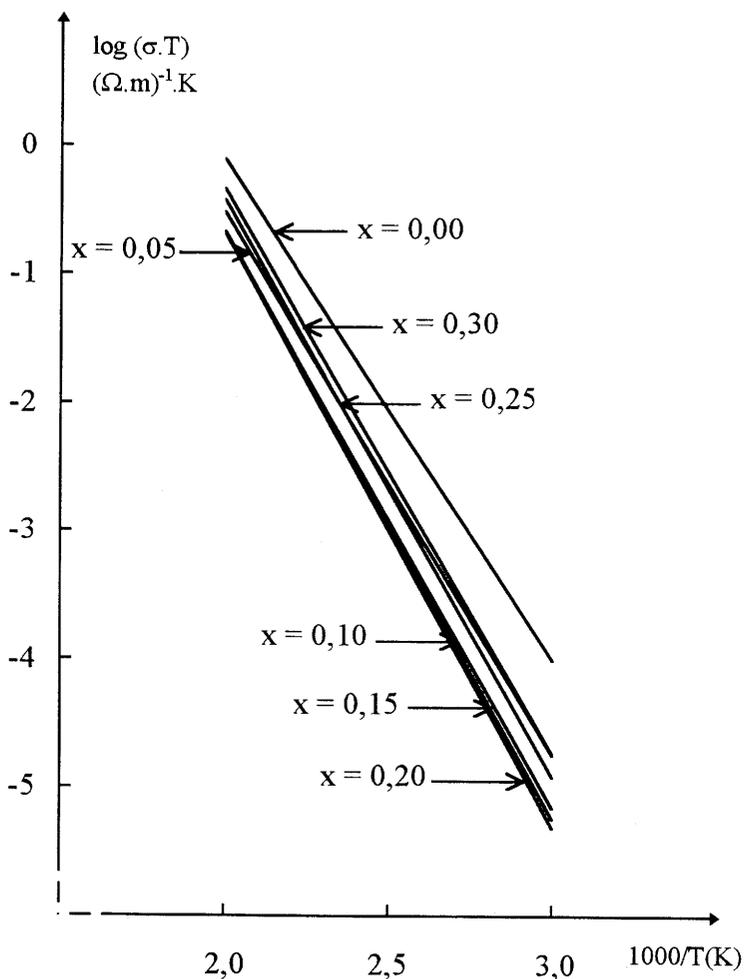


Figure 1 : Variation de la conductivité en fonction de la température pour les verres de compositions :

$ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-LiF(x)$  avec  $0 \leq x \leq 0,30$ .

Composition (% mol.)				$\log \sigma_{473 K}$	$\Delta E_{\sigma}$	$\log \sigma_0$	$\log f_p(473 K)$	$\Delta E_f$
ZrF <sub>4</sub>	BaF <sub>2</sub>	LaF <sub>3</sub>	LiF	$\pm 0,05 (\Omega.m)^{-1}$	$\pm 0,02 (eV)$	$(\Omega.m)^{-1}.K$	(Hz)	$\pm 0,02 (eV)$
62	30	8	0	-3,23	0,77	7,69	5,49	0,74
60	27,5	7,5	5	-3,68	0,84	7,94	5,10	0,79
58	25	7	10	-3,86	0,89	8,32	4,83	0,85
56	22,5	6,5	15	-3,88	0,90	8,44	4,89	0,86
54	20	6	20	-3,90	0,92	8,59	4,97	0,87
52	17,5	5,5	25	-3,65	0,89	8,57	5,29	0,83
50	15	5	30	-3,56	0,87	8,46	5,43	0,81

Tableau 1 : Propriétés électriques des verres de compositions :

$ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-LiF(x)$  avec  $0 \leq x \leq 0,30$ .

La figure 2 permet de comparer la variation des propriétés électriques en fonction de  $x_{AF}$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}$ ) pour les deux séries de verres  $\text{ZrF}_4(0,62-0,4x)-\text{BaF}_2(0,30-0,5x)-\text{LaF}_3(0,08-0,1x)-\text{AF}(x)$ .

Alors que la série du sodium est caractérisée par une diminution régulière de la conductivité et une augmentation de l'énergie d'activation avec  $x_{\text{NaF}}$  croissant, la série du lithium présente un minimum de conductivité associé à un maximum d'énergie d'activation pour  $x_{\text{LiF}} \approx 0,20$ .

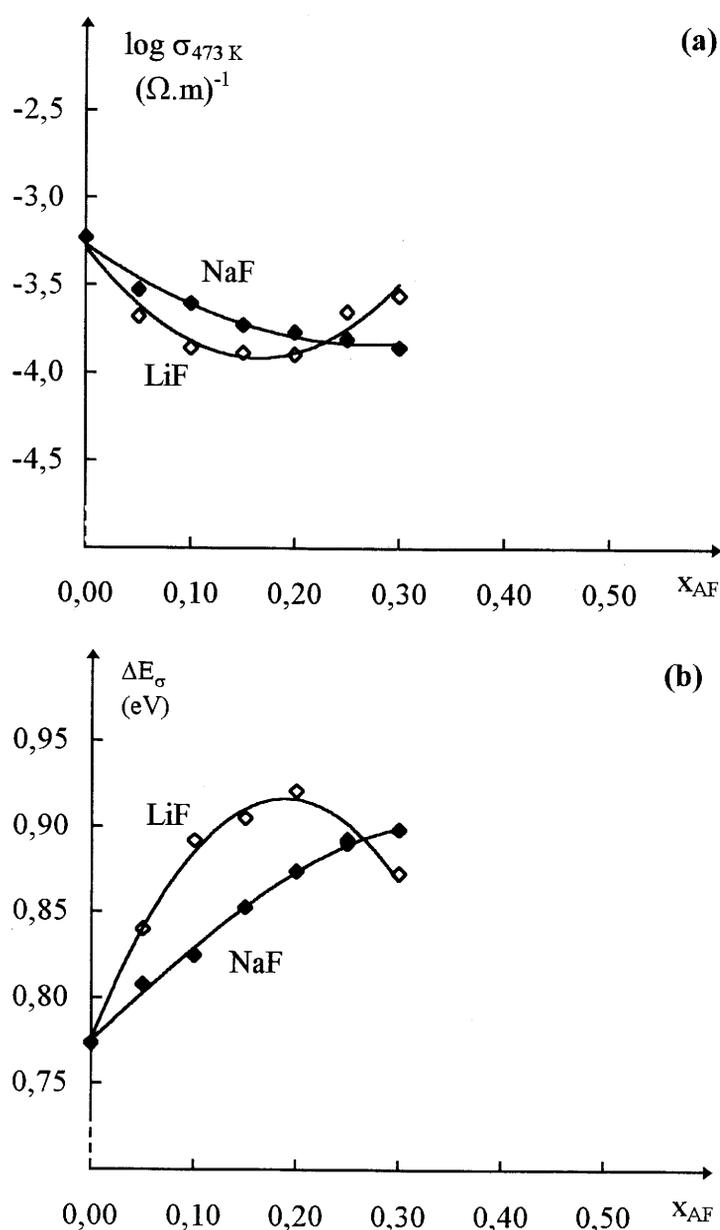


Figure 2 : Variation de la conductivité à 403 K (a) et de l'énergie d'activation,  $\Delta E_{\sigma}$  (b) en fonction du taux de fluorure alcalin pour les verres de compositions :  $\text{ZrF}_4(0,62-0,4x)-\text{BaF}_2(0,30-0,5x)-\text{LaF}_3(0,08-0,1x)-\text{AF}(x)$  avec  $A = \text{Li}$  et  $\text{Na}$ .

Le paramètre de Kohlraush,  $\beta$ , et l'index de découplage,  $R_\tau$ , ont été déterminés pour les verres de la série du lithium. Leurs valeurs ainsi que celles de  $T_g$  sont rassemblées dans le tableau 2. Les variations de  $\beta$  et de  $\log R_\tau$  en fonction de  $x_{AF}$  peuvent être comparées dans les figures 3a et 3b en fonction de la nature de l'ion alcalin.

Composition (% mol.)				$\beta$	$\log R_\tau$	$T_g$ (K)
ZrF <sub>4</sub>	BaF <sub>2</sub>	LaF <sub>3</sub>	LiF			
62	30	8	0	0,74	10,0	580
60	27,5	7,5	5	0,75	9,5	560
58	25	7	10	0,77	9,1	546
56	22,5	6,5	15	0,77	9,0	532
54	20	6	20	0,63	8,9	518
52	17,5	5,5	25	0,59	9,0	506
50	15	5	30	0,56	8,9	596

Tableau 2 : valeurs de  $\beta$ ,  $\log R_\tau$  et  $T_g$  pour les verres de compositions :

$ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-LiF(x)$  avec  $0 \leq x \leq 0,30$ .

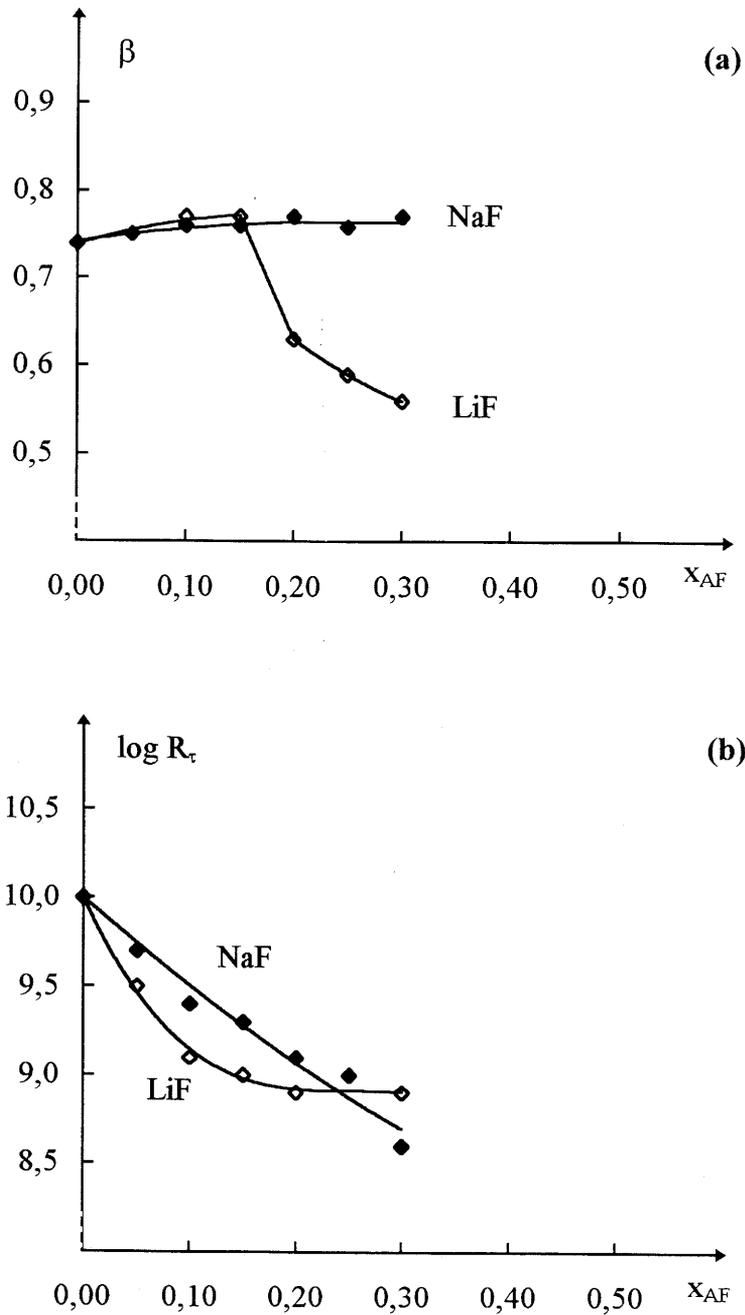


Figure 3 : Variation du paramètre  $\beta$  (a) et de l'index de découplage,  $\log R_\tau$  (b), en fonction du taux de fluorure alcalin pour les verres de compositions :  $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-AF(x)$  avec  $A = Li$  et  $Na$ .

Alors que la variation de  $\log R_{\tau}$  en fonction de  $x_{NaF}$  est régulière dans la série du sodium, deux domaines de composition apparaissent dans la série du lithium (figure 3b).

Le domaine des faibles taux de lithium ( $x_{LiF} \leq 0,20$ ) est caractérisé par une diminution de  $\log R_{\tau}$  lorsque  $x_{LiF}$  augmente. Ce résultat implique un renforcement du couplage entre les mouvements des ions mobiles et ceux de la matrice vitreuse. Il en résulte une augmentation de  $\Delta E_{\sigma}$  et une diminution de la conductivité dans ce domaine de composition (figure 2). Dans ce domaine, les séries du lithium et du sodium ont le même comportement. Cependant, il est plus accentué dans la série du lithium qui est caractérisée par des valeurs plus faibles de  $\log R_{\tau}$  et de  $\log \sigma_{473 K}$ .

Pour les taux de lithium plus élevés ( $x_{LiF} \geq 0,20$ ),  $\log R_{\tau}$  présente un palier alors que la conductivité augmente avec  $x_{LiF}$  croissant.

Une très faible augmentation du paramètre  $\beta$  avec  $x_{AF}$  croissant peut être observée pour les faibles taux de fluorure alcalin ( $x_{AF} \leq 0,15$ ) (figure 3a). Dans ce domaine de composition, le couplage entre porteurs de charge est relativement faible ( $0,74 \leq \beta \leq 0,77$ ) et indépendant de la nature de l'ion alcalin, lithium ou sodium.

En revanche, une brusque décroissance de  $\beta$  apparaît dans la série des verres du lithium au-dessus de  $x_{LiF} \approx 0,15$  alors que, dans ce domaine de composition,  $(\Delta E_{\sigma})_{Li}$  ne présente qu'un minimum aplati pour  $x_{LiF} \approx 0,20$ . La variation de  $\beta$  ne peut donc être corrélée à celle de  $\Delta E_{\sigma}$  et le paramètre  $\beta$  ne peut plus être considéré comme caractéristique d'une coopération entre porteurs de charge dans ce domaine de composition. Un même comportement conduisant à la même conclusion a été observé pour les verres contenant des ions  $Na^+$ , la décroissance rapide de  $\beta$  intervenant cependant pour une valeur plus élevée du taux de fluorure alcalin,  $x_{NaF} \approx 0,25$  (figure 4).

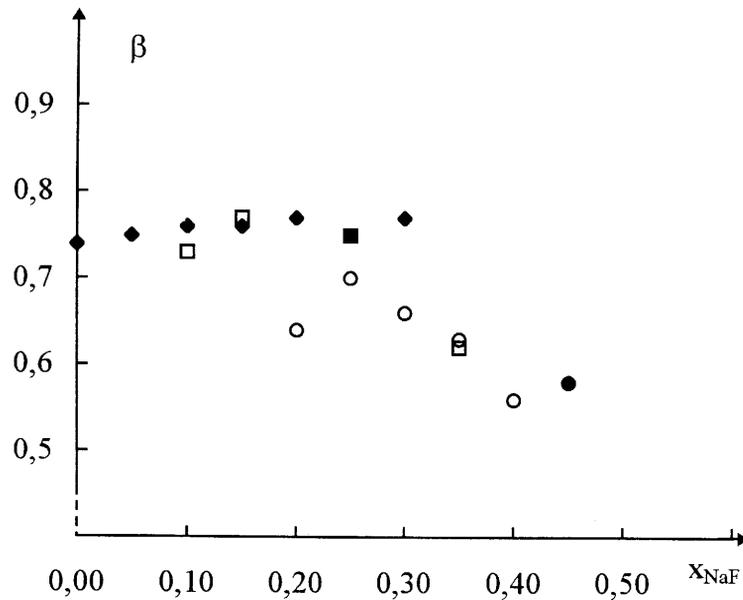


Figure 4 : Variation du paramètre  $\beta$  en fonction du taux de NaF pour les verres de compositions :

- $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-NaF(x)$  avec  $0 \leq x \leq 0,30$  (Série 1) (◆)
- $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$  avec  $0,10 \leq x \leq 0,40$  (série 2) (□)
- $ZrF_4(0,50)-LaF_3(0,43-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,05)$  avec  $0,20 \leq x \leq 0,40$  (série 3) (○)
- $ZrF_4(0,45)-LaF_3(0,03)-NaF(0,45)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,05)$  (verre  $x_{NaF} = 0,45$ ) (●).

La variation de  $T_g$  en fonction de  $x_{AF}$  est reportée dans la figure 5 pour les deux séries analogues de verres du lithium et du sodium : une diminution de  $T_g$  avec  $x_{AF}$  croissant est observée pour chacune des deux séries. Quel que soit  $x_{AF}$ , la valeur de  $T_g$  est plus faible lorsque  $A = Li$  que lorsque  $A = Na$ .

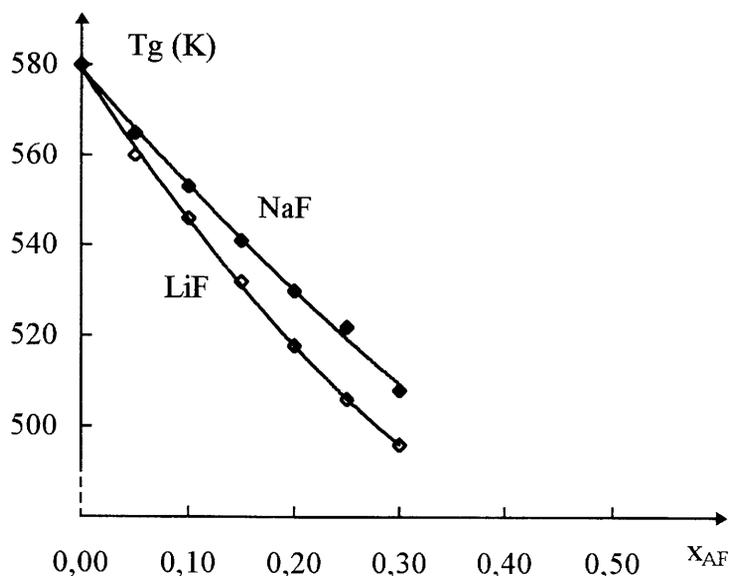


Figure 5 : Variation de la température de transition vitreuse,  $T_g$ , en fonction du taux de fluorure alcalin pour les verres de compositions :  $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-AF(x)$  avec  $A = Li$  et  $Na$ .

La variation des divers paramètres de conductivité avec  $x_{AF}$  croissant permet de supposer que la série du lithium est caractérisée, dans le domaine des faibles taux de substitution, par des porteurs de charge de même nature que dans la série du sodium : les ions  $F^-$  mobiles. La diminution de conductivité observée avec  $x_{LiF}$  croissant est liée, comme dans la série du sodium, au piégeage des ions  $F^-$  mobiles par les premiers ions  $Li^+$  introduits dans les verres fluorés. Ce piégeage est plus important dans le cas des verres de lithium que dans celui des verres de sodium.

La présence d'un minimum de conductivité pour  $x_{LiF} \approx 0,20$  et le changement de pente observé pour  $x_{LiF} \approx 0,20$  dans la variation de  $\log R_\tau$  en fonction de  $x_{LiF}$  pourraient correspondre au passage d'une conductivité due préférentiellement aux ions  $F^-$  à une conductivité due préférentiellement aux ions  $Li^+$ .

Pour justifier de telles hypothèses, nous avons entrepris une étude R.M.N. des deux noyaux ( $^{19}\text{F}$  et  $^7\text{Li}$ ) afin de déterminer dans la série des verres du lithium la nature des ions mobiles et leurs propriétés de diffusion.

#### ***IV.A.2. ETUDE PAR R.M.N..***

##### **IV.A.2.a. R.M.N. du $^{19}\text{F}$ .**

L'étude de la variation thermique des spectres R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  a été réalisée pour chaque composition étudiée dans un domaine de température compris entre 123 et 403 K.

Les spectres à basse température (123 K) peuvent être simulés par deux pics,  $p_1$  et  $p_2$ , représentés par des fonctions gaussiennes. Les ions  $\text{F}^-$  sont donc fixes à cette température. Quand la température augmente, un troisième pic,  $p_m$ , représenté par une fonction lorentzienne et donc représentatif des anions mobiles, apparaît et grandit au détriment des deux autres (figure 6). Le tableau 3 rassemble les données des simulations des spectres à 123 et 403 K des différentes compositions.

Les spectres sont caractérisés par un déplacement des pics vers les basses fréquences quand le taux de  $\text{LiF}$  augmente. Un résultat analogue a été observé dans la série des verres du sodium.

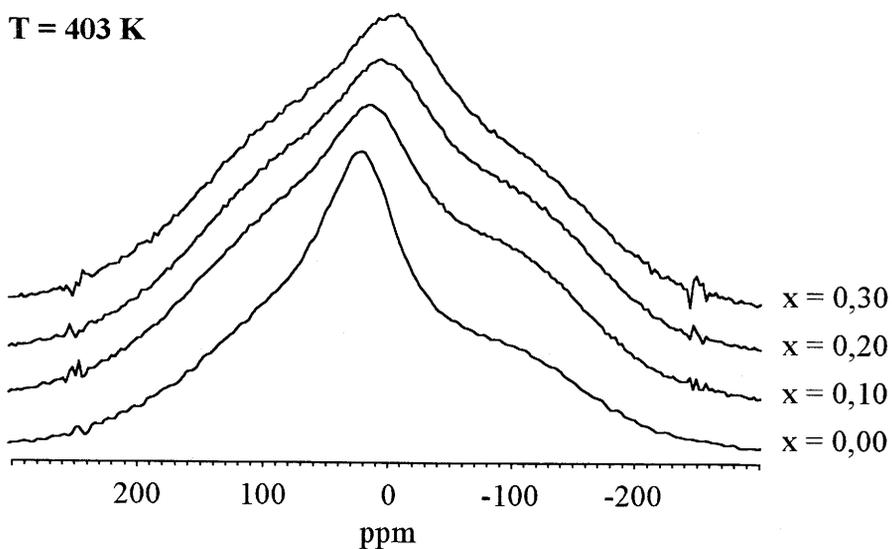
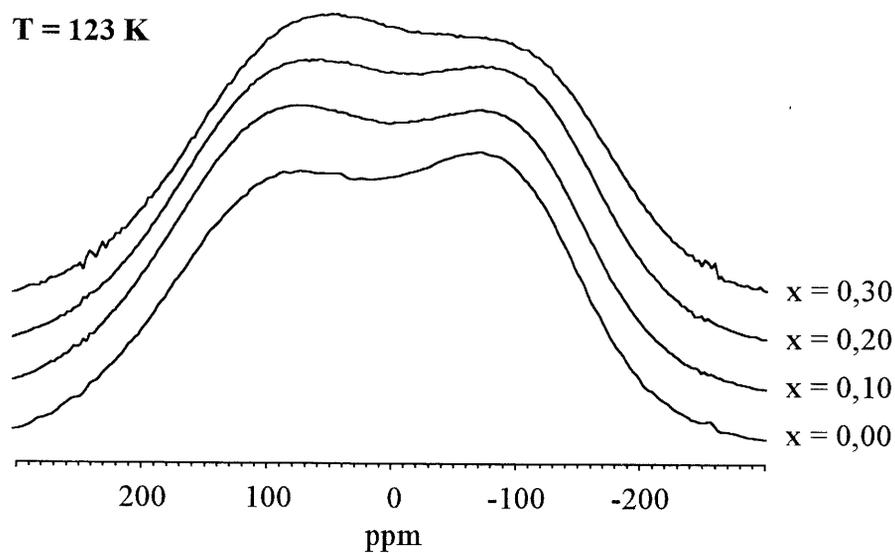


Figure 6 : Spectres R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  à 123 et 403 K pour les verres de compositions :  $\text{ZrF}_4(0,62-0,4x)-\text{BaF}_2(0,30-0,5x)-\text{LaF}_3(0,08-0,1x)-\text{LiF}(x)$  avec  $x = 0 - 0,10 - 0,20$  et  $0,30$ .

Echantillon	Température (K)	Nom	Type	Position ± 5 (ppm)	Largeur ± 0,5 (kHz)	Aire ± 3 (%)
x = 0,00	123	p <sub>1</sub>	Gauss.	88	40,0	57
		p <sub>2</sub>	Gauss.	-92	31,0	43
		p <sub>m</sub>	Lorentz.	22	14,1	36
	403	p <sub>1</sub>	Gauss.	88	33,2	36
		p <sub>2</sub>	Gauss.	-92	33,4	28
		p <sub>m</sub>	Lorentz.	22	14,1	36
x = 0,05	123	p <sub>1</sub>	Gauss.	80	37,5	61
		p <sub>2</sub>	Gauss.	-78	29,2	39
		p <sub>m</sub>	Lorentz.	23	15,3	28
	403	p <sub>1</sub>	Gauss.	80	33,3	41
		p <sub>2</sub>	Gauss.	-78	31,1	31
		p <sub>m</sub>	Lorentz.	23	15,3	28
x = 0,10	123	p <sub>1</sub>	Gauss.	75	37,3	61
		p <sub>2</sub>	Gauss.	-85	29,8	39
		p <sub>m</sub>	Lorentz.	13	17,1	25
	403	p <sub>1</sub>	Gauss.	75	33,6	43
		p <sub>2</sub>	Gauss.	-85	31,1	32
		p <sub>m</sub>	Lorentz.	13	17,1	25
x = 0,15	123	p <sub>1</sub>	Gauss.	77	37,4	58
		p <sub>2</sub>	Gauss.	-83	29,9	42
		p <sub>m</sub>	Lorentz.	8	17,9	23
	403	p <sub>1</sub>	Gauss.	77	33,8	44
		p <sub>2</sub>	Gauss.	-83	29,8	33
		p <sub>m</sub>	Lorentz.	8	17,9	23
x = 0,20	123	p <sub>1</sub>	Gauss.	70	37,4	60
		p <sub>2</sub>	Gauss.	-91	30,7	40
		p <sub>m</sub>	Lorentz.	2	18,9	25
	403	p <sub>1</sub>	Gauss.	70	33,9	44
		p <sub>2</sub>	Gauss.	-91	30,6	31
		p <sub>m</sub>	Lorentz.	2	18,9	25
x = 0,25	123	p <sub>1</sub>	Gauss.	71	37,9	60
		p <sub>2</sub>	Gauss.	-90	31,1	40
		p <sub>m</sub>	Lorentz.	1	19,1	24
	403	p <sub>1</sub>	Gauss.	71	34,5	45
		p <sub>2</sub>	Gauss.	-90	31,2	31
		p <sub>m</sub>	Lorentz.	1	19,1	24
x = 0,30	123	p <sub>1</sub>	Gauss.	59	38,2	62
		p <sub>2</sub>	Gauss.	-101	31,6	38
		p <sub>m</sub>	Lorentz.	-6	19,1	25
	403	p <sub>1</sub>	Gauss.	59	37,4	51
		p <sub>2</sub>	Gauss.	-101	29,3	24
		p <sub>m</sub>	Lorentz.	-6	19,1	25

Tableau 3 : Caractéristiques spectrales (obtenues par simulation) des verres de compositions :  $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-LiF(x)$  avec  $0 \leq x \leq 0,30$ .

IV.A.2.b. R.M.N. du  ${}^7\text{Li}$ .

Les spectres du  ${}^7\text{Li}$  ont été réalisés pour chaque composition vitreuse dans le domaine de température compris entre 193 et 403 K.

La figure 7 représente à titre d'exemple la variation thermique du spectre du verre  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,15)\text{-LaF}_3(0,05)\text{-LiF}(0,30)$ .

Du fait de la nature vitreuse des échantillons, les épaulements dus aux interactions quadripolaires situés de part et d'autre de la raie centrale sont faibles et étalés sur une large plage de fréquences. Ils diminuent à température croissante mais subsistent encore à la température la plus élevée étudiée (403 K). Les interactions dipolaires de type lithium-lithium et lithium-fluor apparaissent cependant comme les principales responsables de la forme et de la largeur de raie du spectre du  ${}^7\text{Li}$ .

Lorsque la température augmente, les compositions vitreuses correspondant à  $0,10 \leq x_{\text{LiF}} \leq 0,30$  sont caractérisées par une diminution de la largeur à mi-hauteur du pic (tableau 4). Cette diminution est d'autant plus grande et apparaît à une température d'autant plus basse que  $x_{\text{LiF}}$  est plus élevé (figure 8). La mobilité des ions  $\text{Li}^+$  est donc d'autant plus grande que  $x_{\text{LiF}}$  est plus élevé.

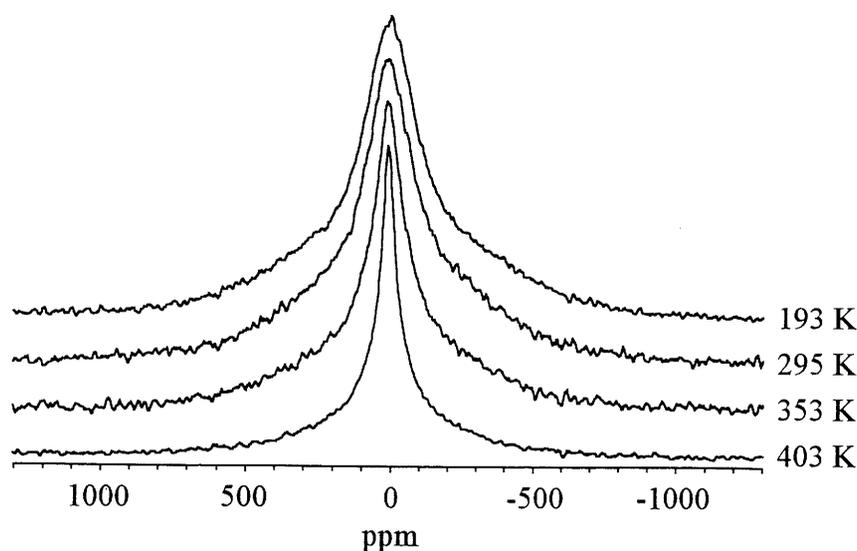


Figure 7 : Variation thermique des spectres R.M.N. du  ${}^7\text{Li}$  pour le verre  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,15)\text{-LaF}_3(0,05)\text{-LiF}(0,30)$ .

T(K)	$X_{LiF}$					
	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
	Largeur à mi-hauteur (kHz) $\pm 5\%$					
193	-	22,5	22,1	22,6	22,9	22,1
253	-	22,0	-	21,4	-	-
273	-	-	-	20,5	-	-
293	22,0	21,4	-	20,2	19,1	-
295	-	-	-	-	-	19,9
296	-	-	19,8	-	-	-
313	-	-	-	19,1	-	-
333	-	19,6	-	17,9	-	-
353	-	18,5	-	16,2	-	13,4
373	-	17,0	-	13,9	-	-
393	-	16,2	-	11,3	-	-
403	-	14,7	13,8	10,1	6,4	6,4

Tableau 4 : Largeur à mi-hauteur en fonction de la température des spectres R.M.N. du  $^7Li$  pour les verres de compositions :  
 $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-LiF(x)$  avec  $0 \leq x \leq 0,30$ .

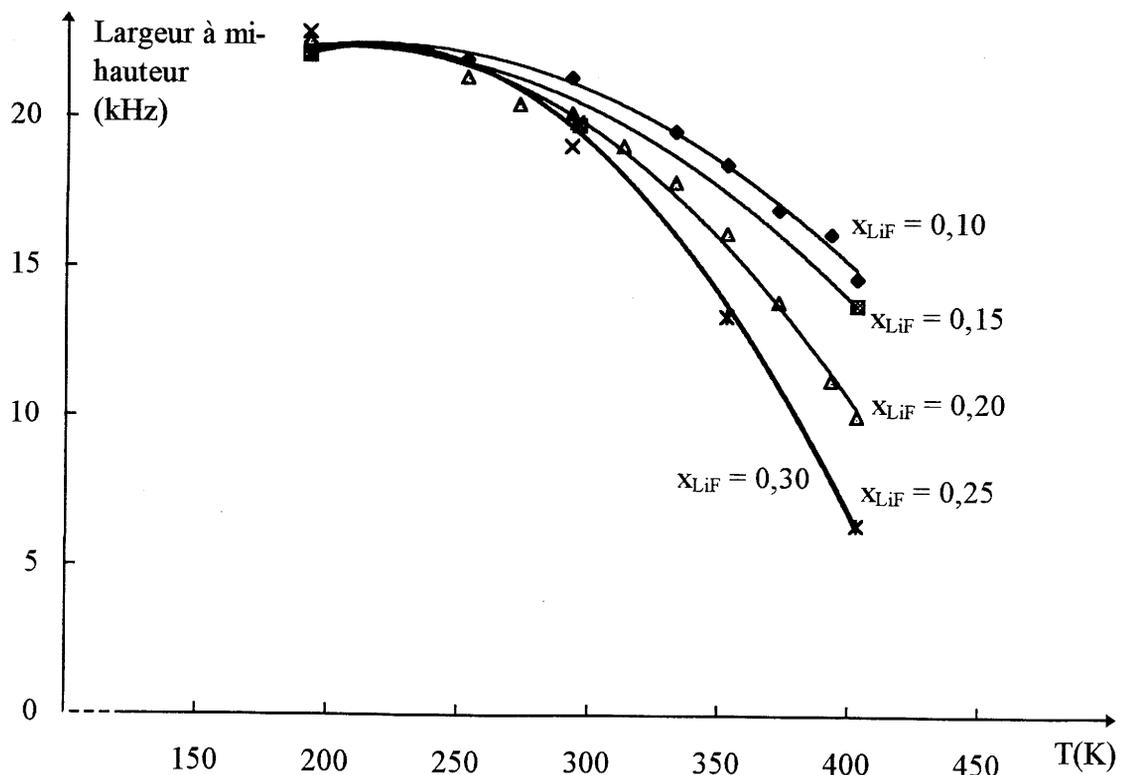


Figure 8 : Variation en fonction de la température de la largeur à mi-hauteur des spectres R.M.N. du  $^7Li$  pour les verres de compositions :  
 $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-LiF(x)$  avec  $0 \leq x \leq 0,30$ .

Le rétrécissement de la raie intervient lorsque la fréquence de saut  $\nu_s$  des ions  $\text{Li}^+$  est de l'ordre de grandeur de la valeur de largeur de raie du réseau rigide. La variation thermique de  $\nu_s$  se déduit de celle de la largeur de raie à mi-hauteur grâce à l'expression [1] :

$$\nu_s = \frac{\alpha \left[ \Delta\nu_{1/2} - \Delta\nu_r \right]}{\text{tg} \left[ \frac{\pi}{2} \frac{|\Delta\nu_{1/2} - \Delta\nu_r|^2}{\Delta\nu_R - \Delta\nu_r} \right]}$$

- où :
- $\Delta\nu_{1/2}$  est la largeur à mi-hauteur mesurée à la température  $T$ ,
  - $\Delta\nu_R$  est la largeur à mi-hauteur de la raie représentative du réseau rigide enregistrée à basse température,
  - $\Delta\nu_r$  est la largeur de raie résiduelle due aux inhomogénéités de champ,
  - $\alpha$  est un facteur de forme de raie choisi égal à 1 dans le cas présent (la partie centrale de la raie du réseau rigide à basse température correspond à une fonction gaussienne).

La variation de  $\log \nu_s$  en fonction de  $1000/T$  est donnée dans la figure 9 pour l'échantillon correspondant à  $x_{\text{LiF}} = 0,20$ . Dans le domaine de haute température ( $350 \text{ K} \leq T \leq 403 \text{ K}$ ),  $\nu_s$  augmente et suit une loi :

$$\nu_s = \nu_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_F}{kT}\right)$$

L'énergie d'activation  $\Delta E_F$  déduite pour ce matériau ( $\Delta E_F \approx 0,17 \text{ eV}$ ) est nettement plus faible que l'énergie d'activation  $\Delta E_\sigma$  ( $\Delta E_\sigma = 0,92 \text{ eV}$ ) déterminée par spectroscopie d'impédance. Il en résulte que les mouvements des ions  $\text{Li}^+$  à l'échelle de la R.M.N. sont des mouvements à courte distance.

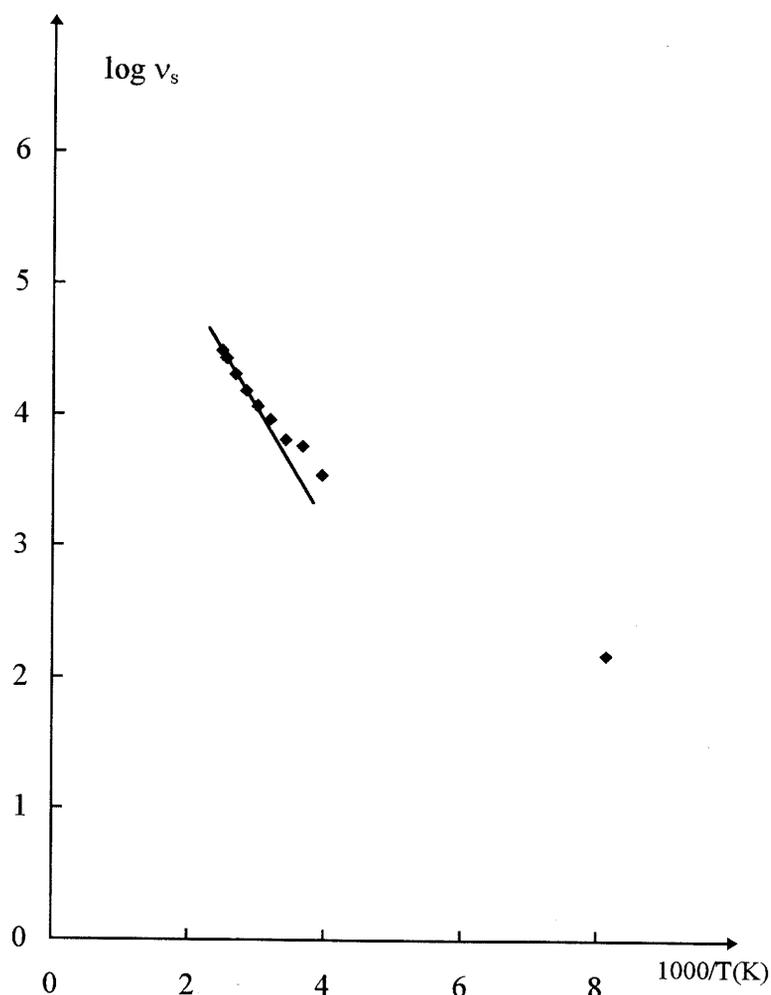


Figure 9 : variation de  $\log v_s$  en fonction de  $1000/T$  pour le verre de composition :  $ZrF_4(0,54)-BaF_2(0,20)-LaF_3(0,06)-LiF(0,20)$ .

L'étude des verres de cette série du lithium par R.M.N. du  $^{19}F$  et du  $^7Li$  a mis en évidence une contribution mixte des ions  $F^-$  et  $Li^+$  comme porteurs de charge dans ces matériaux. La contribution des ions  $F^-$  diminue et celle des ions  $Li^+$  augmente lorsque  $x_{LiF}$  augmente. Ces résultats justifient la présence d'un minimum de conductivité observé pour  $x_{LiF} \approx 0,20$  par spectroscopie d'impédance. Ce minimum correspond au passage avec  $x_{LiF}$  croissant d'une conductivité préférentiellement anionique à une conductivité préférentiellement cationique.

**IV.B. PROPRIETES ELECTRIQUES ET DE DIFFUSION DES VERRES  
APPARTENANT AU SYSTEME  $ZrF_4$ - $BaF_2$ - $ThF_4$ - $LiF$  ET  
COMPORTANT DES TAUX ELEVES DE  $LiF$  ( $0,20 \leq x_{LiF} \leq 0,60$ ).**

***IV.B.1. MESURES ELECTRIQUES.***

Les compositions des verres constituant la deuxième série des verres du lithium sont les suivantes :

- $ZrF_4(0,50)$ - $BaF_2(0,20)$ - $ThF_4(0,10)$ - $LiF(0,20)$
- $ZrF_4(0,40)$ - $BaF_2(0,25)$ - $ThF_4(0,10)$ - $LiF(0,25)$
- $ZrF_4(0,40)$ - $BaF_2(0,20)$ - $ThF_4(0,10)$ - $LiF(0,30)$
- $ZrF_4(0,35)$ - $BaF_2(0,20)$ - $ThF_4(0,10)$ - $LiF(0,35)$
- $ZrF_4(0,35)$ - $BaF_2(0,15)$ - $ThF_4(0,10)$ - $LiF(0,40)$
- $ZrF_4(0,30)$ - $BaF_2(0,15)$ - $ThF_4(0,10)$ - $LiF(0,45)$
- $ZrF_4(0,25)$ - $BaF_2(0,15)$ - $ThF_4(0,10)$ - $LiF(0,50)$
- $ZrF_4(0,20)$ - $BaF_2(0,10)$ - $ThF_4(0,10)$ - $LiF(0,60)$ .

Nous avons représenté dans la figure 10 la variation de la conductivité en fonction de la température. Dans tous les cas, le comportement électrique est de type Arrhénius

$\sigma \cdot T = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_\sigma}{kT}\right)$ . Les paramètres électriques sont rassemblés dans le tableau 5.

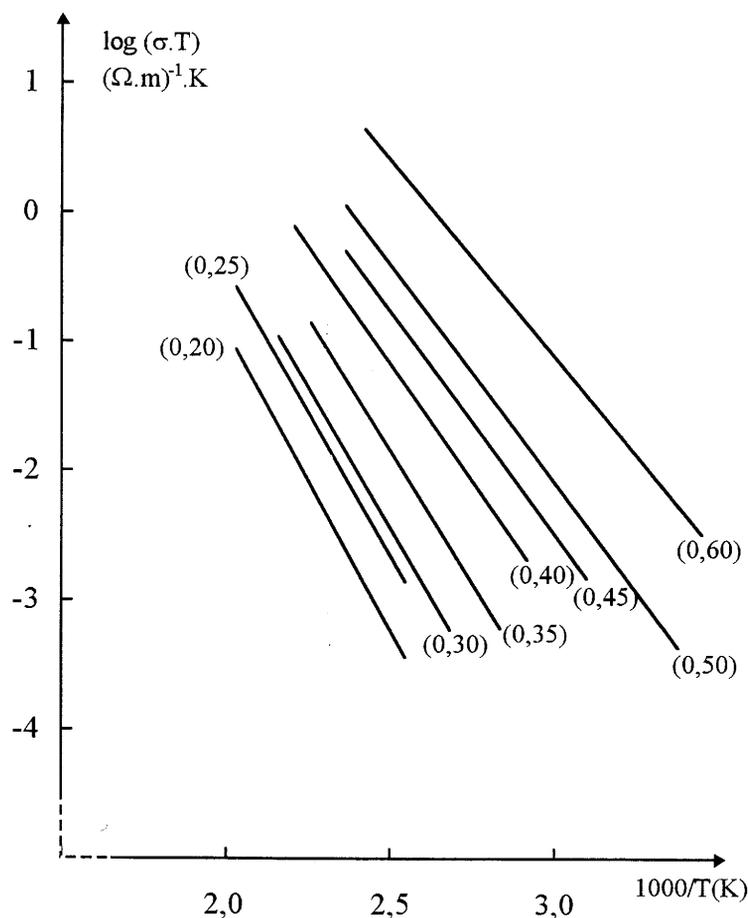


Figure 10 : Variation de la conductivité en fonction de la température pour les verres appartenant au système  $ZrF_4-BaF_2-ThF_4-LiF$ . (Les taux de LiF sont indiqués entre parenthèses).

Composition (% mol.)				$\log \sigma_{473 K}$	$\Delta E_{\sigma}$	$\log \sigma_0$	$\log f_p(473 K)$	$\Delta E_f$
ZrF <sub>4</sub>	BaF <sub>2</sub>	ThF <sub>4</sub>	LiF	$\pm 0,05 (\Omega.m)^{-1}$	$\pm 0,02 (eV)$	$(\Omega.m)^{-1}.K$	$\pm 0,02 (Hz)$	$\pm 0,02 (eV)$
50	20	10	20	-4,14	0,91	8,28	4,68	0,87
40	25	10	25	-3,63	0,88	8,37	5,17	0,83
40	20	10	30	-3,43	0,86	8,45	5,38	0,82
35	20	10	35	-2,94	0,82	8,42	5,97	0,79
35	15	10	40	-2,44	0,72	7,95	6,36	0,70
30	15	10	45	-2,09	0,69	7,89	6,70	0,67
25	15	10	50	-1,77	0,67	8,04	7,10	0,66
20	10	10	60	-1,07	0,61	8,05	7,73	0,59

Tableau 5 : Propriétés électriques des verres appartenant au système  $ZrF_4-BaF_2-ThF_4-LiF$ .

La figure 11 donne la variation de  $\log \sigma_{473 \text{ K}}$  et de  $\Delta E_{\sigma}$  en fonction de  $x_{\text{LiF}}$  pour les verres étudiés :  $\log \sigma_{473 \text{ K}}$  augmente et  $\Delta E_{\sigma}$  diminue régulièrement lorsque  $x_{\text{LiF}}$  augmente dans le domaine de composition  $0,20 \leq x_{\text{LiF}} \leq 0,60$ .

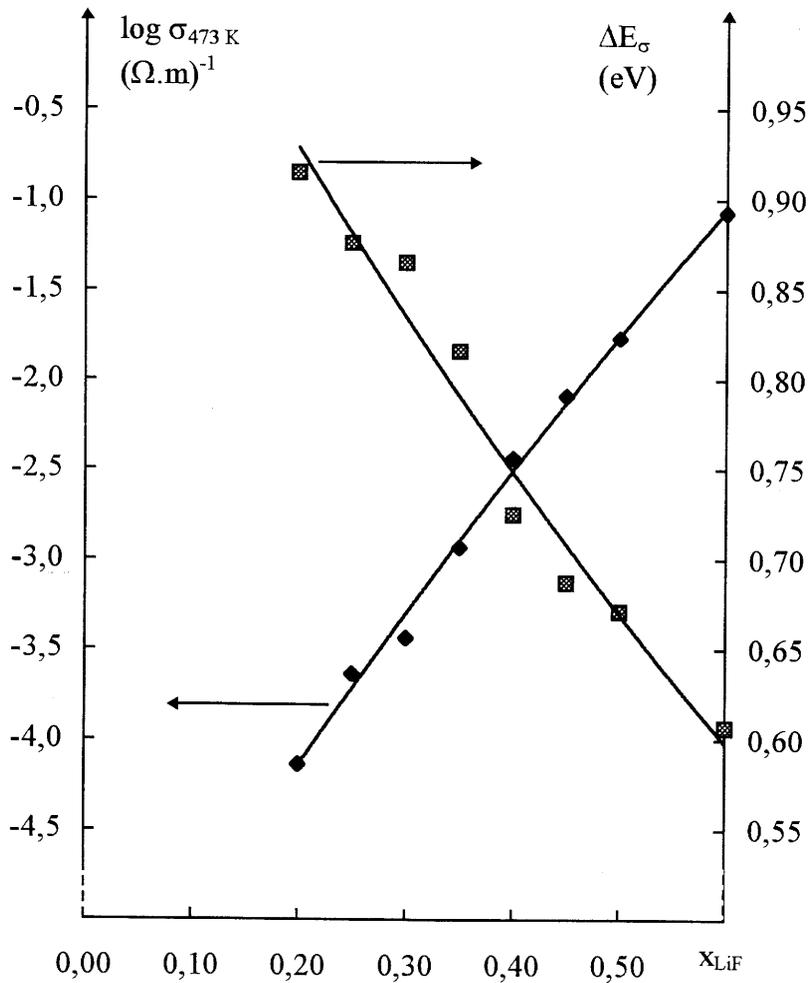


Figure 11 : Variation de la conductivité,  $\log \sigma_{473 \text{ K}}$ , et de l'énergie d'activation,  $\Delta E_{\sigma}$ , en fonction du taux de LiF pour les verres appartenant au système  $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-ThF}_4\text{-LiF}$ .

L'énergie d'activation déterminée pour chaque composition à partir de la fréquence du pic de modulus est voisine de l'énergie d'activation de conductivité (tableau 5). La conductivité dans ces verres est donc due à un mécanisme de "hopping".

Les valeurs du paramètre de Kohlrausch  $\beta$  et de l'index de découplage  $R_\tau$  déterminées à l'aide du formalisme du modulus sont rassemblées dans le tableau 6, ainsi que les valeurs de  $T_g$ .  $\log R_\tau$  augmente régulièrement avec  $x_{LiF}$  croissant dans tout le domaine de composition ( $0,20 \leq x_{LiF} \leq 0,60$ ) (figure 12a), résultat en accord avec la variation des propriétés électriques.

En revanche, un minimum du paramètre  $\beta$  apparaît pour  $x_{LiF} \approx 0,35$  (figure 12b) ; d'autre part, une diminution régulière de  $T_g$  est observée avec  $x_{LiF}$  croissant (figure 13).

Composition (% mol.)				$\beta$	$\log R_\tau$	$T_g$ (K)
ZrF <sub>4</sub>	BaF <sub>2</sub>	ThF <sub>4</sub>	LiF			
50	20	10	20	0,68	8,7	528
40	25	10	25	0,67	9,1	525
40	20	10	30	0,63	9,3	521
35	20	10	35	0,57	9,7	511
35	15	10	40	0,59	9,9	501
30	15	10	45	0,61	10,2	505
25	15	10	50	0,61	10,6	499
20	10	10	60	0,64	11,1	493

Tableau 6 : Valeurs de  $\beta$ ,  $\log R_\tau$  et  $T_g$  pour les verres appartenant au système  $ZrF_4$ - $BaF_2$ - $ThF_4$ - $LiF$ .

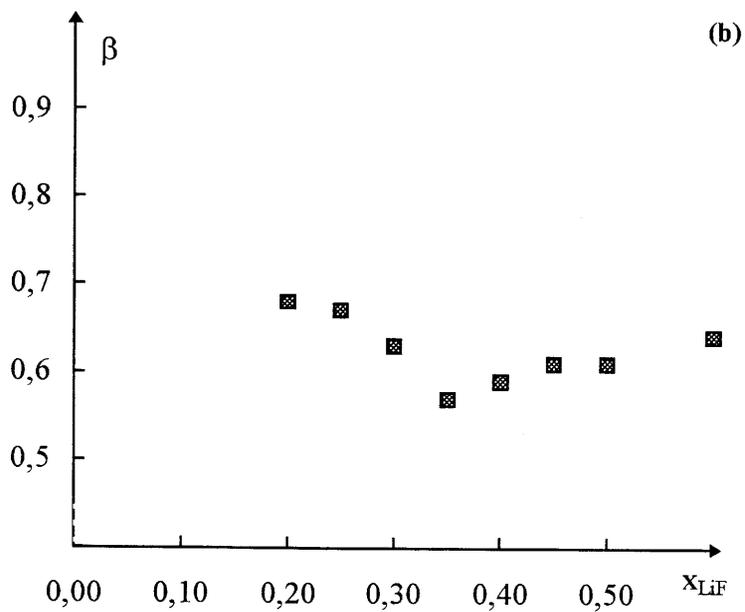
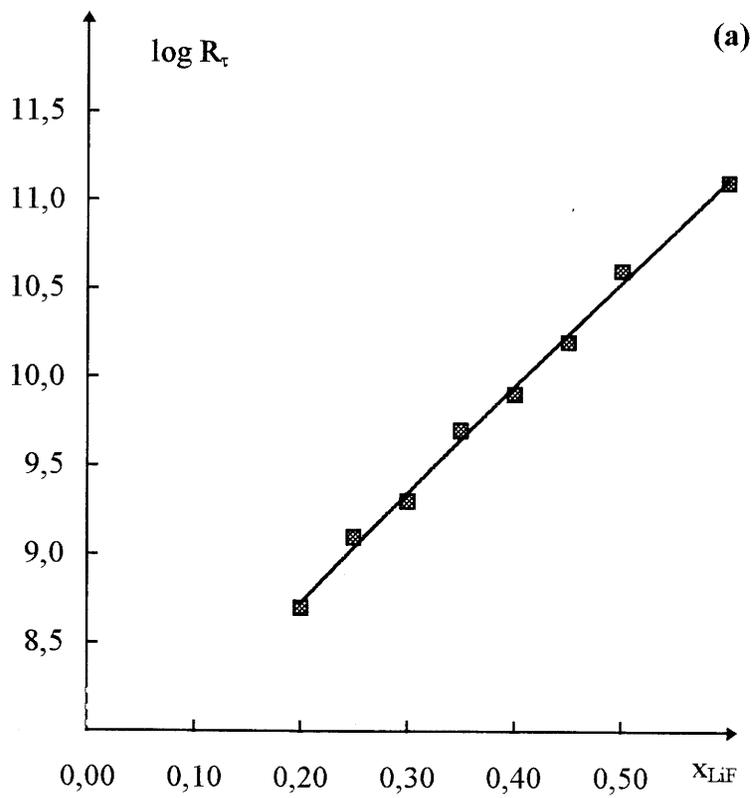


Figure 12 : Variation de l'index de découplage  $\log R_{\tau}$  (a) et du paramètre  $\beta$  (b) en fonction du taux de LiF pour les verres appartenant au système  $ZrF_4-BaF_2-ThF_4-LiF$ .

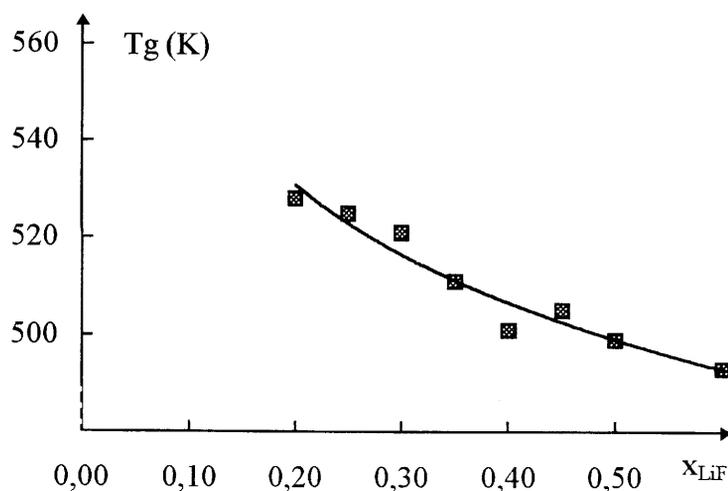


Figure 13 : Variation de la température de transition vitreuse,  $T_g$ , en fonction du taux de LiF pour les verres appartenant au système  $ZrF_4-BaF_2-ThF_4-LiF$ .

Une étude R.M.N. des noyaux  $^{19}F$  et  $^7Li$  a été entreprise afin de déterminer la nature des ions mobiles et leurs propriétés de diffusion dans cette seconde série des verres du lithium.

## IV.B.2. ETUDE PAR R.M.N..

### IV.B.2.a. R.M.N. du $^{19}F$ .

L'étude de la variation thermique des spectres R.M.N. du  $^{19}F$  a été réalisée pour chaque composition dans un domaine de température compris entre 123 et 403 K.

Les spectres des verres peuvent être simulés, comme ceux des séries précédentes, à basse température par deux pics  $p_1$  et  $p_2$  correspondant à des fonctions gaussiennes, puis à température croissante par trois pics  $p_1$ ,  $p_2$  et  $p_m$ , le dernier correspondant à une fonction lorentzienne. Lorsque la température augmente, le pic  $p_m$  correspondant aux anions mobiles à l'échelle de la R.M.N. grandit au détriment des deux autres. Les spectres R.M.N. du  $^{19}F$  à 123 et 403 K sont donnés dans la figure 14. Les données de simulation des spectres sont rassemblées dans le tableau 7.

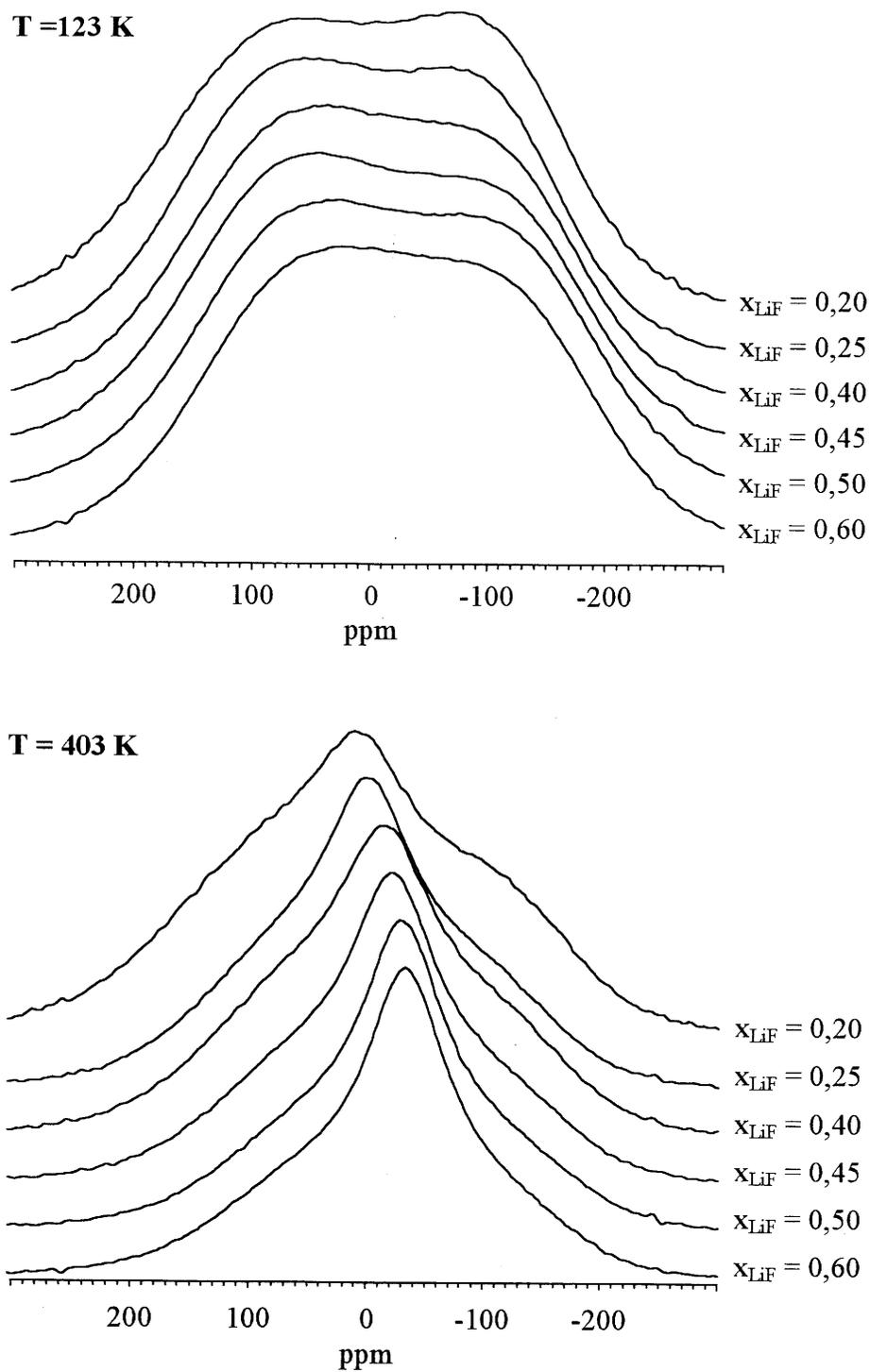


Figure 14 : Spectres R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  à 123 et 403 K pour les verres appartenant au système  $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-ThF}_4\text{-LiF}$ .

Composition (% mol.)				Température (K)	Nom	Type	Position $\pm 3$ (ppm)	Largeur $\pm 0,5$ (kHz)	Aire $\pm 3$ (%)
ZrF <sub>4</sub>	BaF <sub>2</sub>	ThF <sub>4</sub>	LiF						
50	20	10	20	123	p <sub>1</sub>	Gauss.	77	42,0	62
					p <sub>2</sub>	Gauss.	-105	31,9	38
				403	p <sub>1</sub>	Gauss.	77	41,3	48
					p <sub>2</sub>	Gauss.	-105	32,2	27
					p <sub>m</sub>	Lorentz.	6	19,4	25
40	25	10	25	123	p <sub>1</sub>	Gauss.	74	39,9	61
					p <sub>2</sub>	Gauss.	-101	31,5	39
				403	p <sub>1</sub>	Gauss.	74	36,8	37
					p <sub>2</sub>	Gauss.	-101	32,8	27
					p <sub>m</sub>	Lorentz.	-1	16,4	36
35	15	10	40	123	p <sub>1</sub>	Gauss.	63	42,3	64
					p <sub>2</sub>	Gauss.	-113	32,5	36
				403	p <sub>1</sub>	Gauss.	63	38,9	41
					p <sub>2</sub>	Gauss.	-113	33,5	26
					p <sub>m</sub>	Lorentz.	-16	17,3	33
30	15	10	45	123	p <sub>1</sub>	Gauss.	61	40,6	59
					p <sub>2</sub>	Gauss.	-120	34,4	41
				403	p <sub>1</sub>	Gauss.	63	35,5	34
					p <sub>2</sub>	Gauss.	-120	32,5	24
					p <sub>m</sub>	Lorentz.	-25	16,1	42
25	15	10	50	123	p <sub>1</sub>	Gauss.	61	40,1	58
					p <sub>2</sub>	Gauss.	-123	35,5	42
				403	p <sub>1</sub>	Gauss.	61	35,0	27
					p <sub>2</sub>	Gauss.	-123	31,9	20
					p <sub>m</sub>	Lorentz.	-32	16,4	53
20	10	10	60	123	p <sub>1</sub>	Gauss.	56	40,9	59
					p <sub>2</sub>	Gauss.	-120	35,4	41
				403	p <sub>1</sub>	Gauss.	56	37,1	29
					p <sub>2</sub>	Gauss.	-120	29,9	18
					p <sub>m</sub>	Lorentz.	-35	15,9	52

Tableau 7 : Caractéristiques spectrales (obtenues par simulation) des verres appartenant au système ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-ThF<sub>4</sub>-LiF.

La forme des spectres de basse température est indépendante du taux de LiF. Nous pouvons simplement noter un déplacement du spectre vers les basses fréquences lorsque  $x_{\text{LiF}}$  augmente, résultat analogue à ceux observés dans les séries précédentes du sodium et du lithium.

Les spectres de haute température subissent, quant à eux, une forte variation (figure 14). De manière générale, la surface du pic  $p_m$  correspondant aux ions  $F^-$  mobiles à l'échelle de la R.M.N. augmente avec le taux de LiF tandis que sa largeur à mi-hauteur diminue indiquant ainsi une augmentation du nombre et de la mobilité de ces anions.

Les données expérimentales de la surface de pic  $p_m$  et de sa largeur à 403 K sont reportées dans les figures 15 et 16 en fonction de  $x_{\text{BaF}_2}$  et de  $x_{\text{LiF}}$ . La comparaison des points représentatifs des verres correspondant à une même valeur du taux de  $\text{BaF}_2$  ( $x_{\text{BaF}_2} = 0,15$ ) montre que, dans cette série de verres comportant des taux de lithium élevés, la surface et la largeur à mi-hauteur du pic  $p_m$  sont indépendants de  $x_{\text{BaF}_2}$ . En revanche une augmentation régulière de la surface du pic et une diminution quasi-linéaire de la largeur de raie avec  $x_{\text{LiF}}$  sont mises en évidence. Le point expérimental correspondant à  $x_{\text{BaF}_2} = 0,25$  dans la figure 16b est situé au-dessous de la droite représentative de la variation de la largeur de raie en fonction de  $x_{\text{LiF}}$ . Cet écart peut s'expliquer par une contribution supplémentaire d'ions  $F^-$  mobiles à l'échelle de la R.M.N. dans l'environnement des ions  $\text{Ba}^{2+}$  au sein de ce matériau caractérisé par un taux de  $\text{BaF}_2$  supérieur à 0,20.

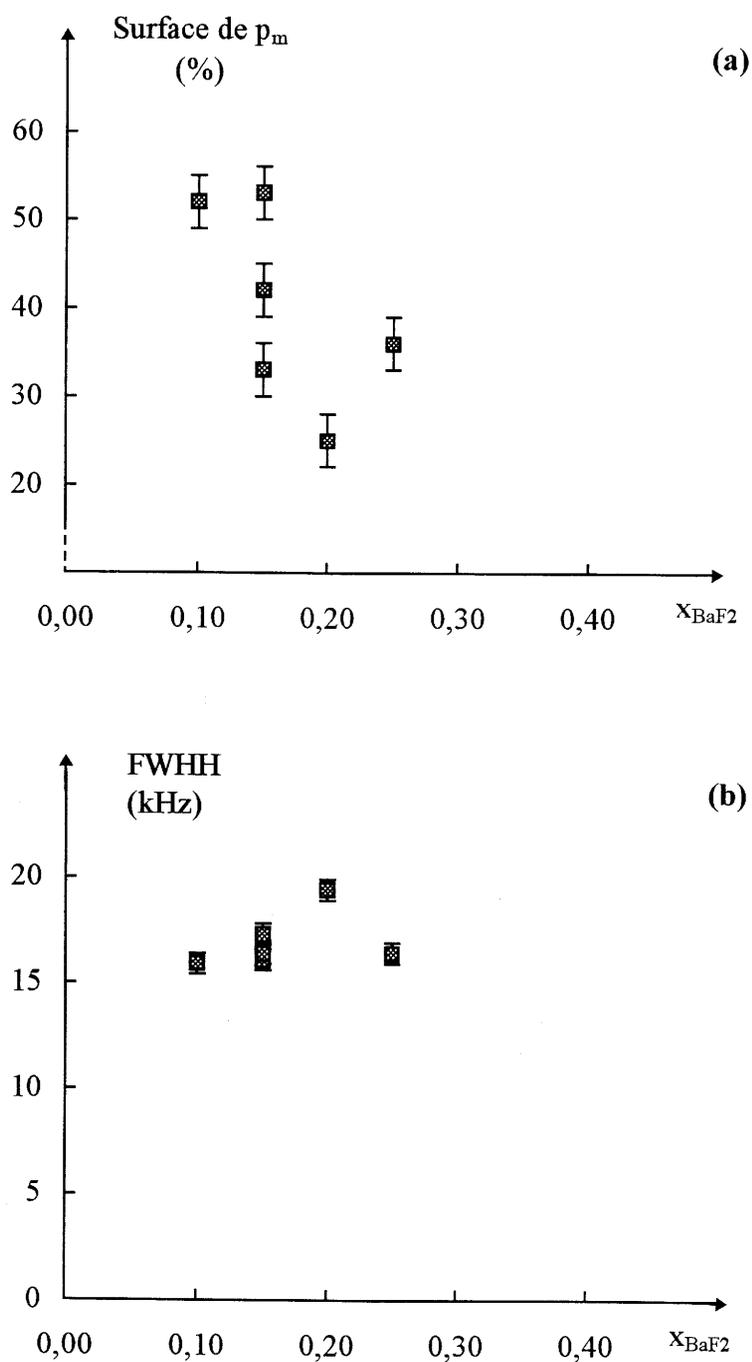


Figure 15 : Variation de la surface relative (a) et de la largeur de raie, FWHH (b), du pic  $p_m$  à 403 K en fonction du taux de  $BaF_2$  pour les verres appartenant au système  $ZrF_4-BaF_2-ThF_4-LiF$ .

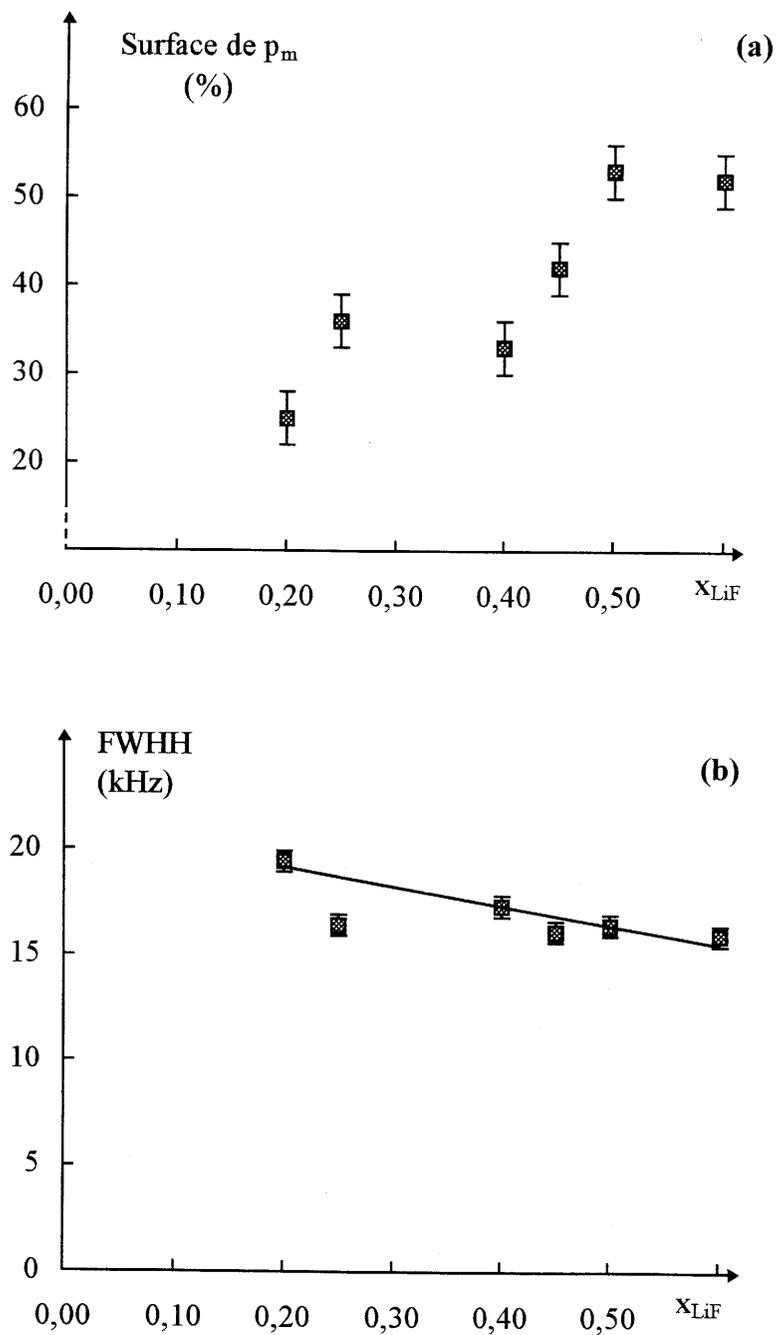


Figure 16 : Variation de la surface relative (a) et largeur de raie, FWHH (b), du pic  $p_m$  à 403 K en fonction du taux de LiF pour les verres appartenant au système  $ZrF_4-BaF_2-ThF_4-LiF$ .

IV.B.2.b. R.M.N. du  $^7\text{Li}$ .

Les spectres du  $^7\text{Li}$  ont été réalisés dans le domaine de température compris entre 193 et 403 K pour les verres de compositions :

- $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,20)\text{-ThF}_4(0,10)\text{-LiF}(0,20)$
- $\text{ZrF}_4(0,35)\text{-BaF}_2(0,15)\text{-ThF}_4(0,10)\text{-LiF}(0,40)$
- $\text{ZrF}_4(0,25)\text{-BaF}_2(0,15)\text{-ThF}_4(0,10)\text{-LiF}(0,50)$
- $\text{ZrF}_4(0,20)\text{-BaF}_2(0,10)\text{-ThF}_4(0,10)\text{-LiF}(0,60)$ .

A titre d'exemple, la figure 17 donne la variation thermique du spectre du verre correspondant à  $x_{\text{LiF}} = 0,60$ . Quelle que soit la composition, les spectres de basse température sont très proches de ceux obtenus pour la première série des verres de lithium. Lorsque la température augmente, la largeur de raie en fonction de la température diminue progressivement (tableau 8).

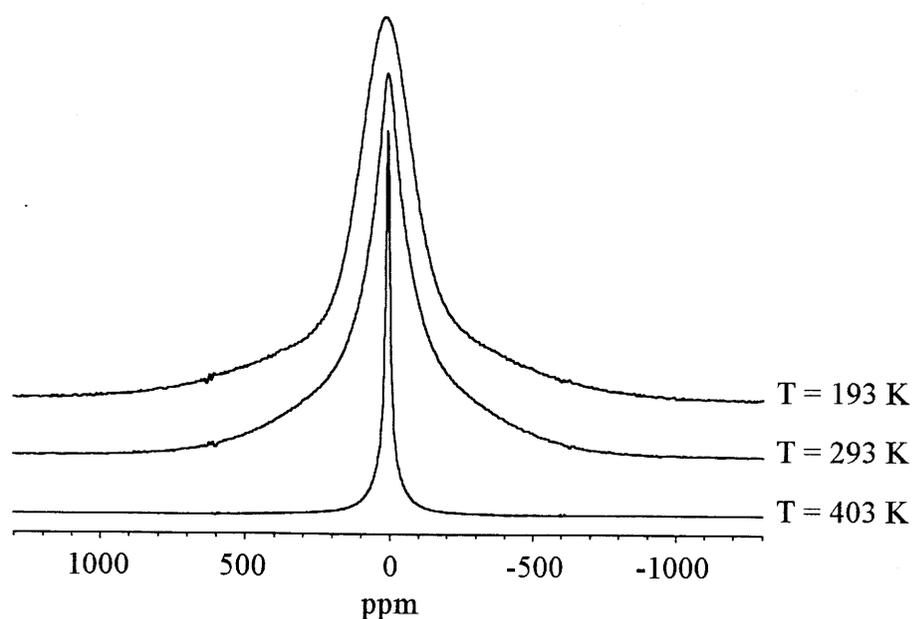


Figure 17 : Variation thermique des spectres R.M.N. du  $^7\text{Li}$  pour le verre  $\text{ZrF}_4(0,20)\text{-BaF}_2(0,10)\text{-ThF}_4(0,10)\text{-LiF}(0,60)$ .

	$x_{LiF}$			
	0,20	0,40	0,50	0,60
T(K)	Largeur à mi-hauteur (kHz)			
193	19,8(±0,5)	20,5(±0,5)	22,2(±0,5)	18,1(±0,5)
293	-	-	17,0(±0,5)	12,6(±0,5)
294	18,8(±0,5)	-	-	-
295	-	17,6(±0,5)	-	-
403	10,7(±0,5)	3,2(±0,1)	2,2(±0,1)	1,5(±0,1)

Tableau 8 : Largeur à mi-hauteur en fonction de la température des spectres R.M.N. du  $^7Li$  des verres appartenant au système  $ZrF_4-BaF_2-ThF_4-LiF$ .

La variation de la largeur de raie en fonction de la température est représentée dans la figure 18 pour différentes compositions appartenant aux deux séries de verres de lithium. Les résultats mis en évidence avec la première série sont confirmés avec les verres de la seconde série : la diminution de la largeur de raie est d'autant plus grande et apparaît à une température d'autant plus basse que  $x_{LiF}$  est plus élevé. Il en résulte une mobilité des ions  $Li^+$  à l'échelle de la R.M.N. d'autant plus grande que  $x_{LiF}$  est plus grand.

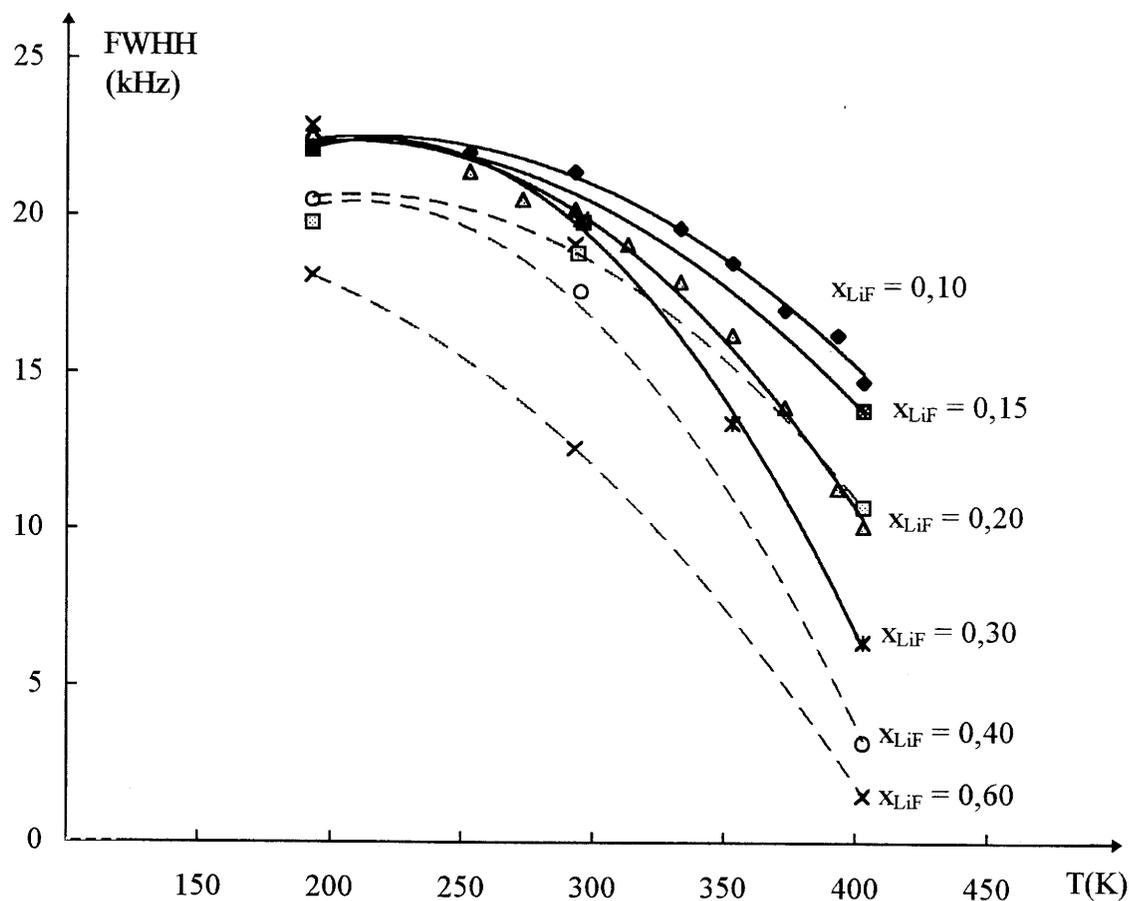


Figure 18 : Variation en fonction de la température de la largeur à mi-hauteur des spectres R.M.N. du  ${}^7\text{Li}$  pour quelques verres appartenant aux deux séries de verres de lithium :

-  $\text{ZrF}_4(0,62-0,4x)-\text{BaF}_2(0,30-0,5x)-\text{LaF}_3(0,08-0,1x)-\text{LiF}(x)$

avec  $x = 0,10 - 0,15 - 0,20$  et  $0,30$ ,

-  $\text{ZrF}_4(0,50)-\text{BaF}_2(0,20)-\text{ThF}_4(0,10)-\text{LiF}(0,20)$

-  $\text{ZrF}_4(0,35)-\text{BaF}_2(0,15)-\text{ThF}_4(0,10)-\text{LiF}(0,40)$

-  $\text{ZrF}_4(0,20)-\text{BaF}_2(0,10)-\text{ThF}_4(0,10)-\text{LiF}(0,60)$

(les courbes représentatives des trois verres appartenant au système  $\text{ZrF}_4-\text{BaF}_2-\text{ThF}_4-\text{LiF}$  sont en pointillé).

## IV.C. DISCUSSION

Les deux séries de verres de lithium étudiées couvrent des domaines de composition en  $x_{LiF}$  complémentaires,  $0 \leq x_{LiF} \leq 0,30$  et  $0,20 \leq x_{LiF} \leq 0,60$ . Il était donc intéressant de comparer les propriétés électriques et de diffusion des deux séries de verres en fonction du taux de  $x_{LiF}$ .

La variation de largeur de raie des spectres R.M.N. du  $^7Li$  à deux températures, 293 et 403 K, est représentée en fonction de  $x_{LiF}$  dans la figure 19. Les points expérimentaux se placent de part et d'autre d'une même courbe. A 403 K, température la plus élevée étudiée, la mobilité augmente rapidement pour les faibles taux de  $x_{LiF}$  ( $x_{LiF} \leq 0,25$ ) puis plus faiblement pour les taux de  $x_{LiF}$  plus élevés.

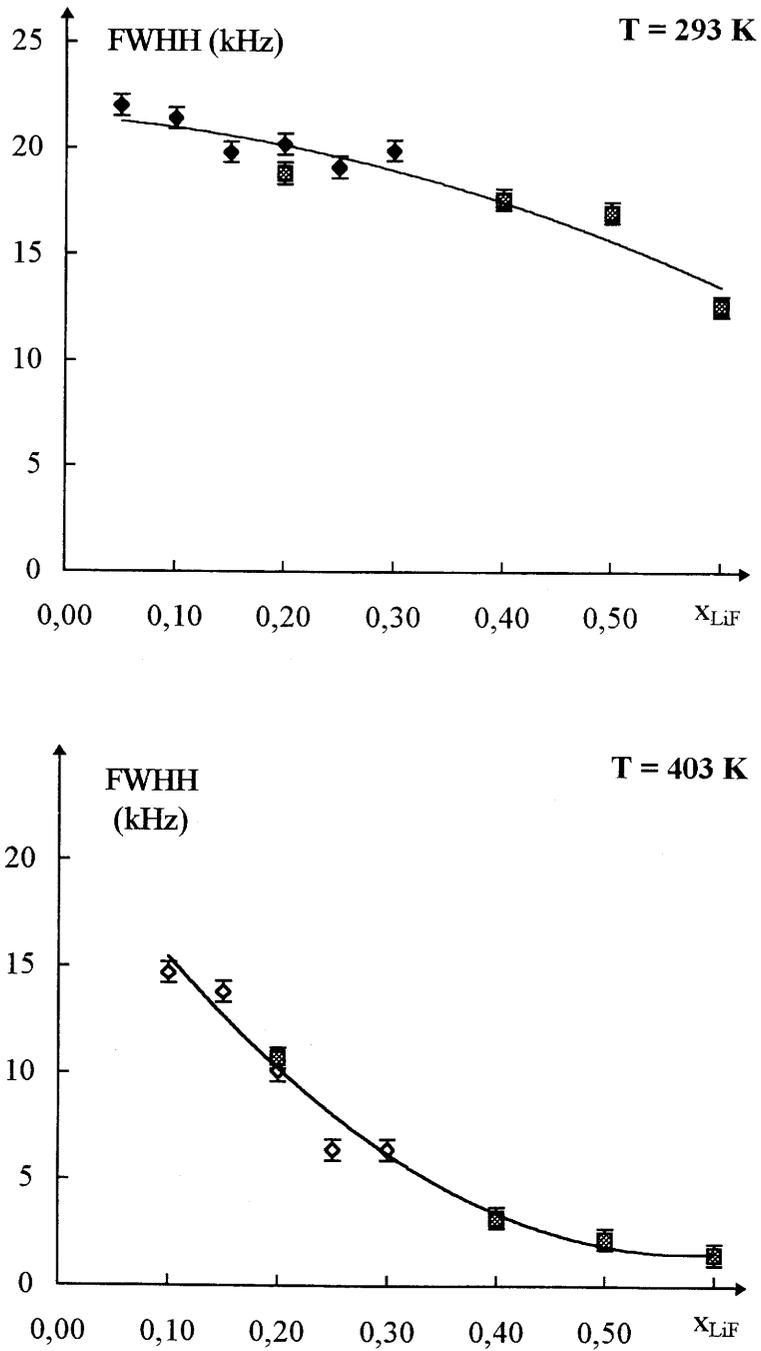


Figure 19 : Variation de la largeur de raie des spectres R.M.N. du  ${}^7\text{Li}$  à 293 et 403 K pour les verres de compositions  $\text{ZrF}_4(0,62-0,4x)-\text{BaF}_2(0,30-0,5x)-\text{LaF}_3(0,08-0,1x)-\text{LiF}(x)$  (◇) et pour les verres appartenant au système  $\text{ZrF}_4-\text{BaF}_2-\text{ThF}_4-\text{LiF}$  (■).

Les points expérimentaux, obtenus en R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  à 403 K, relatifs à la variation de la surface relative du pic  $p_m$  et de sa largeur de raie en fonction de  $x_{\text{LiF}}$  se placent également autour de courbes "mères" qui comportent respectivement un minimum et un maximum pour  $x_{\text{LiF}} \approx 0,20$  (figures 20a et 20b).

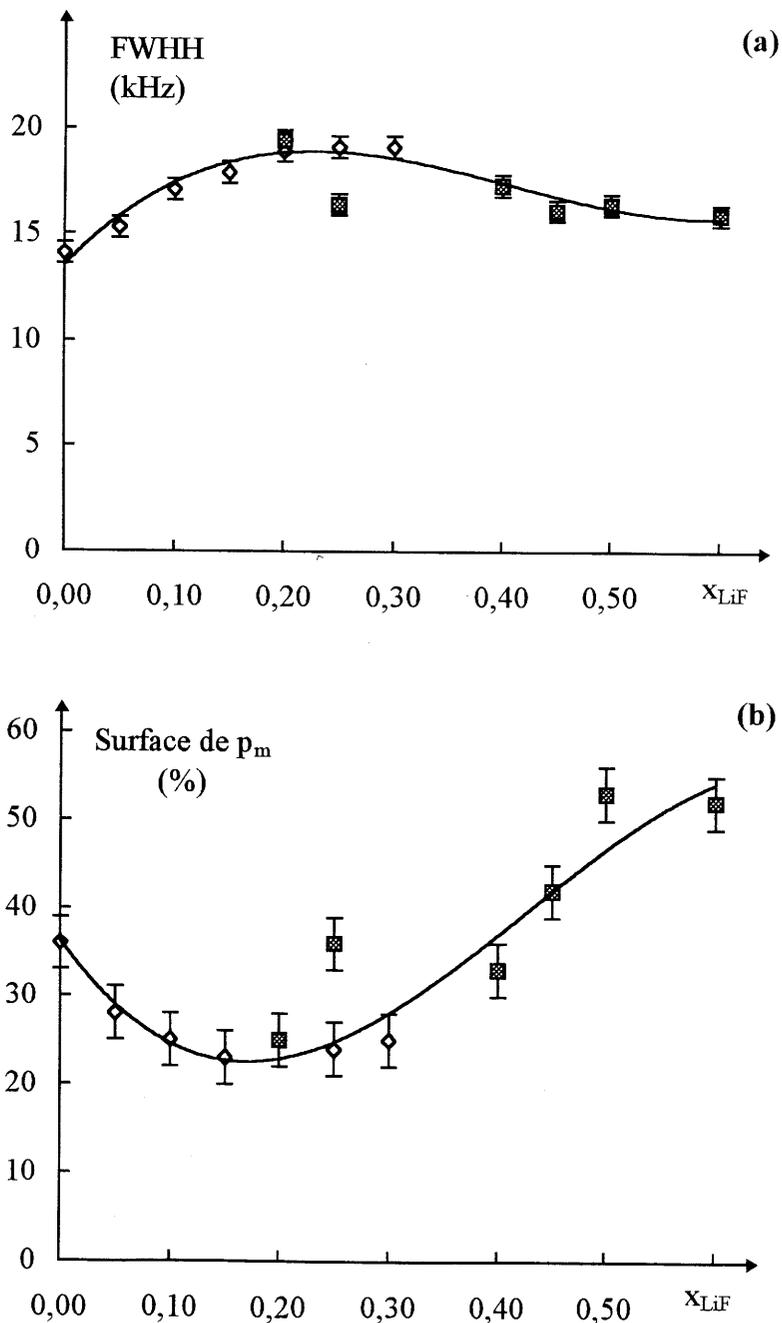


Figure 20 : Variation de la largeur de raie, FWHH (a) et de la surface relative (b), du pic  $p_m$  à 403 K en fonction du taux de LiF pour les verres de compositions  $\text{ZrF}_4(0,62-0,4x)-\text{BaF}_2(0,30-0,5x)-\text{LaF}_3(0,08-0,1x)-\text{LiF}(x)$  (◇) et pour les verres appartenant au système  $\text{ZrF}_4-\text{BaF}_2-\text{ThF}_4-\text{LiF}$  (■).

Pour  $x_{\text{LiF}} \leq 0,20$ , le nombre de porteurs anioniques et leur mobilité à l'échelle de la R.M.N. augmentent lorsque  $x_{\text{LiF}}$  diminue, c'est-à-dire lorsque  $x_{\text{BaF}_2}$  augmente, résultat analogue à celui observé pour les verres contenant le fluorure de sodium.

Pour  $x_{\text{LiF}} \geq 0,20$ , les augmentations du nombre de porteurs anioniques et de leur mobilité sont une conséquence de l'amélioration des propriétés de diffusion des ions  $\text{Li}^+$  à l'échelle de la R.M.N. lorsque  $x_{\text{LiF}}$  augmente. Les mouvements des ions  $\text{Li}^+$  à l'échelle de la R.M.N. ont été identifiés comme des mouvements à courte distance. Ceux des ions  $\text{F}^-$  le sont aussi probablement [2]. Les déplacements des ions  $\text{Li}^+$  entraînent des réarrangements locaux des ions  $\text{F}^-$  autour des sites concernés [3]. Ils sont d'autant plus nombreux et faciles que  $x_{\text{LiF}}$  augmente.

Les propriétés de diffusions à l'échelle de la R.M.N. corroborent les propriétés électriques à longue distance : les points expérimentaux représentatifs de  $\log \sigma_{473\text{K}}$  et  $\Delta E_\sigma$  se placent autour de courbes "mères" qui comportent respectivement un minimum et un maximum pour  $x_{\text{LiF}} \approx 0,20$  (figure 21). Ce minimum de conductivité a été interprété comme le passage avec  $x_{\text{LiF}}$  croissant d'une conductivité préférentiellement anionique à une conductivité préférentiellement cationique.

La diminution de conductivité observée avec  $x_{\text{LiF}}$  croissant dans le domaine de composition  $0 \leq x_{\text{LiF}} \leq 0,20$  s'explique par le piégeage des ions  $\text{F}^-$  par les premiers ions  $\text{Li}^+$  introduits dans les verres fluorés et, comme nous l'avons vu, ce piégeage est plus important dans le cas des verres de lithium que dans celui des verres de sodium.

Lorsque le taux de LiF est suffisamment élevé ( $x_{\text{LiF}} \geq 0,20$ ), une amélioration des propriétés électriques apparaît avec  $x_{\text{LiF}}$  croissant. Les propriétés de conduction ionique dans les verres sont alors dues aux déplacements à longue distance des ions  $\text{Li}^+$  (figure 22).

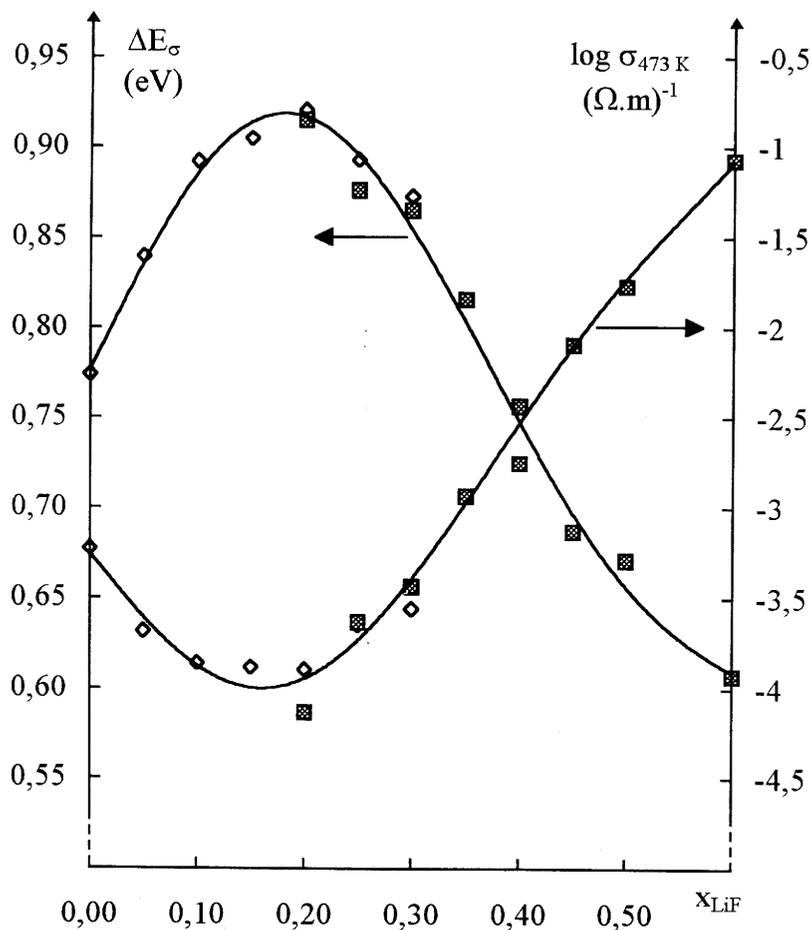


Figure 21 : Variation de l'énergie d'activation,  $\Delta E_{\sigma}$ , et de la conductivité,  $\log \sigma_{473 K}$ , en fonction de  $x_{LiF}$  pour les verres de compositions  $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-LiF(x)$  (◇) et pour les verres appartenant au système  $ZrF_4-BaF_2-ThF_4-LiF$  (■).

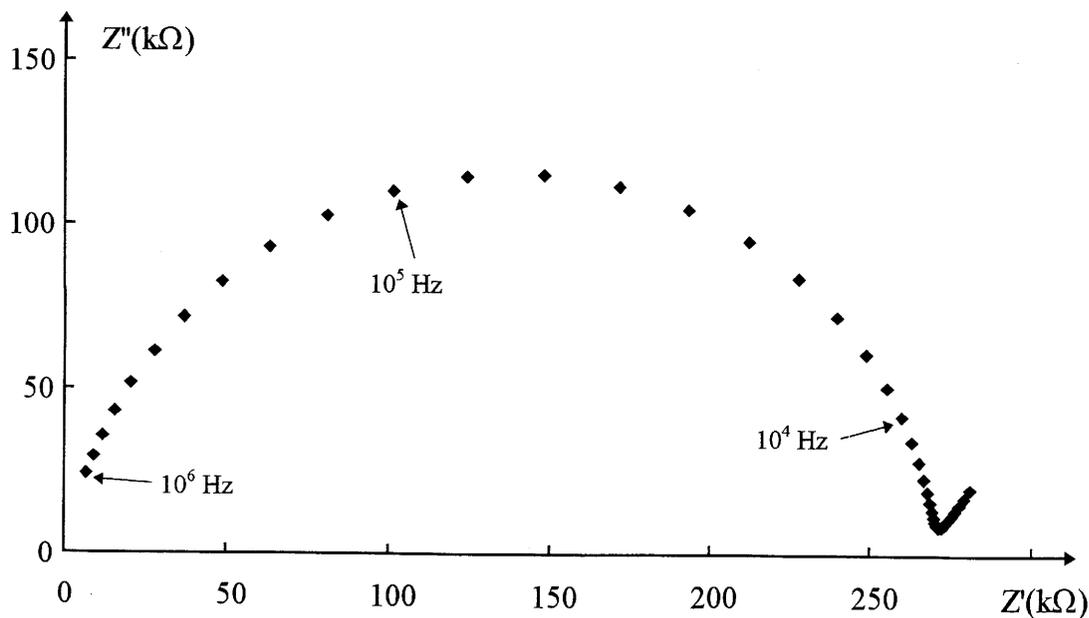


Figure 22 : Diagramme d'impédance complexe à 333 K du verre  $ZrF_4(0,20)-BaF_2(0,10)-ThF_4(0,10)-LiF(0,60)$ .

L'identification des espèces mobiles à longue distance a été confirmée récemment avec les verres de compositions  $ZrF_4(0,675)-BaF_2(0,225)-LiF(0,10)$  et  $ZrF_4(0,45)-BaF_2(0,15)-LiF(0,40)$  par analyse par diffraction X d'interfaces verre/conducteur ionique connu après électrolyse de cellules C/verre/conducteur de l'ion  $Li^+$  ou conducteur de l'ion  $F^-$ /C. Les verres considérés correspondant à  $x_{LiF}=0,10$  et  $0,40$  sont respectivement conducteurs des ions  $F^-$  et  $Li^+$  [4].

La variation de  $\log R_\tau$  avec  $x_{LiF}$  pour les deux séries de verres de lithium corrobore les variations de  $\log \sigma_{473K}$  et de  $\Delta E_\sigma$  : un minimum de  $\log R_\tau$  apparaît pour  $x_{LiF} \approx 0,20$  (figure 23).

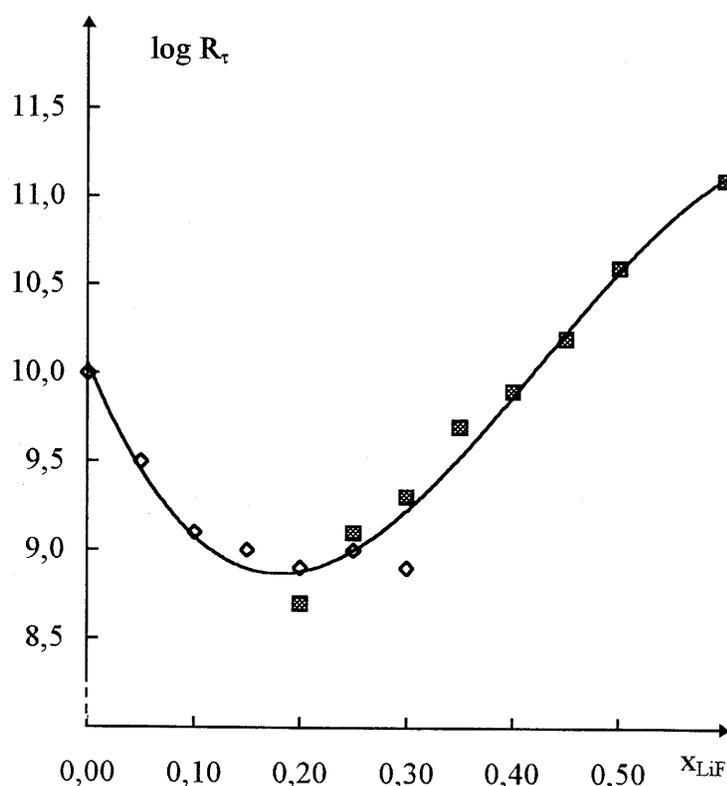


Figure 23 : Variation de l'index de découplage  $\log R_\tau$  en fonction du taux de LiF pour les verres de compositions  $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-LiF(x)$  (◇) et pour les verres appartenant au système  $ZrF_4-BaF_2-ThF_4-LiF$  (■).

Le minimum de conductivité observé pour  $x_{\text{LiF}} \approx 0,20$  est donc associé à un découplage minimum entre les mouvements des ions mobiles et ceux de la matrice vitreuse. Un résultat analogue a été mis en évidence au sein des verres du système  $\text{LiF-PbF}_2\text{-Al(PO}_3)_3$  caractérisé également par le passage d'une conductivité anionique ( $\text{F}^-$ ) à une conductivité cationique ( $\text{Li}^+$ ) lorsque le rapport  $\frac{x_{\text{LiF}}}{(x_{\text{LiF}} + x_{\text{PbF}_2})}$  augmente [5] :  $\log R_\tau$  et  $\log \sigma_{473\text{K}}$  présentent un minimum pour la même valeur ( $\approx 0,25$ ) du rapport  $\frac{x_{\text{LiF}}}{(x_{\text{LiF}} + x_{\text{PbF}_2})}$  (figure 24).

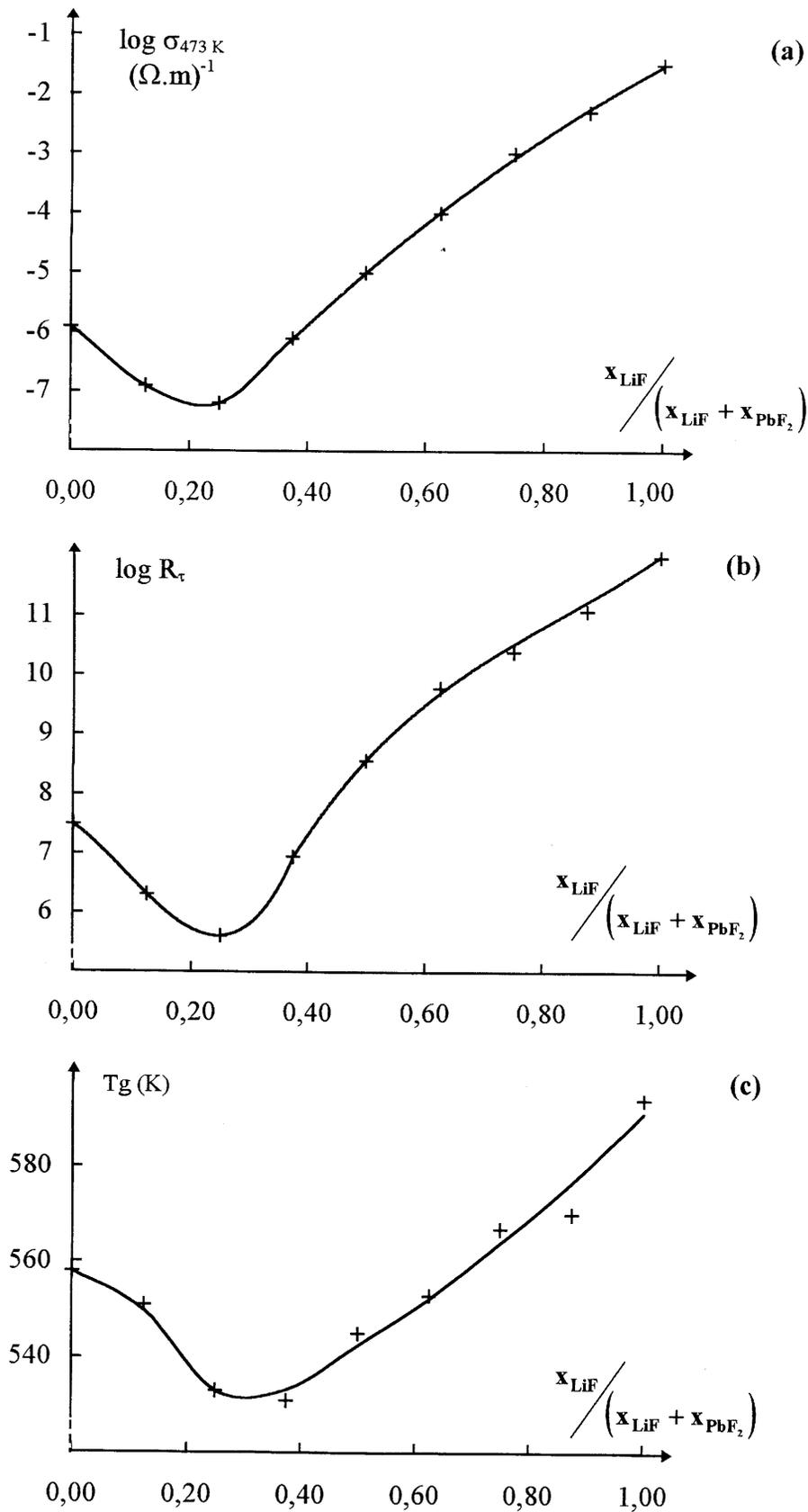


Figure 24 : Variation de la conductivité,  $\log \sigma_{473\text{K}}$  (a), de l'index de découplage,  $\log R_\tau$  (b), et de la température de transition vitreuse,  $T_g$  (c), en fonction du rapport  $\frac{x_{\text{LiF}}}{x_{\text{LiF}} + x_{\text{PbF}_2}}$  pour les verres du système  $\text{LiF-PbF}_2\text{-Al}(\text{PO}_3)_3$  [5].

Ce minimum a été attribué à un effet d'affaiblissement de la matrice vitreuse pour cette composition particulière caractérisée également par un minimum de  $T_g$ . Cette attribution ne semble pas valide pour les deux séries de verres de lithium étudiées au cours de ce chapitre car elles présentent chacune une diminution régulière de  $T_g$  avec  $x_{LiF}$  croissant (figure 25).

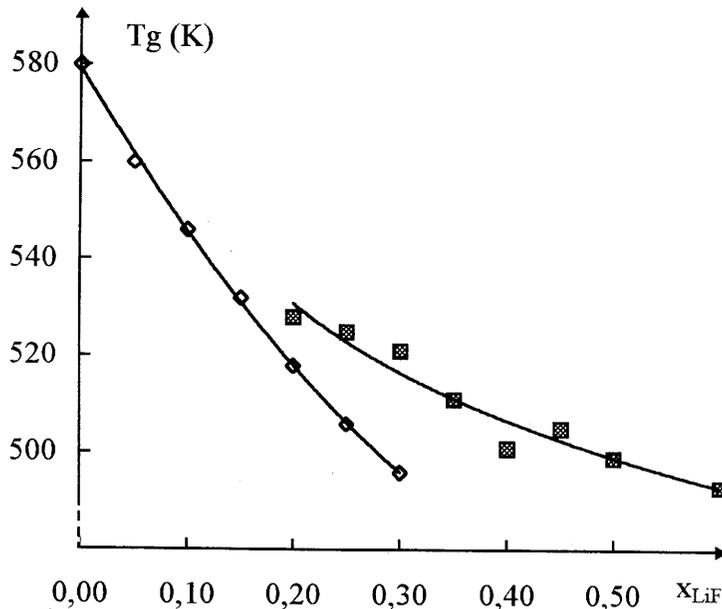


Figure 25 : Variation de la température de transition vitreuse,  $T_g$ , en fonction du taux de LiF pour les verres de compositions  $ZrF_4(0,62-0,4x)BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-LiF(x)$  (◇) et pour les verres appartenant au système  $ZrF_4-BaF_2-ThF_4-LiF$  (■).

La variation du paramètre  $\beta$  avec  $x_{LiF}$  croissant est représentée dans la figure 26 pour les deux séries de verres de lithium. Les points expérimentaux se placent de part et d'autre d'une courbe "mère" qui présente un minimum pour  $x_{LiF} \approx 0,35$ . Un résultat analogue a été obtenu pour les verres du système  $LiF-PbF_2-Al(PO_3)_3$  qui comportent un minimum de  $\beta$  pour une valeur du rapport  $\frac{x_{LiF}}{(x_{LiF} + x_{PbF_2})}$  proche de 0,50 (figure 27).

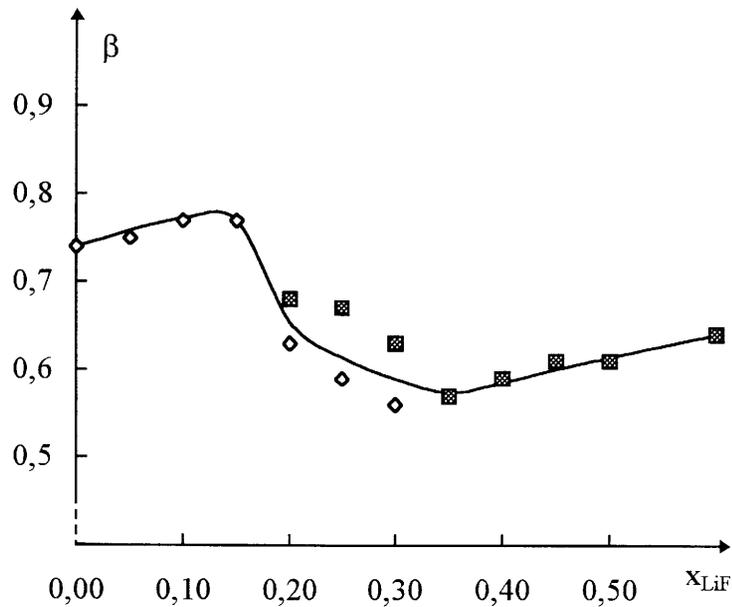


Figure 26 : Variation du paramètre  $\beta$  en fonction du taux de LiF pour les verres de compositions  $ZrF_4(0,62-0,4x)BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-LiF(x)$  ( $\diamond$ ) et pour les verres appartenant au système  $ZrF_4-BaF_2-ThF_4-LiF$  ( $\blacksquare$ ).

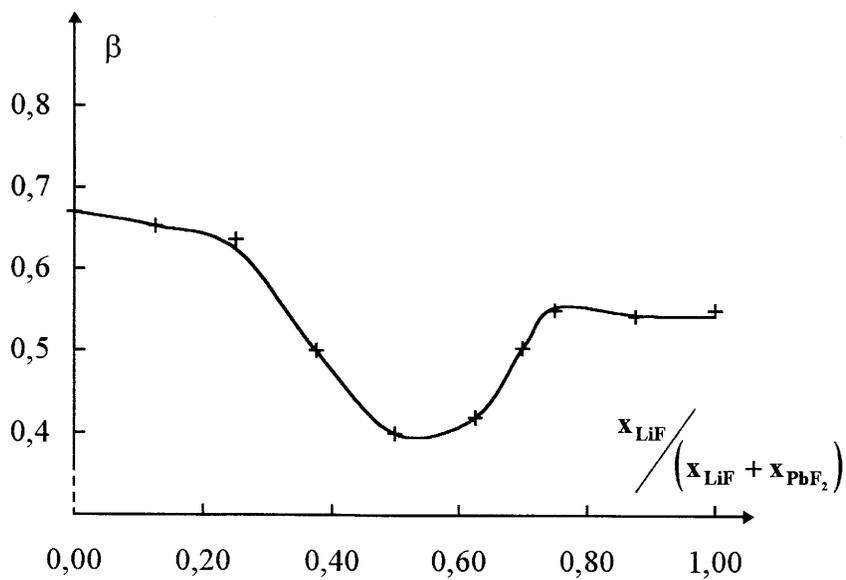


Figure 27 : Variation du paramètre  $\beta$  en fonction en fonction du rapport  $\frac{x_{LiF}}{(x_{LiF} + x_{PbF_2})}$  pour les verres du système  $LiF-PbF_2-Al(PO_3)_3$  [5].

Il a été suggéré que ce minimum de  $\beta$ , observé dans un domaine de composition où  $\log \sigma_{473\text{K}}$  augmente régulièrement lorsque  $\frac{x_{\text{LiF}}}{(x_{\text{LiF}} + x_{\text{PbF}_2})}$  croît, est le résultat du changement de nature de porteurs de charge principaux dans ces verres conducteurs mixtes [5]. Une telle interprétation pourrait rendre compte du minimum observé pour  $x_{\text{LiF}} \approx 0,35$  dans les séries de verres de lithium étudiés.

Nous avons reporté dans la figure 28 la courbe "mère" représentative des différentes séries de verres de sodium étudiés dans le chapitre précédent.

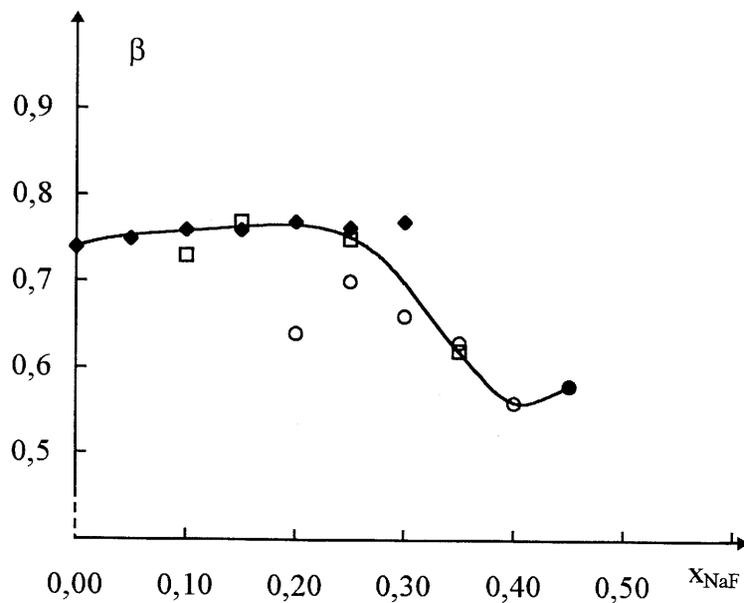


Figure 28 : Variation du paramètre  $\beta$  en fonction du taux de NaF pour les verres de compositions :

-  $\text{ZrF}_4(0,62-0,4x)-\text{BaF}_2(0,30-0,5x)-\text{LaF}_3(0,08-0,1x)-\text{NaF}(x)$  avec  $0 \leq x \leq 0,30$  (Série 1) (◆)

-  $\text{ZrF}_4(0,50)-\text{BaF}_2(0,45-x)-\text{NaF}(x)-\text{YF}_3(0,02)-\text{AlF}_3(0,03)$  avec  $0,10 \leq x \leq 0,40$  (série 2) (□)

-  $\text{ZrF}_4(0,50)-\text{LaF}_3(0,43-x)-\text{NaF}(x)-\text{YF}_3(0,02)-\text{AlF}_3(0,05)$  avec  $0,20 \leq x \leq 0,40$  (série 3) (○)

-  $\text{ZrF}_4(0,45)-\text{LaF}_3(0,03)-\text{NaF}(0,45)-\text{YF}_3(0,02)-\text{AlF}_3(0,05)$  (verre  $x_{\text{NaF}} = 0,45$ ) (●).

La courbe relative aux verres de sodium est analogue à celle des verres de lithium mais elle est décalée vers des valeurs plus élevées de taux de fluorure alcalin et le minimum de  $\beta$  apparaît pour  $x_{\text{NaF}} \approx 0,40$ . L'interprétation proposée pour les verres du système  $\text{LiF-PbF}_2\text{-Al(PO}_3)_3$  ne peut être transposée aux verres de sodium dans lesquels seuls les ions  $\text{F}^-$  sont mobiles.

Les faibles valeurs du paramètre  $\beta$  ( $0,50 \leq \beta \leq 0,60$ ) qui correspondent à des valeurs élevées de la largeur à mi-hauteur de la fonction de relaxation  $\phi(t)$  ( $\phi(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_\sigma}\right)^\beta\right)$ ) sont en général caractéristiques de verres conducteurs ioniques de hautes performances et sont associées à de très faibles valeurs de  $\Delta E_\sigma$  (0,20 - 0,40 eV) [6-7]. Les valeurs élevées de  $\Delta E_\sigma$  ( $\Delta E_\sigma \geq 0,80$  eV) dans le domaine de composition où  $\beta$  est minimum montrent l'absence de corrélation entre ces deux paramètres dans les séries de verres du lithium et du sodium étudiées.

Une origine structurale peut en revanche être proposée pour rendre compte des faibles valeurs de  $\beta$  observées pour les verres à base de  $\text{ZrF}_4$  dans le domaine de composition  $0,20 \leq x_{\text{AF}} \leq 0,40$ . Les faibles valeurs de  $\beta$  apparaissent dans un domaine de composition où la topologie de migration liée à la distribution des cations modificateurs du réseau est très complexe :

- dans le cas des verres de sodium, elle est liée à l'influence concurrentielle des cations  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  sur la mobilité des ions  $\text{F}^-$  mobiles à longue distance,

- dans le cas des verres de lithium, elle est due également à l'influence concurrentielle des cations  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Li}^+$ , puis à la perturbation de plus en plus importante créée par le déplacement à longue distance des ions  $\text{Li}^+$  eux-mêmes et c'est pourquoi le minimum de  $\beta$  apparaît pour un taux de LiF plus faible ( $x_{\text{LiF}} \approx 0,35$ ) que dans le cas du sodium ( $x_{\text{NaF}} \approx 0,40$ ).

## IV.C. CONCLUSIONS.

La détermination de l'influence de la présence de LiF sur les propriétés électriques des verres fluorés a été étudiée au sein de deux séries de verres complémentaires couvrant un large domaine de composition en LiF ( $0 \leq x_{\text{LiF}} \leq 0,60$ ).

La première, de formulation  $\text{ZrF}_4(0,62-0,4x)-\text{BaF}_2(0,30-0,5x)-\text{LaF}_3(0,08-0,1x)-\text{LiF}(x)$  ( $0 \leq x \leq 0,30$ ), est analogue à la série 1 des verres de sodium et a permis une étude comparative directe des verres de lithium à ceux de sodium.

Alors que la série du sodium est caractérisée par une diminution régulière de la conductivité avec  $x_{\text{NaF}}$  croissant, la série du lithium présente un minimum de conductivité associé à un maximum d'énergie d'activation pour  $x_{\text{LiF}} \approx 0,20$  : ce minimum de conductivité correspond au passage d'une conductivité due préférentiellement aux ions  $\text{F}^-$  à une conductivité due préférentiellement aux ions  $\text{Li}^+$ . L'étude des verres de la série du lithium par R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  et du  $^7\text{Li}$  a mis en évidence une contribution mixte des ions  $\text{F}^-$  et  $\text{Li}^+$  comme porteurs de charge dans ces matériaux : celle des ions  $\text{F}^-$  diminue et celle des ions  $\text{Li}^+$  augmente lorsque  $x_{\text{LiF}}$  augmente. Ces résultats ont été corrélés à la variation en fonction de  $x_{\text{LiF}}$  des propriétés électriques à longue distance déterminées par spectroscopie d'impédance.

La seconde série comprend une famille de verres appartenant au système  $\text{ZrF}_4-\text{BaF}_2-\text{ThF}_4-\text{LiF}$  et comportant des taux de LiF tels que  $0,20 \leq x_{\text{LiF}} \leq 0,60$ .

L'étude des propriétés électriques et de diffusion des verres de la deuxième série confirme les résultats obtenus avec les verres de la première série : les points expérimentaux se placent de part et d'autre d'une même courbe "mère" représentative de la variation des différents paramètres en fonction de  $x_{\text{LiF}}$  dans tout le domaine de composition ( $0 \leq x_{\text{LiF}} \leq 0,60$ ).

La variation de l'index de découplage ( $\log R_\tau$ ) en fonction de  $x_{LiF}$  confirme la variation des propriétés électriques. Le découplage entre les mouvements des ions mobiles et ceux de la matrice vitreuse est minimum pour  $x_{LiF} \approx 0,20$ , valeur de  $x_{LiF}$  correspondant au minimum de conductivité.

La variation du paramètre  $\beta$  a été déterminée en fonction de la composition. Comme dans les séries de verres de sodium, l'interprétation de  $\beta$  comme caractéristique d'une coopération entre porteurs de charge n'est valide que pour les verres correspondant à  $x_{LiF} \leq 0,15$ . Pour les valeurs de  $x_{LiF}$  plus élevées, un minimum de  $\beta$  apparaît pour  $x_{LiF} \approx 0,35$ , l'origine de ce minimum a été discutée, elle apparaît plutôt structurale qu'électrique.

- [1] N. Bloembergen, E. M. Purcell et R. V. Pound, *Phys. Rev.*, 73 (1948) 679.
- [2] S. Estalji, R. Külcher, O. Kanert, R. Bölter, H. Jain et K. L. Ngai,  
J. Phys. IV, C2 (1992) 159.
- [3] S. H. Pulcinelli et J. S en egas, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 25 (1988) 249.
- [4] Y. Akamatsu, M. Tatsumisago, T. Minami,  
Nippon Seramikkusu. Kyokai Gakujutsu Ronbunshi, 97(10) (1989) 1109.
- [5] A. R. Kulkarni et C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, 99 (1988) 195.
- [6] H. G. K. Sundar, C. Liu et C. A. Angell, *Mat. Res. Bull.*, 22 (1987) 1533.
- [7] J. M. R eau, S. Rossignol, B. Tanguy, J. M. Rojo, P. Herrero, R. M. Rojas et J. Sanz, *Solid State Ionics*, 74 (1994) 65.

## **Chapitre V**

**Détermination de l'influence du taux de NaF sur les  
paramètres de porteurs de charge.**

Ce travail a été réalisé en collaboration avec E. F. Hairetdinov et N. F. Uvarov (Institute for Solid State Chemistry, Novosibirsk, Russie).

Afin de mieux comprendre les mécanismes de la conductivité ionique dans les verres à base de  $ZrF_4$ , il est nécessaire d'obtenir des informations sur la concentration et la mobilité des porteurs de charge. Malheureusement, il est très difficile de déterminer séparément ces deux termes. Si la R.M.N. apporte des informations sur les mouvements des espèces mobiles, elle se limite à l'échelle locale.

Les conductivités électriques et les permittivités des conducteurs ioniques varient avec la fréquence. A titre d'exemple, la figure 2 donne la variation des données expérimentales relatives à un monocristal d'alumine  $\beta$  au sodium à 113 K [1].

Jonscher a suggéré que la dispersion est une propriété "universelle" des matériaux diélectriques et est une conséquence des interactions complexes entre les espèces mobiles [2]. Il a proposé le circuit équivalent suivant pour un électrolyte solide "réel" dispersif :

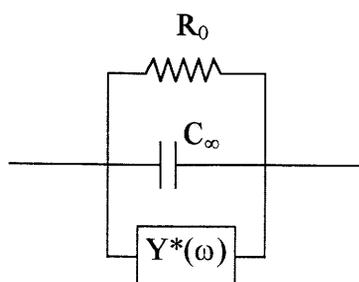


Figure 1 : Circuit équivalent à un électrolyte "réel" dispersif [2].

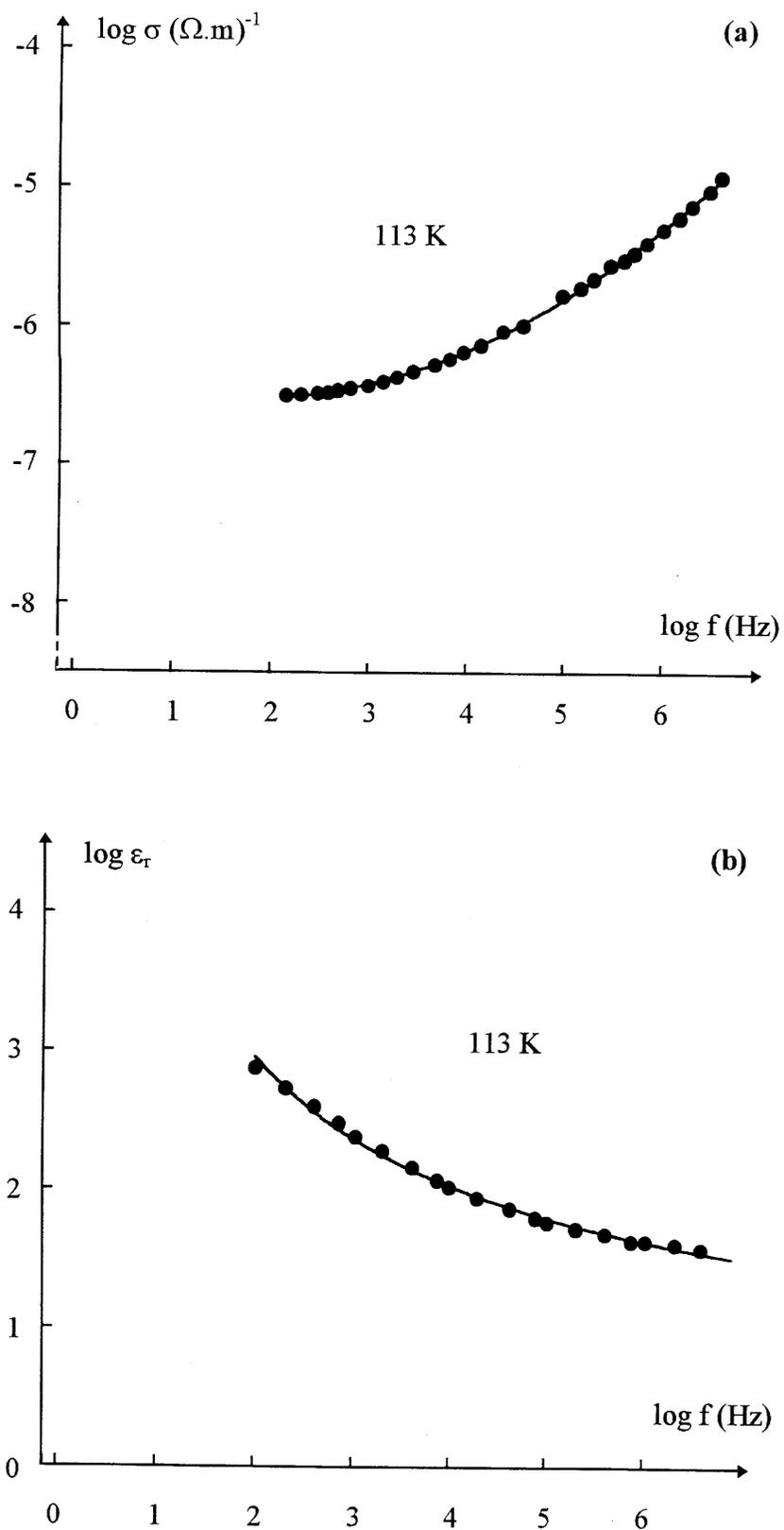


Figure 2 : Variations de la conductivité (a) et de la permittivité (b) d'un cristal d'alumine  $\beta$  au sodium à 113 K en fonction de la fréquence [1].

Ce modèle électrique comprend, en parallèle, les éléments classiques  $\mathbf{R}_0$  et  $\mathbf{C}_\infty$  du matériau idéal et une admittance supplémentaire  $\mathbf{Y}^*(\omega)$  de la forme  $\mathbf{Y}^*(\omega) = \mathbf{A} \cdot \omega^n + i \cdot \mathbf{B} \cdot \omega^n$  et représentative des propriétés dispersives du matériau. L'admittance totale du circuit est :

$$\mathbf{Y}^*(\omega) = \mathbf{R}_0^{-1} + \mathbf{A} \omega^n + i(\mathbf{B} \omega^n + \omega \mathbf{C}_\infty)$$

Les parties réelle et imaginaire de l'admittance correspondent respectivement à la conductivité  $\sigma(\omega)$  et au produit de la fréquence angulaire  $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$  par la capacitance  $\mathbf{C}(\omega)$  du circuit équivalent :

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + \mathbf{A} \cdot \omega^n \quad \left( \sigma_{dc} = \frac{1}{\mathbf{R}_0} \right)$$

$$\mathbf{C}(\omega) = \mathbf{C}_\infty + \mathbf{B} \cdot \omega^{n-1}$$

Les paramètres A et B sont reliés par la relation de Jonsher  $\mathbf{A} = \mathbf{B} \cdot \cot g\left(\mathbf{n} \frac{\pi}{2}\right)$  qui implique que le rapport de l'énergie perdue par cycle sur l'énergie stockée par cycle, égal à  $\cot g\left(\mathbf{n} \frac{\pi}{2}\right)$ , est indépendant de la fréquence [3].

Récemment, Almond et West [4-5] ont développé le modèle de Jonsher et proposé de décrire la réponse en fréquence de la conductivité volumique en courant alternatif des conducteurs ioniques par l'expression suivante :

$$\sigma_b(f, T) = \sigma_{dc} \left[ 1 + (f/v_h)^n \right] \quad (1)$$

où  $\sigma_{dc}$  est la limite à basse fréquence de la conductivité du matériau,  $v_h$  est la fréquence de saut des porteurs de charge à longue distance,  $v_h = v_0 \exp(-E_\mu/kT)$ ,  $f$  est la fréquence du champ électrique externe appliqué à l'échantillon,  $\mathbf{n}$  ( $0 < \mathbf{n} < 1$ ) est un paramètre sans dimension caractéristique de la dispersion dans le matériau. Selon l'équation (1), une augmentation de la conductivité  $\sigma_b(f, T)$  intervient pour  $f > v_h$ . Quelques modèles théoriques prenant en compte cette relation ont été proposés [6-8]. Il a aussi été suggéré par Hairetdinov [9] que l'équation (1) peut être expliquée en considérant les porteurs de charge dans le domaine de fréquence

( $f > v_h$ ), comme des dipôles dont le comportement est de type non-Debye ( $n > 0$ ). L'application de cette équation a permis la détermination des paramètres de porteurs de charge dans divers conducteurs ioniques tels que l'alumine  $\beta$ -Na<sup>+</sup> [10] et les solutions solides fluorées Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> [11], Ba<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> [12] ou oxyfluorées Pb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>x/2</sub>F<sub>2</sub> [13].

L'approche d'Almond-West a été appliquée à différents verres fluorés contenant des ions Na<sup>+</sup> et appartenant aux systèmes ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-NaF-YF<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub> et ZrF<sub>4</sub>-LaF<sub>3</sub>-NaF-YF<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub> (chapitre III) afin de déterminer la variation des paramètres de porteurs de charge en fonction de la composition vitreuse.

## V.A. MESURES ELECTRIQUES.

Les échantillons étudiés correspondent aux valeurs de  $x = 0,10 - 0,15 - 0,20 - 0,25$  et  $0,35$  de la série de verres de compositions  $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$  et à  $x = 0,45$  pour le verre de composition  $ZrF_4(0,45)-LaF_3(0,03)-NaF(0,45)-YF_3(0,04)-AlF_3(0,03)$ .

Les mesures de conductivité ont été réalisées entre 300 et 500 K sur des échantillons cylindriques (épaisseur : 2 mm et diamètre : 12 mm) dont les faces ont été recouvertes par des électrodes d'or déposées sous vide. L'appareillage utilisé était constitué :

- d'un "Dielectric Factor Meter" (20 Hz - 300 kHz) connecté à un générateur alternatif G3-112 et à un oscilloscope F-582 pour la détermination des faibles valeurs de conductivité ( $10^{-9}$  à  $10^{-6} \Omega^{-1}.m^{-1}$ ),
- d'un analyseur d'impédance HP-4192 LA (5 Hz - 2 MHz) pour les conductivités plus importantes,
- et d'un électromètre BK7-30 pour les valeurs de conductivité en courant continu.

Lorsque le domaine des fréquences de mesure est suffisamment large, la partie réelle de la conductivité  $\sigma_{ac}(f,T)$  en courant alternatif d'un conducteur ionique varie avec la fréquence. Le domaine des hautes fréquences correspond aux propriétés volumiques du matériau tandis que celui des basses fréquences correspond aux effets de polarisation au voisinage des électrodes. Pour décrire aussi bien que possible les données de conductivité, les deux composantes doivent être prises en compte.

La dépendance en fréquence de la conductivité volumique,  $\sigma_b(f, T)$ , d'un conducteur ionique peut être représentée par l'équation (1). Dans cette expression,  $\sigma_{dc}$  dépend essentiellement de la fréquence de saut et de la concentration de porteurs de charge  $N(T)$  :

$$\begin{aligned}\sigma_{dc} &= eN(T)\mu(T) \\ \sigma_{dc} &= e^2 N(T) \gamma a_h^2 \left( v_0 / kT \right) \exp\left(-E_\mu / kT\right),\end{aligned}\quad (2)$$

où  $a_h$  est la distance de saut qui peut être supposée en première approximation égale au diamètre de Pauling de l'anion  $F^-$  ( $a_h = 2,72 \cdot 10^{-10}$  m),  $\gamma$  est un facteur géométrique égal à 1/6 pour les milieux isotropes,  $v_0$  est le facteur préexponentiel de la fréquence de saut,  $E_\mu$  est l'énergie de migration, les autres paramètres ayant leur signification conventionnelle.

La conductivité volumique  $\sigma_b(f, T)$  peut donc s'écrire de la manière suivante :

$$\sigma_b(f, T) = \left( e^2 a_h^2 / 6kT \right) N(T) v_0 \exp\left(-E_\mu / kT\right) \times \left[ 1 + \left[ f / v_0 \exp\left(-E_\mu / kT\right) \right]^n \right] \quad (3)$$

$N(T)$  peut être activé thermiquement et est alors de la forme :

$$N(T) = N_0 \exp\left(-E_0 / kT\right)$$

Pour décrire la conductivité totale,  $\sigma_{ac}(f, T)$ , il est nécessaire de trouver l'expression appropriée pour l'impédance des électrodes qui, dans le cas présent, sont en or et donc bloquantes. L'impédance d'électrodes peut être représentée sous la forme soit d'un simple élément capacitif, soit d'une impédance à angle de phase constant (CPA impedance) [14]  $Y_{CPA}^* = Y_e f^a (\cos a + i \sin a)$  en série avec l'impédance volumique du matériau. Dans le premier cas, une pente égale à 2 caractérise, aux basses fréquences, la variation de  $(\log \sigma_{ac})$  en fonction de  $(\log f)$  alors que, expérimentalement, la pente est proche de l'unité. L'impédance d'électrodes est en conséquence mieux décrite par un élément CPA [14].

La conductivité totale peut alors être exprimée de la manière suivante :

$$\sigma_{ac} = \frac{Y_e \omega^a (\sigma_b Y_e \omega^a + \sigma_b^2 \cos a + \omega^2 \epsilon_\infty^2 \cos a)}{\sigma_b^2 + 2Y_e \omega^a (\sigma_b \cos a + \omega \epsilon_\infty \sin a) + (Y_e \omega^a)^2 + \omega^2 \epsilon_\infty^2} \quad (4)$$

Dans l'équation (4),  $\sigma_{ac} = (1/Z) \cos \varphi (L/S)$  est la partie réelle de la conductivité complexe de l'unité électrochimique mesurée avec la constante de cellule (L/S) ;  $\omega = 2.\pi.f$  est la fréquence angulaire du champ électrique appliqué ;  $\epsilon_\infty$  est la limite à haute fréquence de la constante diélectrique de l'échantillon ;  $\sigma_b$  est donné par l'équation (3) ;  $Y_e$  est le module de l'élément CPA qui coïncide avec une impédance de Warburg quand  $a$  est égal à 1/2 [15]. La représentation de l'impédance d'électrodes par une impédance CPA ne constitue qu'une approximation dans la description des processus d'électrodes qui ne sont d'ailleurs pas le but de cette étude. Cependant, sa prise en compte dans le modèle électrique permet d'extraire de manière plus précise les paramètres de conductivité volumique du matériau à partir de la variation en fréquence de  $\sigma_{ac}$ .

Lorsque les effets d'électrodes sont négligeables, l'équation (3) est suffisante pour décrire les données expérimentales.

## V.B. RESULTATS.

Dans un premier temps, chaque isotherme correspondant à un échantillon donné a été analysé indépendamment des autres selon l'équation (4) les paramètres d'ajustement étant  $\log v_h$ ,  $n$ ,  $\log N$ ,  $\log Y_e$  et  $a$  de l'équation (4). Ce processus n'a été utilisé que pour les échantillons correspondant à  $x = 0,10$  et  $x = 0,20$  de la série  $ZrF_4(0,50)$ - $BaF_2(0,45-x)$ - $NaF(x)$ - $YF_3(0,02)$ - $AlF_3(0,03)$ . Les effets d'électrodes sont en effet négligeables pour les autres échantillons et la dépendance en fréquence de leur conductivité est alors bien décrite par l'équation (3).

Les valeurs de  $\log N$  extraites des ajustements correspondant à différentes températures sont reportées en coordonnées d'Arrhénius dans la figure 3. A l'incertitude expérimentale près,  $N$  apparaît comme indépendant de la température pour chaque verre étudié :  $\log N(/m^3) \approx 27,2 \pm 0,2$ . Un résultat analogue est obtenu pour le paramètre  $n$  :  $n \approx 0,65 \pm 0,06$ .

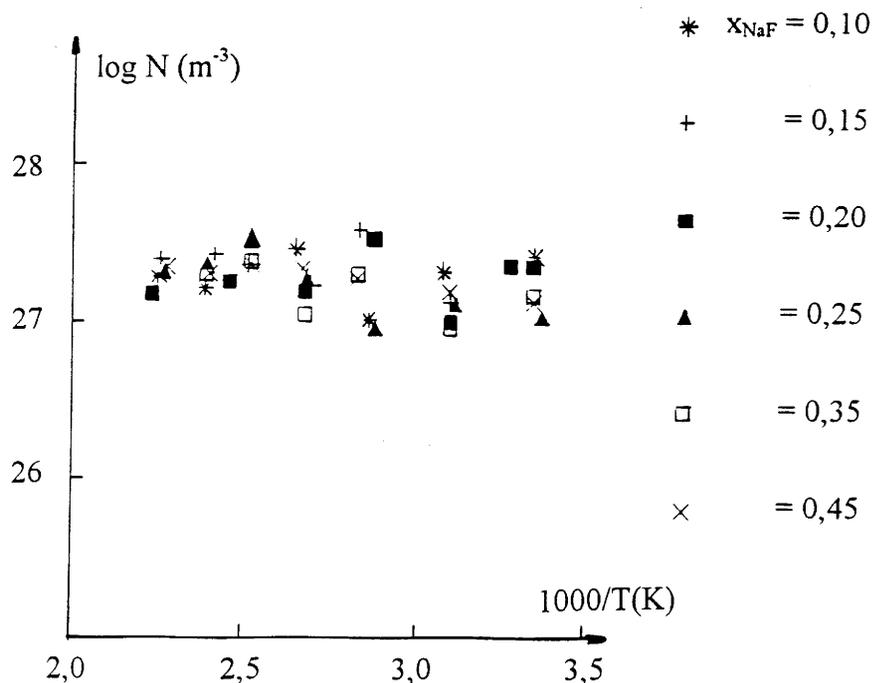


Figure 3 : Dépendance en température des concentrations en porteurs de charge déterminées à partir de l'analyse des isothermes de conductivité.

Puisque les paramètres  $N$  et  $n$  relatifs à chaque échantillon sont indépendants de la température, nous avons appliqué un second processus d'ajustement utilisé antérieurement pour les solutions solides cristallisées  $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$  et  $Ba_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  [12, 13] : tous les isothermes sont analysés simultanément soit à l'aide de l'équation (3) pour les échantillons ne présentant pas d'effet d'électrodes ( $x = 0,15 - 0,25 - 0,35$  et  $x = 0,45$ ) soit à l'aide de l'équation 4 pour les autres échantillons ( $x = 0,10$  et  $x = 0,20$ ). Les paramètres d'ajustement sont alors dans ce cas  $\log v_0$ ,  $E_\mu$ ,  $n$ ,  $\log N$ ,  $\log Y_e$  et  $a$  (les deux derniers paramètres, seulement pour  $x = 0,10$  et  $x = 0,20$ ).

La figure 4 donne, pour les échantillons correspondants à  $x = 0,10$  et  $x = 0,35$ , d'une part les courbes théoriques d'Arrhénius de  $\log v_h$  en fonction de  $(1000/T)$  calculées à partir des paramètres ajustés  $\log v_0$  et  $E_\mu$  (second processus d'ajustement) et d'autre part les valeurs de  $v_h$  obtenues à partir des différents isothermes de conductivité (premier processus d'ajustement) : un bon accord entre les résultats de l'analyse des données à l'aide des deux processus d'ajustement est mis en évidence. L'indépendance thermique des paramètres  $N$  et  $n$  est ainsi confirmée. Le second processus d'ajustement conduit bien sûr à une meilleure précision car il prend en compte un plus grand nombre de données expérimentales.

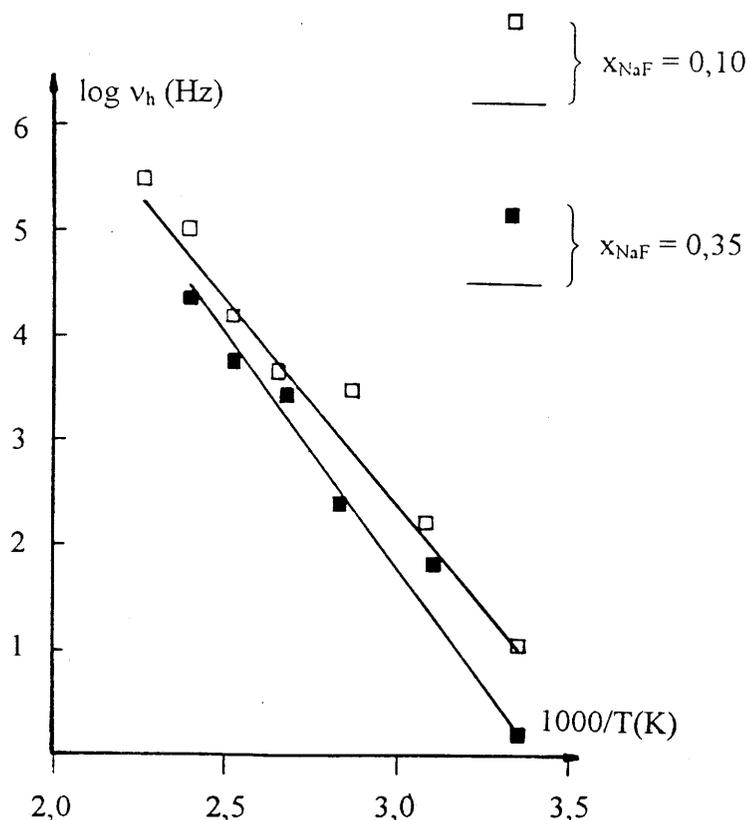


Figure 4 : Variation thermique de la fréquence de saut déterminée à partir des isothermes de conductivité ( $\square$ ) et calculée à l'aide des paramètres  $\log \nu_0$  et  $E_\mu$  (droites) pour les verres relatifs à  $x_{NaF} = 0,10$  et  $0,35$ .

Les courbes théoriques obtenues à l'aide du second processus d'ajustement sont tracées dans les figures 5 et 6 en coordonnées  $\log \sigma_{ac}$  en fonction de  $\log f$  à différentes températures et en coordonnées  $\log \sigma_{ac}$  en fonction de  $(1000/T)$  à différentes fréquences respectivement pour les échantillons correspondant à  $x = 0,10$  (figures 5a et 6a) et  $x = 0,35$  (figures 6a et 6b). Un bon accord entre les courbes théoriques et les valeurs expérimentales est mis en évidence dans l'ensemble des domaines de fréquence et de température étudiés.

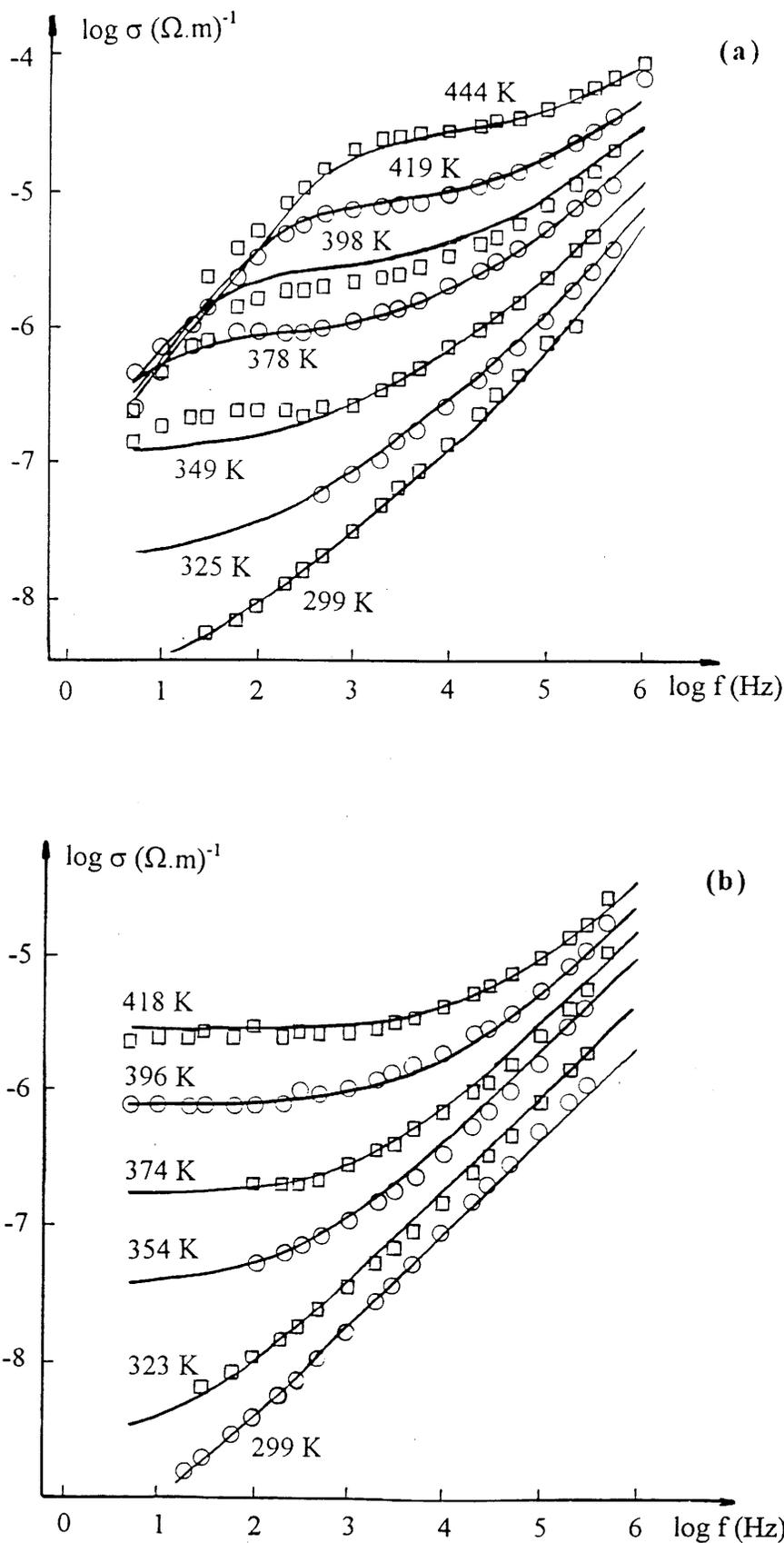


Figure 5 : Dépendance en fréquence de la conductivité des verres relatifs à  $x_{\text{NaF}} = 0,10$  (a) et à  $x_{\text{NaF}} = 0,35$  (b) à différentes températures. Les courbes théoriques sont représentées en trait plein.

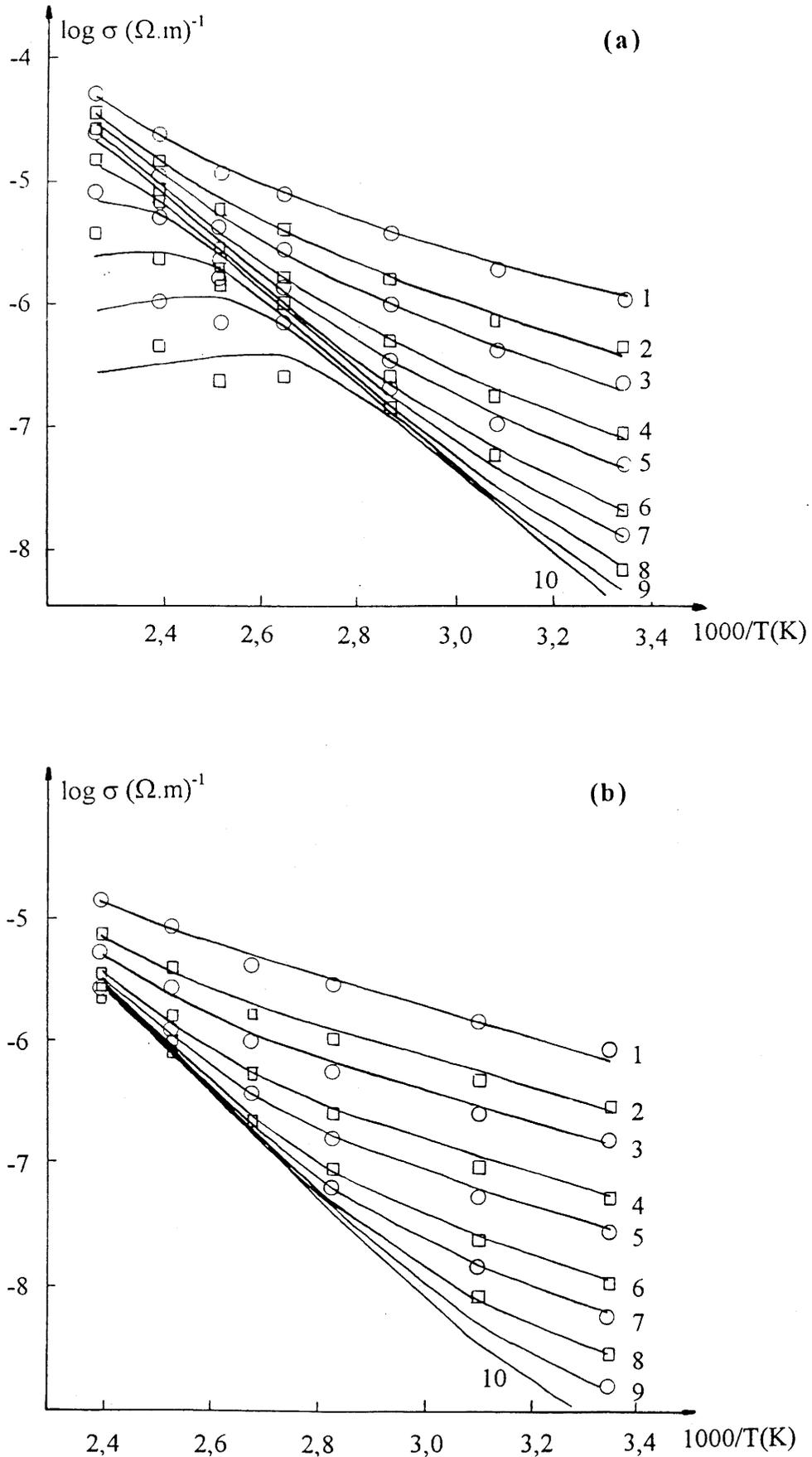


Figure 6 : Variation thermique de la conductivité des verres correspondant à  $x_{NaF} = 0,10$  (a) et  $x_{NaF} = 0,35$  (b) pour diverses fréquences de mesure : 200 - 50 - 20 - 5 - 2 - 0,5 - 0,2 - 0,05 - 0,02 - 0,005 kHz (courbes 1 à 10). Les courbes théoriques sont représentées en trait plein.

## V.C. DISCUSSION.

Le tableau 1 rassemble tous les résultats obtenus à partir du second processus d'ajustement et également les valeurs du facteur préexponentiel,  $\log \sigma_0$ , de la conductivité en courant continu et les fréquences de saut à 333 et 373 K pour tous les verres envisagés. L'existence d'un domaine de composition relativement vaste pour la série de compositions  $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$  ( $0,10 \leq x \leq 0,40$ ) permet de déterminer la variation avec la composition des différents paramètres de conductivité.

x	0,10	0,15	0,20	0,25	0,35	0,45
$\log v_0$ (Hz)	14,21 $\pm 0,17$	14,63 $\pm 0,06$	14,84 $\pm 0,15$	15,10 $\pm 0,05$	15,34 $\pm 0,05$	15,28 $\pm 0,07$
$E_\mu$ (eV)	0,78 $\pm 0,03$	0,81 $\pm 0,01$	0,85 $\pm 0,03$	0,86 $\pm 0,01$	0,90 $\pm 0,02$	0,87 $\pm 0,02$
n	0,59 $\pm 0,02$	0,65 $\pm 0,02$	0,61 $\pm 0,03$	0,69 $\pm 0,01$	0,69 $\pm 0,02$	0,70 $\pm 0,01$
$\log N$ ( $m^{-3}$ )	27,40 $\pm 0,16$	27,25 $\pm 0,05$	27,26 $\pm 0,15$	27,13 $\pm 0,06$	27,23 $\pm 0,06$	27,18 $\pm 0,07$
$\log \sigma_0$ ( $\Omega.m$ ) <sup>-1</sup> .K	6,97 $\pm 0,16$	7,24 $\pm 0,05$	7,46 $\pm 0,15$	7,59 $\pm 0,06$	7,93 $\pm 0,06$	7,82 $\pm 0,07$
$\log \sigma_{dc}(333 \text{ K})$ ( $\Omega.m$ ) <sup>-1</sup>	-7,44 $\pm 0,15$	-7,63 $\pm 0,07$	-7,94 $\pm 0,19$	-8,01 $\pm 0,09$	-8,21 $\pm 0,08$	-7,86 $\pm 0,10$
$\log \sigma_{dc}(373 \text{ K})$ ( $\Omega.m$ ) <sup>-1</sup>	-6,22 $\pm 0,15$	-6,36 $\pm 0,07$	-6,61 $\pm 0,19$	-6,66 $\pm 0,09$	-6,80 $\pm 0,08$	-6,50 $\pm 0,10$
$\log v_h(333 \text{ K})$ (Hz)	2,32 $\pm 0,17$	2,28 $\pm 0,06$	1,96 $\pm 0,15$	2,02 $\pm 0,05$	1,72 $\pm 0,05$	2,12 $\pm 0,07$
$\log v_h(373 \text{ K})$ (Hz)	3,60 $\pm 0,17$	3,60 $\pm 0,06$	3,34 $\pm 0,15$	3,43 $\pm 0,05$	3,18 $\pm 0,05$	3,53 $\pm 0,07$

Tableau 1 : Valeurs des paramètres électriques caractéristiques des verres de compositions :  
 -  $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$  ( $0,10 \leq x \leq 0,35$ )  
 -  $ZrF_4(0,45)-LaF_3(0,03)-NaF(0,45)-YF_3(0,04)-AlF_3(0,03)$  ( $x = 0,45$ ).

Les figures 7a et 7b donnent respectivement les variations de la conductivité  $\log \sigma_{dc}$  et de la fréquence de saut  $\log \nu_h$  en fonction de  $x_{NaF}$  à 333 et 373 K. Quelle que soit la température,  $\log \sigma_{dc}$  et  $\log \nu_h$  diminuent quasi-linéairement avec l'augmentation de  $x_{NaF}$ . Les pentes  $d(\log \sigma_{dc})/dx$  et  $d(\log \nu_h)/dx$  sont proches l'une de l'autre. En conséquence, les variations de  $\nu_h$  et  $\sigma_{dc}$  en fonction de  $x_{NaF}$  peuvent être représentées de la manière suivante :

$$\nu_h \propto \exp(-k_1 x_{NaF}) \quad (k_1 = \text{cte} > 0)$$

$$\text{et } \sigma_{dc} \propto k_2 \exp(-k'_1 x_{NaF}) \quad (k'_1 \approx k_1 \text{ et } k_2 = \text{cte} > 0).$$

Ce résultat s'explique dans la mesure où ces matériaux ne présentent qu'une faible diminution de  $\log N$  lorsque  $x_{NaF}$  augmente (tableau 1). En fait, la constante  $k_2$  représente le produit :  $(e^2 a_h^2 / 6kT)N$ . Il est clair que la conductivité dépend essentiellement de la mobilité ionique  $\mu$  ( $\mu = e a_h^2 \nu_h / 6kT$ ) qui est fonction des paramètres  $E_\mu$  et  $\log \nu_0$ .

Les figures 8a et 8b donnent respectivement les variations des facteurs préexponentiels de conductivité  $\log \sigma_0$ , et de fréquence de saut,  $\log \nu_0$ , en fonction de  $x_{NaF}$ . Ces deux paramètres,  $\log \sigma_0$  et  $\log \nu_0$ , augmentent de manière monotone avec  $x_{NaF}$ . Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où la concentration de porteurs de charge,  $\log N$ , ne diminue que faiblement quand  $x_{NaF}$  augmente (tableau 1).

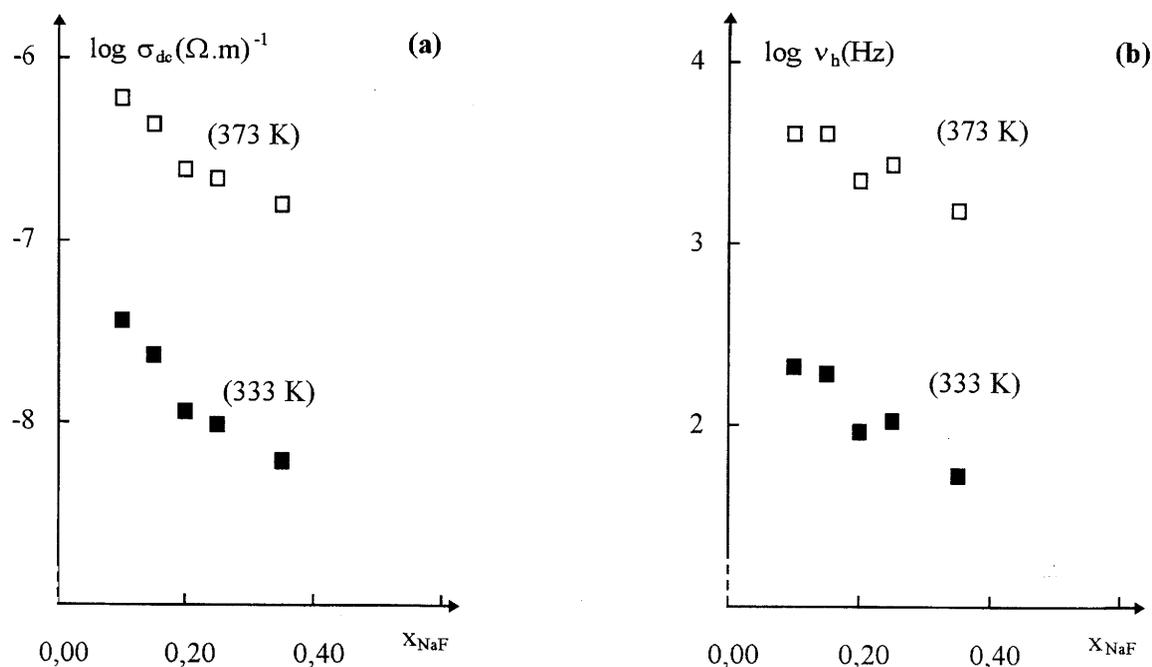


Figure 7 : Variations de la conductivité en courant continu,  $\log \sigma_{dc}$  (a), et de la fréquence de saut,  $\log \nu_h$  (b), à 333 et 373 K en fonction de  $x_{NaF}$  pour les verres de compositions  $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$  ( $0,10 \leq x \leq 0,35$ ).

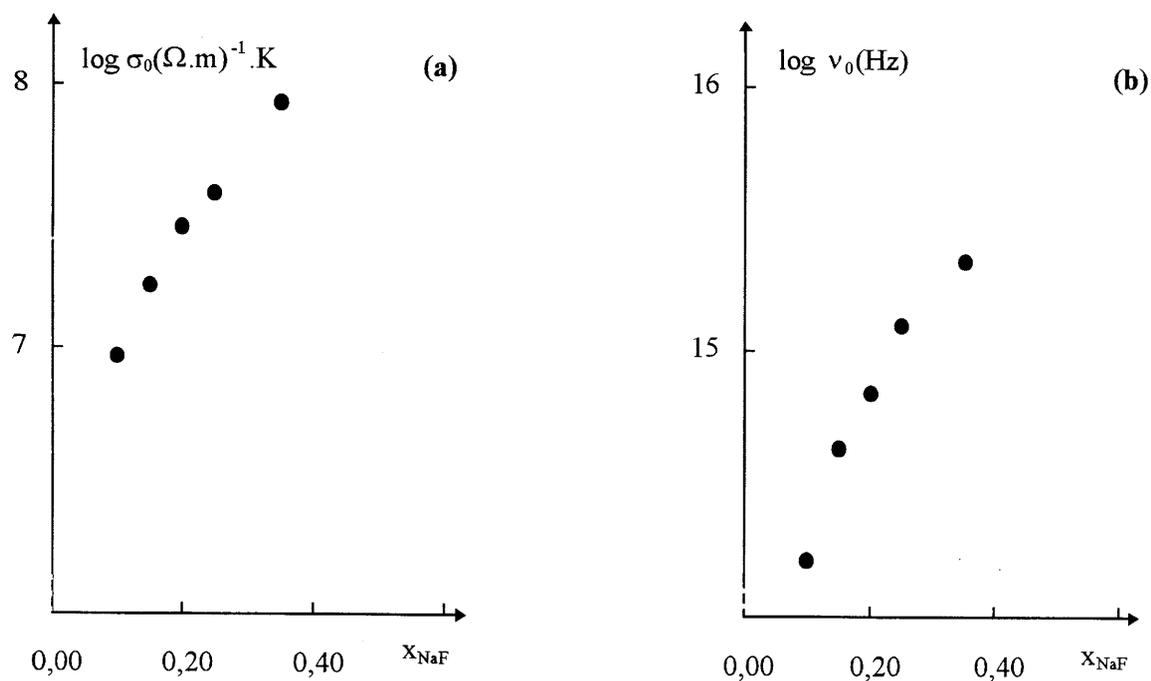


Figure 8 : Variations du facteur préexponentiel de conductivité,  $\log \sigma_0$  (a) et du facteur préexponentiel de saut  $\log \nu_0$  en fonction de  $x_{NaF}$  pour les verres de compositions  $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$  ( $0,10 \leq x \leq 0,35$ ).

La variation du facteur préexponentiel,  $\log v_0$ , en fonction de  $E_\mu$  est tracée dans la figure 9 pour tous les verres étudiés. La variation de  $\log v_0$  avec  $E_\mu$  est linéaire. Diverses familles d'électrolytes solides, telles que les verres oxyiodés conducteurs de l'ion  $Ag^+$  ou les "Lisicon" conducteurs de l'ion  $Li^+$  présentent les mêmes caractéristiques électriques [16, 17].

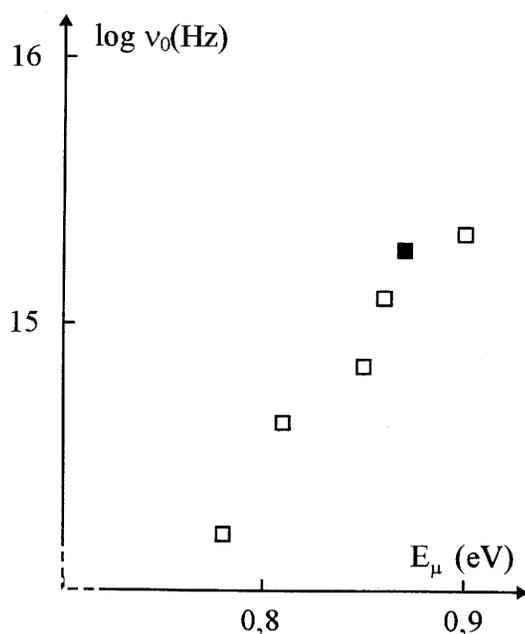


Figure 9 : Variation de  $\log v_0$  en fonction de l'énergie de migration,  $E_\mu$ , pour les verres de la série  $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$  ( $0,10 \leq x \leq 0,35$ ) (□) et le verre  $ZrF_4(0,45)-LaF_3(0,03)-NaF(0,45)-YF_3(0,04)-AlF_3(0,03)$  (■).

Almond et West ont montré que la fréquence de saut  $\omega_p$  ( $\omega_p = 2\pi\nu_h$ ) peut être représentée par l'équation :

$$\omega_p = \omega_0 \exp\left(-E_\mu/kT\right) \quad (5)$$

$$\text{avec } \omega_0 = \omega_{0t} \exp(S_m/k) \quad (6)$$

Dans cette expression, la fréquence de saut effective  $\omega_0$  est le produit de la vraie fréquence de saut,  $\omega_{0t}$ , fréquence de vibration fondamentale des ions mobiles, par un terme entropie de migration,  $\exp(S_m/k)$ .

Il en résulte l'expression (7) :

$$\omega_p = \omega_{0t} \exp(S_m/k) \exp(-E_\mu/kT) \quad (7)$$

L'importance de ce terme entropique a été mise en évidence dans les conductivités ioniques des ions  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$  (alumine  $\beta$ ) [17]. Une estimation de la valeur de  $\omega_{0t}$  peut être obtenue à partir de l'expression du puits de potentiel harmonique donnée par WEST et ZENER [18] :

$$\omega_{0t} = \sqrt{\frac{2E_\mu}{2ma_h^2}} \quad (8)$$

Dans cette expression, la distance de saut  $a_h$  est choisie  $a_h \approx 3 \cdot 10^{-10}$  m et  $m$  représente la masse de l'ion mobile.

Les valeurs de la fréquence  $\nu_{0t}$  ( $\nu_{0t} = \frac{\omega_{0t}}{2\pi}$ ) déterminée à partir de l'expression (8) et de l'entropie de migration calculée à partir du rapport  $\nu_0 / \nu_{0t}$  sont données dans le tableau 2 pour tous les verres envisagés. Les valeurs de  $\nu_{0t}$  comparées aux fréquences de Debye ou des phonons optiques ( $\nu_d \approx 10^{13}$  Hz) sont plus faibles et par suite les valeurs d'entropies de migration calculées sont relativement élevées pour des matériaux caractérisés par de faibles performances électriques.

Une expression différente de  $\nu_{0t}$  a été suggérée par Rice et Roth [19] :

$$\nu_{0t} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2E_\mu}{ma_h^2}} \quad (9).$$

Uvarov et Hairetdinov ont montré que cette expression est plus générale et valide pour tous les conducteurs ioniques, quelles que soient leurs performances [20]. L'application de l'expression de Rice et Roth conduit à des valeurs de  $\nu_{0t}$  plus raisonnables. Les valeurs de l'entropie de migration ainsi calculées sont rassemblées dans le tableau 2. Les valeurs obtenues sont proches de celle déterminée pour  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  polycristallin, conducteur des ions  $\text{Li}^+$  ( $S_m/k \approx 4,9$ ) [17].

x	0,10	0,15	0,20	0,25	0,35	0,45
log $\nu_{0t}$ (1)	11,87	11,88	11,89	11,89	11,90	11,90
$S_m/k$ (1)	5,38	6,33	6,79	7,38	7,91	7,79
log $\nu_{0t}$ (2)	12,47	12,48	12,49	12,50	12,51	12,50
$S_m/k$ (2)	3,99	4,94	5,40	5,99	6,52	6,40

Tableau 2 : Valeurs de la fréquence de vibration fondamentale,  $\log \nu_{0t}$ , et du terme entropie de migration,  $S_m/k$ , calculées à l'aide des formules de West et Zener (1) [18] et de Rice et Roth (2) [19] pour les verres de compositions :

- $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$  ( $0,10 \leq x \leq 0,35$ )
- $ZrF_4(0,45)-LaF_3(0,03)-NaF(0,45)-YF_3(0,04)-AlF_3(0,03)$  ( $x = 0,45$ ).

Les figures 10a et 10b donnent les variations du terme entropique  $S_m/k$  calculé à partir de l'expression (9) de  $\nu_{0t}$  et du paramètre  $n$  en fonction de  $x_{NaF}$  :  $S_m/k$  et  $n$  augmentent simultanément quand  $x_{NaF}$  croît. Dans le domaine de composition ( $0 < x_{NaF} \leq 0,30$ ) le remplacement de  $BaF_2$  par  $NaF$  dans la série  $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$  a pour conséquence un désordre plus important dans l'ensemble du verre et un caractère intrinsèquement plus dispersif des propriétés électriques.

Dans cette série de verres, les variations de  $E_\mu$  et de  $S_m/k$  quand  $x_{NaF}$  augmente ont des influences opposées sur la variation de la conductivité. Puisque le terme représentatif de la fréquence de saut a une influence prépondérante sur les propriétés électriques de ces matériaux, la croissance de  $E_\mu$  avec  $x_{NaF}$  entraîne une décroissance de la conductivité.

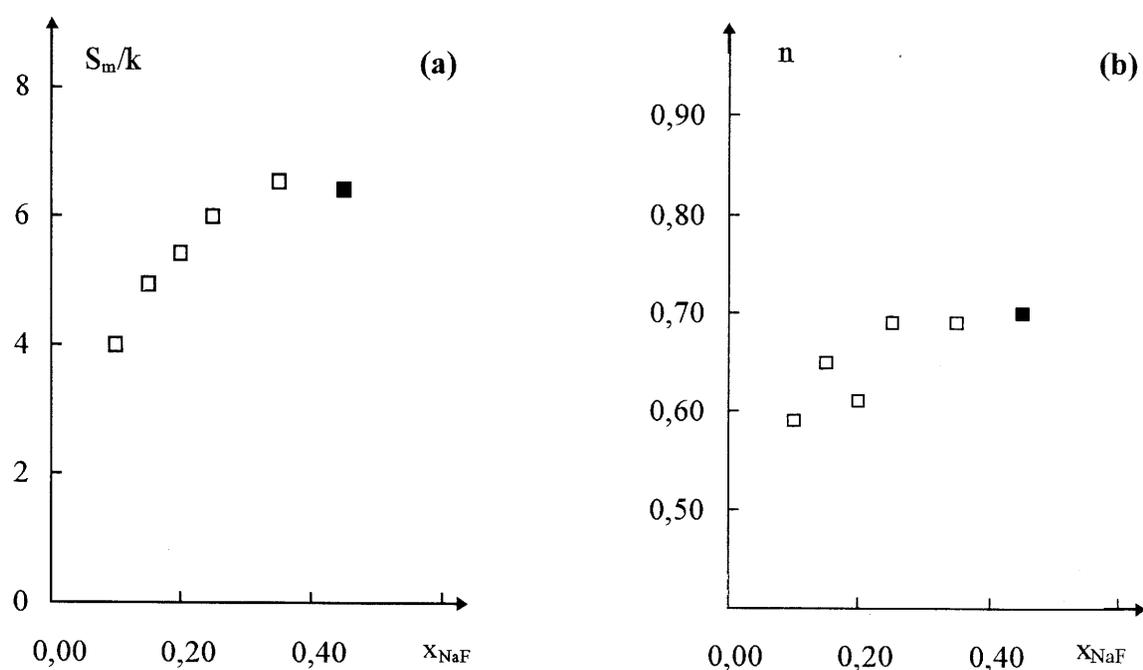


Figure 10 : Variations de l'entropie de migration,  $S_m/k$  (a) et du paramètre  $n$  (b) en fonction de  $x_{NaF}$  pour les verres de la série  $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$  ( $0,10 \leq x \leq 0,35$ ) (□) et le verre  $ZrF_4(0,45)-LaF_3(0,03)-NaF(0,45)-YF_3(0,04)-AlF_3(0,03)$  (■).

D'autre part, les données relatives à la concentration de porteurs de charge (tableau 1) indiquent que  $\log N$  diminue légèrement quand  $x_{NaF}$  augmente. La détermination expérimentale de la densité,  $d$ , de chaque verre étudié a permis de calculer le pourcentage d'ions  $F^-$  mobiles à longue distance dans ces matériaux (tableau 3). Ce pourcentage,  $(F_m)\%$ , diminue quand  $x_{NaF}$  augmente c'est-à-dire quand la concentration de  $BaF_2$  diminue (figure 11a). Ce résultat confirme que le remplacement de  $BaF_2$  par  $NaF$  dans les diverses séries étudiées entraîne une décroissance progressive du nombre des ions  $F^-$  mobiles à longue distance et un piégeage graduel de ces anions par les ions alcalins (chapitre III). D'autre part, la valeur de ce pourcentage ( $3 \leq (F_m)\% \leq 5$ ) est très inférieure au pourcentage d'ions  $F^-$  mobiles ( $20 \leq (F_m)\% \leq 45$ ) à l'échelle de la R.M.N. (chapitre III). Ce résultat confirme que la mobilité des ions fluorure observée par R.M.N. du  $^{19}F$  est une mobilité à courte distance.

La variation de la fraction molaire de porteurs de charge en fonction de  $x_{\text{NaF}}$  est donnée dans la figure 11b : les points expérimentaux correspondant à  $x_{\text{NaF}} \leq 0,30$  sont localisés de part et d'autre d'une droite d'équation  $y = 0,15 - x/4$ . D'après cette équation, un ion  $\text{F}^-$  mobile sur quatre serait piégé par un cation  $\text{Na}^+$ .

x	0,10	0,15	0,20	0,25	0,35	0,45
d	4,43	4,51	4,28	4,16	4,03	4,65
( $F_m$ )%	4,9	3,3	3,5	2,6	3,1	2,3
$x(F_m)$	0,14	0,10	0,10	0,07	0,08	0,06

Tableau 3 : Densité,  $d$ , pourcentage, ( $F_m$ )%, et fraction molaire,  $x(F_m)$ , des ions  $F$  mobiles à longue distance pour les verres de compositions :

- $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,45\text{-}x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,03)$  ( $0,10 \leq x \leq 0,35$ )
- $\text{ZrF}_4(0,45)\text{-LaF}_3(0,03)\text{-NaF}(0,45)\text{-YF}_3(0,04)\text{-AlF}_3(0,03)$  ( $x = 0,45$ ).

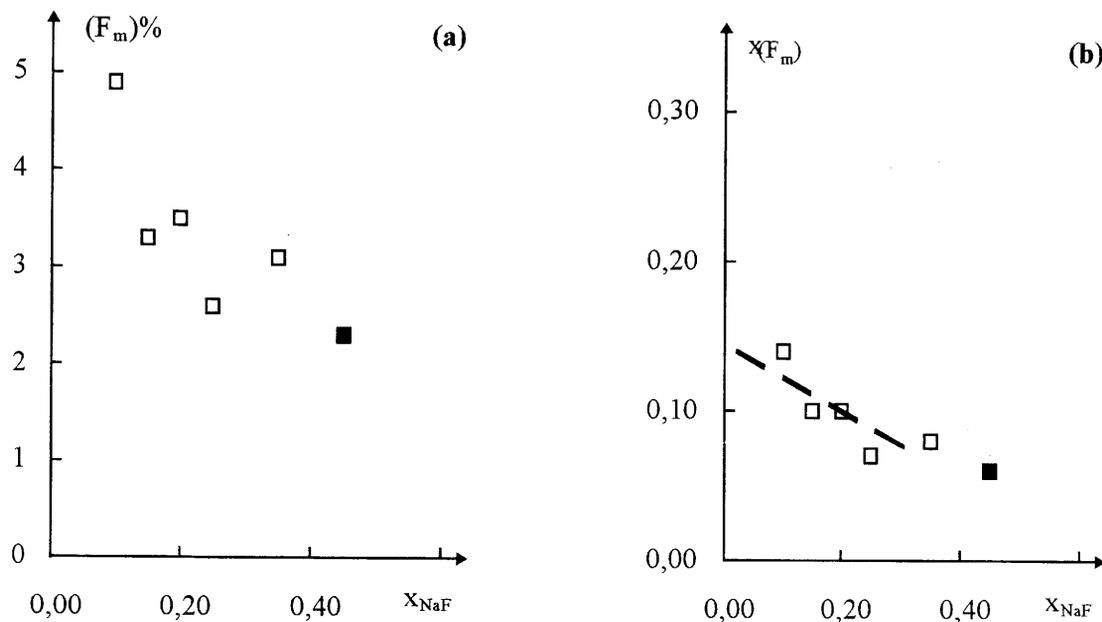


Figure 11 : Variations du pourcentage d'ions  $F$  mobiles à longue distance (a) et de la fraction molaire (b) en fonction de  $x_{NaF}$  pour les verres de la série  $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$  ( $0,10 \leq x \leq 0,35$ ) (□) et le verre  $ZrF_4(0,45)-LaF_3(0,03)-NaF(0,45)-YF_3(0,04)-AlF_3(0,03)$  (■).

## V.D. CONCLUSIONS.

Les données de conductivité en courant alternatif de quelques verres à base de  $ZrF_4$  contenant le fluorure alcalin NaF ont été analysées à l'aide du formalisme d'Almond-West ; les paramètres d'impédance volumique de ces matériaux ont ainsi été déterminés. Les compositions vitreuses sélectionnées comportent des variations importantes du taux de NaF, elles ont permis l'étude de la variation des différents paramètres électriques à longue distance en fonction de  $x_{NaF}$  :

-  $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$  avec  $0,10 \leq x \leq 0,35$

- et  $ZrF_4(0,45)-LaF_3(0,03)-NaF(0,45)-YF_3(0,04)-AlF_3(0,03)$ .

Dans le domaine de température étudié, la concentration en porteurs de charge est indépendante de la température et un mécanisme de "hopping" caractérise la fraction d'ions  $F^-$  mobiles à longue distance dans ces verres.

La concentration de porteurs de charge diminue légèrement lorsque  $x_{NaF}$  augmente. Le pourcentage d'ions  $F^-$  mobiles à longue distance correspondant passe de 5 à 3 %. Ce résultat confirme que le remplacement de  $BaF_2$  par NaF entraîne un piégeage progressif des ions  $F^-$  mobiles par les premiers ions  $Na^+$  introduits dans les verres fluorés à base de  $ZrF_4$ . D'autre part, la comparaison de ce pourcentage à celui déterminé par R.M.N. du  $^{19}F$  confirme que les mouvements des ions  $F^-$  détectés par R.M.N. sont des mouvements à courte distance.

Une relation linéaire entre le facteur préexponentiel de la fréquence de saut,  $\log v_0$ , et l'énergie de migration,  $E_\mu$ , des porteurs de charge a été mise en évidence dans ces verres. Lorsque  $x_{NaF}$  augmente dans le domaine de composition ( $0 \leq x_{NaF} \leq 0,30$ ), ces matériaux sont caractérisés par une augmentation de  $E_\mu$  et de l'entropie de migration,  $S_m/k$ . La diminution de

conductivité correspondante est liée à l'influence prépondérante de la diminution de la mobilité des porteurs.

Le remplacement dans ces verres de  $\text{BaF}_2$  par  $\text{NaF}$  entraîne un désordre plus important dans l'ensemble du verre et un caractère plus dispersif de la conductivité des ions  $\text{F}^-$ .

- [1] P. G. Bruce, A. R. West et D. P. Almond, *Solid State Ionics*, 7 (1982) 57.
- [2] A. K. Jonsher et R. M. Hill, *Physics of Thin Films*, eds. G. Haas, M.H. Francombe et R. W. Hoffman, Vol. 8 (Academic Press, New York, 1975) 205.
- [3] A. K. Jonsher, *Physics of Thin Films*, eds. G. Haas, M.H. Francombe et R. W. Hoffman, Vol. 8 (Academic Press, New York, 1975) 205.
- [4] D. P. Almond, A. R. West et R. Grant, *Solid state Commun.*, 44 (1982) 1277.
- [5] D. P. Almond, G. Duncan et A. R. West, *Solid State Ionics*, 8 (1983) 169.
- [6] A. K. Jonsher, *Nature*, 267 (1977) 673.
- [7] A. K. Jonsher, *J. Mat. Sci.*, 13 (1978) 553.
- [8] L. A. Dissado et R. M. Hill, *Philos. Mag.*, B41 (1980) 625.
- [9] E. F. Hairetdinov, *Ivz. Siber. Otd. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. Nauk.*, 2 (1987) 3.
- [10] D. P. Almond, C. C. Hunter et A. R. West, *J. Mater. Science*, 19 (1984) 3236.
- [11] N. F. Uvarov et E. F. Hairetdinov, *Solid State Ionics*, 36 (1989) 29.
- [12] N. F. Uvarov, E. F. Hairetdinov, J. M. Réau et P. Hagenmuller, *Solid State Commun.*, 85 (1993) 1025.
- [13] N. F. Uvarov, E. F. Hairetdinov, J. M. Réau et P. Hagenmuller, *Solid State Commun.*, 79 (1991) 635.
- [14] P. H. Bottleberghs, *Solids Electrolytes*, eds. P. Hagenmuller et W. van Gool (Academic Press, New York, 1978) 145.
- [15] J. Jacquelin, *J. Non-Cryst. Solids*, 131-133 (1991) 1080.
- [16] D. P. Almond, G. K. Duncan et A. R. West, *J. Non-Cryst. Solids*, 74 (1985) 285.
- [17] D. P. Almond et A. R. West, *Solid State Ionics*, 23 (1987) 27.
- [18] C. West et C Zener, *Phys. Rev.*, 76 (1949) 1169.

[19] M. J. Rice et W. L. Roth, *J. Solid State Chem.*, 4 (1972) 294.

[20] N. F. Uvarov et E. F. Hairetdinov, *J. Solid State Chem.*, 62 (1986) 1.

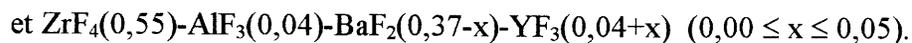
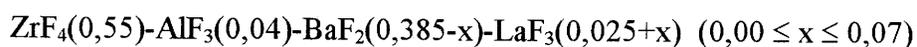
## **Conclusions Générales**

Le travail présenté dans ce mémoire avait deux objectifs :

Le premier concernant des verres fluorés à base de  $ZrF_4$  exempts de fluorure alcalin consistait à apporter, grâce à la R.M.N. du  $^{19}F$ , une contribution à la détermination "structurale" de ces matériaux et à établir des corrélations entre les propriétés électriques à longue distance et les propriétés de diffusion des ions  $F^-$  à l'échelle de la R.M.N..

Le second objectif concernait des verres fluorés à base de  $ZrF_4$  contenant soit le fluorure de sodium, soit le fluorure de lithium. Il consistait à démontrer dans quelle mesure ces matériaux pouvaient être considérés comme des conducteurs mixtes. Diverses séries de verres dont les domaines de composition en fluorure alcalin sont complémentaires ont été sélectionnées afin de déterminer la variation des propriétés électriques et de diffusion en fonction du taux en fluorure alcalin dans le plus large domaine de composition possible.

Les verres fluorés exempts de fluorure alcalin étudiés appartiennent aux deux séries suivantes :



La grande analogie entre les spectres R.M.N. du  $^{19}F$  à basse température caractéristiques des verres étudiés et de la phase  $BaZr_2F_{10} \beta$  a permis de confirmer la validité du modèle structural proposé pour le verre  $BaF_2 : 2 ZrF_4$  (module bipolyédrique  $Zr_2F_{13}$ ) et basé sur la structure de  $BaZr_2F_{10} \beta$ . L'existence à basse température de deux sous-réseaux d'ions  $F^-$  attribués aux ions fluorure pontants et non-pontants a clairement été mise en évidence. Le rapport ions fluorure pontants / ions fluorure non-pontants déduit du rapport des surfaces simulées est très proche de celui calculé pour le bipolyèdre  $Zr_2F_{13}$  (50:50).

Quelle que soit la composition vitreuse envisagée, les variations de la conductivité et du temps de relaxation en fonction de la température suivent une même loi de type Arrhénius. Les énergies d'activation sont pratiquement indépendantes du taux de substitution de BaF<sub>2</sub> par YF<sub>3</sub> et LaF<sub>3</sub>. Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance ont été interprétés suivant un mécanisme de conduction ionique par "hopping" des ions F<sup>-</sup>.

La comparaison de spectres R.M.N. du <sup>19</sup>F à 423 K pour les différents verres étudiés a montré une plus grande diffusion des ions F<sup>-</sup> mobiles à l'échelle de la R.M.N. lorsque le taux de BaF<sub>2</sub> augmente. Ce résultat corrobore les données de conductivité ionique.

La détermination de l'influence de la présence de LiF sur les propriétés électriques des verres fluorés a été étudiée au sein de deux séries de verres complémentaires couvrant un large domaine de composition en LiF ( $0,00 \leq x_{\text{LiF}} \leq 0,60$ ).

La composition de la première série des verres du lithium est la suivante : ZrF<sub>4</sub>(0,62-0,4x)-BaF<sub>2</sub>(0,30-0,5x)-LaF<sub>3</sub>(0,08-0,1x)-LiF(x) ( $0,00 \leq x \leq 0,30$ ).

Un minimum de conductivité associé à un maximum d'énergie d'activation a été mis en évidence pour  $x_{\text{LiF}} \approx 0,20$  : il correspond au passage d'une conductivité due préférentiellement aux ions F<sup>-</sup> à une conductivité due préférentiellement aux ions Li<sup>+</sup>. L'étude par R.M.N. du <sup>19</sup>F et du <sup>7</sup>Li a mis en évidence une contribution mixte des ions F<sup>-</sup> et Li<sup>+</sup> comme porteurs de charge dans ces matériaux : celle des ions F<sup>-</sup> diminue et celle des ions Li<sup>+</sup> augmente lorsque  $x_{\text{LiF}}$  augmente. Les mouvements de porteurs de charge mis en évidence dans ces verres par R.M.N. sont des mouvements à courte distance. Leur variation en fonction de  $x_{\text{LiF}}$  a pu cependant être corrélée à la variation des propriétés électriques à longue distance déterminées par spectroscopie d'impédance.

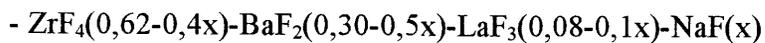
La seconde série comprend une famille de verres appartenant au système ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-ThF<sub>4</sub>-LiF et comportant des taux de LiF tels que  $0,20 \leq x_{\text{LiF}} \leq 0,60$ .

L'étude des propriétés électriques et de diffusion des verres de la deuxième série confirme les résultats obtenus avec les verres de la première série : les points expérimentaux se placent de part et d'autre d'une même courbe "mère" représentative de la variation des différents paramètres en fonction de  $x_{LiF}$  dans tout le domaine de composition ( $0 \leq x_{LiF} \leq 0,60$ ).

La variation de l'index de découplage,  $\log R_{\tau}$ , en fonction de  $x_{LiF}$  confirme la variation des propriétés électriques. Le découplage entre les mouvements des ions mobiles et ceux de la matrice vitreuse est minimum pour  $x_{LiF} \approx 0,20$ , valeur de  $x_{LiF}$  correspondant au minimum de conductivité.

La variation du paramètre  $\beta$  qui caractérise la relaxation des porteurs de charge a été déterminée en fonction de la composition. Ce paramètre peut être interprété comme représentatif d'une coopération entre porteurs de charge seulement pour  $x_{LiF} \leq 0,15$ . Pour les valeurs de  $x_{LiF}$  plus élevées, une chute brutale de  $\beta$  est mise en évidence avec un minimum ( $\beta_{min} \approx 0,56$ ) pour  $x_{LiF} \approx 0,35$ , dont l'origine est plutôt structurale qu'électrique.

La détermination de l'influence de la présence de NaF sur les propriétés électriques des verres fluorés a été étudiée au sein de trois séries de verres de formulations :



( $0,00 \leq x \leq 0,30$ ) (série 1)



( $0,10 \leq x \leq 0,40$ ) (série 2)



( $0,20 \leq x \leq 0,40$ ) (série 3).

La non-participation des ions  $\text{Na}^+$  comme porteurs de charge a été démontrée pour les températures  $T \leq 403 \text{ K}$  par spectroscopie R.M.N. du  $^{23}\text{Na}$  effectuée sur des verres appartenant aux différentes séries et par des études de diffusion par traceurs de  $^{22}\text{Na}$  sur le verre de la série 1 correspondant à  $x_{\text{NaF}} = 0,30$ .

Les études par R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  ont, en revanche, montré que les propriétés de diffusion dans les trois séries de verres fluorés sont liées aux mouvements des ions fluorure mobiles dans ces matériaux.

Le taux de  $\text{BaF}_2$  dans les compositions vitreuses apparaît comme le paramètre essentiel. La mobilité et la proportion d'ions fluorure mobiles à l'échelle de la R.M.N. augmentent lorsque  $x_{\text{BaF}_2}$  augmente.

Ces résultats ont été corrélés aux propriétés électriques à longue distance déterminées par spectroscopie d'impédance. En effet, la conductivité ionique, dans les verres des séries 1 et 2, augmente lorsque le rapport  $\frac{x_{\text{BaF}_2}}{x_{\text{NaF}}}$  augmente.

Une diminution régulière de la conductivité est observée avec  $x_{\text{NaF}}$  croissant au sein des séries vitreuses 1 et 2 qui contiennent à la fois les modificateurs de verre  $\text{BaF}_2$  et  $\text{NaF}$ . En revanche, un minimum de conductivité pour  $x_{\text{NaF}} \approx 0,30$  est observé pour la série 3 qui ne contient que  $\text{NaF}$  comme modificateur.

La variation des propriétés électriques avec  $x_{\text{NaF}}$  croissant a été interprétée d'une part par un effet de piégeage des ions  $\text{F}^-$  mobiles par les ions  $\text{Na}^+$  introduits en faibles proportions dans les verres et d'autre part par un effet concurrentiel entre les modificateurs de verre, l'influence de la présence de  $\text{BaF}_2$  étant plus importante que celle de  $\text{NaF}$  sur la conductivité des ions  $\text{F}^-$  dans ces matériaux.

L'application du modèle d'Almond-West à quelques verres fluorés contenant le fluorure de sodium a permis de déterminer la variation des paramètres de porteurs de charge en

fonction de  $x_{\text{NaF}}$ . Le pourcentage d'ions  $\text{F}^-$  mobiles à longue distance diminue quand  $x_{\text{NaF}}$  augmente confirmant ainsi le piégeage progressif des ions  $\text{F}^-$  par les premiers ions  $\text{Na}^+$  introduits dans les verres fluorés à base de  $\text{ZrF}_4$ . La valeur de ce pourcentage (comprise entre 3 à 5 %) est faible, il confirme que les mouvements des ions  $\text{F}^-$  détectés par R.M.N. dans les verres fluorés de sodium sont des mouvements à courte distance comme dans les verres fluorés de lithium.

Les verres fluorés de sodium sont caractérisés lorsque  $x_{\text{NaF}}$  augmente dans le domaine de composition ( $0,00 \leq x_{\text{NaF}} \leq 0,30$ ) par une diminution de la mobilité des ions  $\text{F}^-$  et, en revanche, une augmentation de l'entropie de migration : la diminution de la conductivité est alors liée à l'influence prépondérante de la diminution de la mobilité des porteurs. Le remplacement de  $\text{BaF}_2$  par  $\text{NaF}$  entraîne donc dans ces matériaux à la fois un désordre plus important dans l'ensemble du verre et un caractère plus dispersif de la conductivité des ions  $\text{F}^-$ .

La variation avec  $x_{\text{NaF}}$  croissant de l'index de découplage,  $\log R_\tau$ , entre les mouvements des ions  $\text{F}^-$  mobiles à longue distance et ceux de la matrice vitreuse est en accord avec celle des propriétés électriques dans tout le domaine de composition étudié : les points représentatifs de  $\log R_\tau$  et de  $\log \sigma_{473\text{K}}$  pour les trois séries de verres de sodium se placent de part et d'autre de courbes "mères" qui possèdent un minimum pour la même valeur de  $x_{\text{NaF}} \approx 0,30$ . Un tel résultat a été mis en évidence dans les séries de verres du lithium mais il apparaît pour une valeur plus faible du taux de substitution ( $x_{\text{LiF}} \approx 0,20$ ).

La variation pour les verres de sodium du paramètre  $\beta$  avec  $x_{\text{NaF}}$  peut être représentée par une courbe "mère" analogue à celle mise en évidence pour les verres de lithium mais elle est décalée vers les valeurs de  $x_{\text{NaF}}$  plus élevées : le minimum de  $\beta$  observé pour  $x_{\text{LiF}} \approx 0,35$  apparaît pour  $x_{\text{NaF}} \approx 0,40$ .

Les faibles valeurs de  $\beta$  observées apparaissent, quel que soit l'élément alcalin, dans un domaine de composition ( $0,20 \leq x_{AF} \leq 0,40$ ) où la topologie de migration liée à la distribution des cations modificateurs de réseau est très complexe :

- dans le cas des verres de sodium, elle est liée à l'influence concurrentielle des cations  $Ba^{2+}$  et  $Na^+$  sur la mobilité des ions  $F^-$  mobiles à longue distance,

- dans le cas des verres de lithium, elle est due également à l'influence concurrentielle des cations  $Ba^{2+}$  et  $Li^+$ , puis à la perturbation de plus en plus importante créée par le déplacement à longue distance des ions  $Li^+$  eux-mêmes.

## Liste des figures :

### Chapitre I :

- Figure 1 : Circuit électrique équivalent et diagramme d'impédance complexe théoriques pour un matériau conducteur ionique dans le cas d'une étude avec des électrodes bloquantes..... 16
- Figure 2 : Diagramme d'impédance complexe du verre  $\text{ZrF}_4(0,55)\text{-BaF}_2(0,34)\text{-YF}_3(0,07)\text{-AlF}_3(0,04)$ . ..... 17
- Figure 3 : Séparation des niveaux d'énergie d'un noyau de spin  $\frac{1}{2}$  ayant un moment magnétique  $\vec{\mu}_n$  en présence d'un champ magnétique  $\vec{B}_0$ . Toutes les orientations de  $\vec{\mu}_n$  avec le même angle  $\theta$  correspondent à la même énergie..... 20
- Figure 4 : Précession d'un moment magnétique  $\vec{\mu}$  autour du champ magnétique  $\vec{B}_0$ . Le champ de radiofréquence  $\vec{B}_1$  tourne dans le plan xy à la vitesse  $\omega_0 t$ ..... 23
- Figure 5 : Référentiel du laboratoire et référentiel tournant. .... 23
- Figure 6 : (a) Champ magnétique effectif  $\vec{B}_{eff}$ . (b) Evolution de la magnétisation  $\vec{M}$  en présence du champ  $\vec{B}_{eff}$  dans le référentiel tournant ( $\vec{B}_{eff} \approx \vec{B}_1$ )..... 24
- Figure 7 : (a) Evolution, dans le référentiel tournant, des moments magnétiques  $\vec{\mu}_n$  après un pulse de  $\pi/2$ . (b) Evolution de la projection de  $\vec{M}$  suivant l'axe y' en fonction du temps. (c) Evolution de la projection de  $\vec{M}$  suivant l'axe z en fonction du temps. . 26
- Figure 8 : Séquence d'acquisition dite "ONEPULSE" ne comportant qu'un seul pulse d'irradiation par accumulation. .... 28
- Figure 9 : (a) Séquence d'écho de Hahn. (b) Séquence d'écho-solide..... 29

Chapitre II :

Figure 1 : Taux $x_{ZrF_4}/(x_{ZrF_4}+x_{BaF_2})$ des compositions vitreuses comparés à ceux des phases cristallisées et du domaine vitreux du système $BaF_2-ZrF_4$ . [2].	38
Figure 2 : Spectres R.M.N. du $^{19}F$ à 123 K pour les quatre compositions vitreuses : (a) $ZrF_4(0,55)-AlF_3(0,04)-BaF_2(0,385)-LaF_3(0,025)$ (b) $ZrF_4(0,55)-AlF_3(0,04)-BaF_2(0,315)-LaF_3(0,095)$ (c) $ZrF_4(0,55)-AlF_3(0,04)-BaF_2(0,37)-YF_3(0,04)$ (d) $ZrF_4(0,55)-AlF_3(0,04)-BaF_2(0,32)-YF_3(0,09)$	40
Figure 3 : Spectres R.M.N. du $^{19}F$ à 123 K pour : (a) $ZrF_4(0,55)-AlF_3(0,04)-BaF_2(0,385)-LaF_3(0,025)$ (b) $BaZr_2F_{10} \beta$ (c) $BaZr_2F_{10} \alpha$ (d) $BaZrF_6 \alpha$	40
Figure 4 : Structure de $BaZr_2F_{10} \beta$ . La représentation de la double couche de bipyramides pentagonales $ZrF_7$ (c) résulte de l'association des chaînes en zigzag parallèles aux directions $[\bar{1}01]$ (a) et $[201]$ (b). Les ions $Ba^{2+}$ n'ont pas été représentés par souci de clarté. La bipyramide pentagonale $ZrF_7$ et le bipolyèdre $Zr_2F_{12}$ sont représentés en haut de la figure [3].	41
Figure 5 : Bipolyèdre $Zr_2F_{13}$ proposé comme unité de base structurale du verre $BaF_2 : 2 ZrF_4$ . [1].	43
Figure 6 : Simulation du spectre R.M.N. du $^{19}F$ pour le verre $ZrF_4(0,55)-AlF_3(0,04)-BaF_2(0,385)-LaF_3(0,025)$ .	44
Figure 7 : Courbes $\log M'$ en fonction de $\log f$ à différentes températures pour le verre $ZrF_4(0,55)-AlF_3(0,04)-BaF_2(0,315)-LaF_3(0,095)$ .	49
Figure 8 : Courbes de modulus normalisé à différentes températures pour le verre $ZrF_4(0,55)-AlF_3(0,04)-BaF_2(0,315)-LaF_3(0,095)$ .	49
Figure 9 : Dépendances en température de $\log(\sigma.T)$ et de la fréquence du pic $M''$ , $\log(f_p)$ , pour le verre $ZrF_4(0,55)-AlF_3(0,04)-BaF_2(0,315)-LaF_3(0,095)$ . (La droite verticale en pointillé correspond à $T_g$ .)	50
Figure 10 : Courbe "mère" du verre $ZrF_4(0,55)-AlF_3(0,04)-BaF_2(0,315)-LaF_3(0,095)$ .	52
Figure 11 : Courbes $\log(\sigma.T)$ en fonction de $1000/T$ pour les phases $BaZr_2F_{10} \alpha$ et $BaZr_2F_{10} \beta$ et pour le verre $ZrF_4(0,55)-AlF_3(0,04)-BaF_2(0,315)-LaF_3(0,095)$ .	55
Figure 12 : Variation thermique des spectres R.M.N. du $^{19}F$ pour le verre $ZrF_4(0,55)-AlF_3(0,04)-BaF_2(0,315)-LaF_3(0,095)$ .	59
Figure 13 : Simulation des spectres R.M.N. du $^{19}F$ à 123 et 423 K pour le verre $ZrF_4(0,55)-AlF_3(0,04)-BaF_2(0,315)-LaF_3(0,095)$ .	60
Figure 14 : Spectres R.M.N. du $^{19}F$ à 423 K pour les verres correspondant à :	63
Figure 15 : Spectres R.M.N. du $^{19}F$ à diverses températures pour les phases $BaZr_2F_{10} \alpha$ (a) et $BaZr_2F_{10} \beta$ (b).	65

Chapitre III :

Figure 1 : Variation de la conductivité en fonction de la température pour les verres de compositions : $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-NaF(x)$ avec $0 \leq x \leq 0,30$ .	72
Figure 2 : Variation de la conductivité à 473 K et de l'énergie d'activation en fonction du taux de NaF pour les verres de compositions : $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-NaF(x)$ avec $0 \leq x \leq 0,30$ (Série 1).	73
Figure 3 : Dépendances en température de $\log(\sigma.T)$ et de la fréquence du pic $M''$ , $\log f_p$ , pour le verre $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,15)-LaF_3(0,05)-NaF(0,30)$ (série 1). (La droite verticale en pointillé correspond à $T_g$ .)	74
Figure 4 : Variation de la conductivité en fonction de la température pour les verres de compositions : $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$ avec $0,10 \leq x \leq 0,40$ (série 2).	76
Figure 5 : Variation de la conductivité et de l'énergie d'activation en fonction du taux de NaF pour les verres de compositions : $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$ avec $0,10 \leq x \leq 0,40$ (série 2).	77
Figure 6 : Variation du paramètre $\beta$ en fonction du taux de NaF pour les verres de compositions : - $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-NaF(x)$ avec $0 \leq x \leq 0,30$ (Série 1) (◆). - $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$ avec $0,10 \leq x \leq 0,40$ (série 2) (□).	79
Figure 7 : Variation de la conductivité (a) et de l'énergie d'activation (b) en fonction du taux de NaF pour les verres de compositions : - $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-NaF(x)$ avec $0 \leq x \leq 0,30$ (Série 1) (◆). - $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$ avec $0,10 \leq x \leq 0,40$ (série 2) (□).	80
Figure 8 : Spectres R.M.N. du $^{19}F$ à 123 et 403 K pour les verres de compositions : $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-NaF(x)$ avec $x = 0 - 0,05 - 0,15 - 0,20 - 0,30$ (Série 1).	82
Figure 9 : Spectres R.M.N. du $^{19}F$ à 123 et 403 K pour les verres de compositions : $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$ avec $x = 0,10 - 0,25$ et $0,35$ (série 2).	85

- Figure 10 : Simulation des spectres R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  à 403 K pour les verres de compositions :  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,45\text{-}x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,03)$  avec  $x = 0,10$  (a),  $0,25$  (b) et  $0,35$  (c) (série 2). ..... 87
- Figure 11 : Variation de la largeur à mi-hauteur à 403 K, FWHH, du pic  $p_m$  en fonction du taux de NaF pour les verres de compositions :  
 -  $\text{ZrF}_4(0,62\text{-}0,4x)\text{-BaF}_2(0,30\text{-}0,5x)\text{-LaF}_3(0,08\text{-}0,1x)\text{-NaF}(x)$   
 avec  $x = 0 - 0,05 - 0,15 - 0,20 - 0,30$  (Série 1) (◆)  
 -  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,45\text{-}x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,03)$   
 avec  $x = 0,10 - 0,25 - 0,35$  (série 2) (□). ..... 88
- Figure 12 : Variation thermique du spectre de R.M.N. du  $^{23}\text{Na}$  pour le verre  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,15)\text{-LaF}_3(0,05)\text{-NaF}(0,30)$  (série 1). ..... 90
- Figure 13: Variation thermique du spectre de R.M.N. du  $^{23}\text{Na}$  pour les verres de compositions :  
 $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,45\text{-}x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,03)$   
 avec  $x = 0,30 - 0,35 - 0,40$  (série 2). ..... 91
- Figure 14 : Variation de la largeur à mi-hauteur, FWHH, des pics  $p_m$ , en fonction de la température, pour les verres de compositions  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,45\text{-}x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,03)$  avec  $x = 0,30 - 0,35 - 0,40$  (série 2) et du verre  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,15)\text{-LaF}_3(0,05)\text{-NaF}(0,30)$  (série 1). ..... 91
- Figure 15 : Profils d'activité résiduelle normalisés pour les verres de composition  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,15)\text{-LaF}_3(0,05)\text{-NaF}(0,30)$  traités à 488 K et des échantillons témoins. .... 92
- Figure 16 : Variation de la conductivité en fonction de la température pour les verres de compositions :  
 -  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-LaF}_3(0,43\text{-}x)\text{-NaF}(0,45)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,05)$   
 avec  $x = 0,20 - 0,25 - 0,30 - 0,35 - 0,40$   
 -  $\text{ZrF}_4(0,45)\text{-LaF}_3(0,03)\text{-NaF}(0,45)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,05)$  ( $x_{\text{NaF}} = 0,45$ ). ..... 95
- Figure 17 : Variation de la conductivité (a) et de l'énergie d'activation (b) en fonction du taux de NaF pour les verres de compositions :  
 -  $\text{ZrF}_4(0,62\text{-}0,4x)\text{-BaF}_2(0,30\text{-}0,5x)\text{-LaF}_3(0,08\text{-}0,1x)\text{-NaF}(x)$   
 avec  $0 \leq x \leq 0,30$  (Série 1) (◆)  
 -  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,45\text{-}x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,03)$   
 avec  $0,10 \leq x \leq 0,40$  (série 2) (□)  
 -  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-LaF}_3(0,43\text{-}x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,05)$   
 avec  $0,20 \leq x \leq 0,40$  (série 3) (○)  
 -  $\text{ZrF}_4(0,45)\text{-LaF}_3(0,03)\text{-NaF}(0,45)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,05)$   
 (verre  $x_{\text{NaF}} = 0,45$ ) (●). ..... 97

Figure 18 : Variation du paramètre  $\beta$  (a) et de l'index de découplage,  $\log R_\tau$  (b), en fonction du taux de NaF pour les verres de compositions :

- $\text{ZrF}_4(0,62-0,4x)\text{-BaF}_2(0,30-0,5x)\text{-LaF}_3(0,08-0,1x)\text{-NaF}(x)$   
avec  $0 \leq x \leq 0,30$  (Série 1) (◆)
- $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,45-x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,03)$   
avec  $0,10 \leq x \leq 0,40$  (série 2) (□)
- $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-LaF}_3(0,43-x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,05)$   
avec  $0,20 \leq x \leq 0,40$  (série 3) (○) -  $\text{ZrF}_4(0,45)\text{-LaF}_3(0,03)\text{-NaF}(0,45)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,05)$  (verre  $x_{\text{NaF}} = 0,45$ ) (●)..... 98

Figure 19 : Variation de la température de transition vitreuse,  $T_g$ , en fonction du taux de NaF pour les verres de compositions :

- $\text{ZrF}_4(0,62-0,4x)\text{-BaF}_2(0,30-0,5x)\text{-LaF}_3(0,08-0,1x)\text{-NaF}(x)$   
avec  $0 \leq x \leq 0,30$  (Série 1) (◆)
- $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,45-x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,03)$   
avec  $0,10 \leq x \leq 0,40$  (série 2) (□)
- $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-LaF}_3(0,43-x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,05)$   
avec  $0,20 \leq x \leq 0,40$  (série 3) (○)
- $\text{ZrF}_4(0,45)\text{-LaF}_3(0,03)\text{-NaF}(0,45)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,05)$   
(verre  $x_{\text{NaF}} = 0,45$ ) (●)..... 99

Figure 20 : Variation thermique du spectre de R.M.N. du  $^{23}\text{Na}$  pour le verre  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-LaF}_3(0,03)\text{-NaF}(0,40)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,05)$ ..... 101

Figure 21 : Spectres R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  à 123 et 403 K pour les verres de compositions :  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-LaF}_3(0,43-x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,05)$  avec  $x = 0,20-0,30$  et  $0,40$ .  
..... 103

Figure 22 : Variation de la surface relative (a) et de la largeur de raie, FWHH (b), du pic  $p_m$  à 403 K en fonction du taux de NaF pour les verres de compositions :

- $\text{ZrF}_4(0,62-0,4x)\text{-BaF}_2(0,30-0,5x)\text{-LaF}_3(0,08-0,1x)\text{-NaF}(x)$   
avec  $x = 0 - 0,05 - 0,15 - 0,20$  et  $0,30$  (Série 1) (◆)
- $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,45-x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,03)$   
avec  $x = 0,10 - 0,25$  et  $0,35$  (série 2) (□)
- $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-LaF}_3(0,43-x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,05)$   
avec  $x = 0,20 - 0,30$  et  $0,40$  (série 3) (○)..... 105

Figure 23 : Variation de la surface relative (a) et de la largeur de raie, FWHH (b), du pic  $p_m$  à 403 K en fonction du taux de  $\text{BaF}_2$  pour les verres de compositions :

- $\text{ZrF}_4(0,62-0,4x)\text{-BaF}_2(0,30-0,5x)\text{-LaF}_3(0,08-0,1x)\text{-NaF}(x)$   
avec  $x = 0 - 0,05 - 0,15 - 0,20$  et  $0,30$  (Série 1) (◆)
- $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,45-x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,03)$   
avec  $x = 0,10 - 0,25$  et  $0,35$  (série 2) (□)
- $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-LaF}_3(0,43-x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,05)$   
avec  $x = 0,20 - 0,30$  et  $0,40$  (série 3) (○)..... 106

Figure 24 : Variation de la conductivité,  $\log \sigma_{473 K}$ , en fonction du rapport  $\frac{x_{BaF_2}}{x_{NaF}}$  pour les verres de compositions :

- $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-NaF(x)$   
avec  $0 \leq x \leq 0,30$  (Série 1) (◆)
- $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$   
avec  $0,10 \leq x \leq 0,40$  (série 2) (□)..... 107

Figure 25 : Variation de la conductivité,  $\log \sigma_{473 K}$ , en fonction du taux de  $BaF_2$  pour les verres de compositions :

- $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-NaF(x)$   
avec  $0 \leq x \leq 0,30$  (Série 1) (◆)
- $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$   
avec  $0,10 \leq x \leq 0,40$  (série 2) (□)..... 110

Figure 26 : Variation du paramètre  $\beta$  (a) et de l'index de découplage,  $\log R_\tau$  (b), en fonction du taux de  $BaF_2$  pour les verres de compositions :

- $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-NaF(x)$   
avec  $0 \leq x \leq 0,30$  (Série 1) (◆)
- $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$   
avec  $0,10 \leq x \leq 0,40$  (série 2) (□)..... 111

Figure 27 : Variation de la conductivité (a) et de l'énergie d'activation (b) en fonction du taux de  $NaF$  pour les verres de compositions :

- $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-NaF(x)$   
avec  $0 \leq x \leq 0,30$  (Série 1) (◆)
- $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$   
avec  $0,10 \leq x \leq 0,40$  (série 2) (□)
- $ZrF_4(0,50)-LaF_3(0,43-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,05)$   
avec  $0,20 \leq x \leq 0,40$  (série 3) (○)
- $ZrF_4(0,45)-LaF_3(0,03)-NaF(0,45)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,05)$   
(verre  $x_{NaF} = 0,45$ ) (●). ..... 113

Figure 28 : Variation de l'index de découplage,  $\log R_\tau$  (a) et du paramètre  $\beta$  (b) en fonction du taux de  $NaF$  pour les verres de compositions :

- $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-NaF(x)$   
avec  $0 \leq x \leq 0,30$  (Série 1) (◆)
- $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$   
avec  $0,10 \leq x \leq 0,40$  (série 2) (□)
- $ZrF_4(0,50)-LaF_3(0,43-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,05)$   
avec  $0,20 \leq x \leq 0,40$  (série 3) (○)
- $ZrF_4(0,45)-LaF_3(0,03)-NaF(0,45)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,05)$   
(verre  $x_{NaF} = 0,45$ ) (●). ..... 114

## Chapitre IV :

- Figure 1 : Variation de la conductivité en fonction de la température pour les verres de compositions :  $\text{ZrF}_4(0,62-0,4x)-\text{BaF}_2(0,30-0,5x)-\text{LaF}_3(0,08-0,1x)-\text{LiF}(x)$  avec  $0 \leq x \leq 0,30$ . ..... 122
- Figure 2 : Variation de la conductivité à 403 K (a) et de l'énergie d'activation,  $\Delta E_{\sigma}$ , (b) en fonction du taux de fluorure alcalin pour les verres de compositions :  $\text{ZrF}_4(0,62-0,4x)-\text{BaF}_2(0,30-0,5x)-\text{LaF}_3(0,08-0,1x)-\text{AF}(x)$  avec  $A = \text{Li}$  et  $\text{Na}$ ..... 123
- Figure 3 : Variation du paramètre  $\beta$  (a) et de l'index de découplage,  $\log R_{\tau}$  (b), en fonction du taux de fluorure alcalin pour les verres de compositions :  $\text{ZrF}_4(0,62-0,4x)-\text{BaF}_2(0,30-0,5x)-\text{LaF}_3(0,08-0,1x)-\text{AF}(x)$  avec  $A = \text{Li}$  et  $\text{Na}$ ..... 125
- Figure 4 : Variation du paramètre  $\beta$  en fonction du taux de NaF pour les verres de compositions :  
 -  $\text{ZrF}_4(0,62-0,4x)-\text{BaF}_2(0,30-0,5x)-\text{LaF}_3(0,08-0,1x)-\text{NaF}(x)$   
 avec  $0 \leq x \leq 0,30$  (Série 1) (◆)  
 -  $\text{ZrF}_4(0,50)-\text{BaF}_2(0,45-x)-\text{NaF}(x)-\text{YF}_3(0,02)-\text{AlF}_3(0,03)$   
 avec  $0,10 \leq x \leq 0,40$  (série 2) (□)  
 -  $\text{ZrF}_4(0,50)-\text{LaF}_3(0,43-x)-\text{NaF}(x)-\text{YF}_3(0,02)-\text{AlF}_3(0,05)$   
 avec  $0,20 \leq x \leq 0,40$  (série 3) (○)  
 -  $\text{ZrF}_4(0,45)-\text{LaF}_3(0,03)-\text{NaF}(0,45)-\text{YF}_3(0,02)-\text{AlF}_3(0,05)$   
 (verre  $x_{\text{NaF}} = 0,45$ ) (●). ..... 127
- Figure 5 : Variation de la température de transition vitreuse,  $T_g$ , en fonction du taux de fluorure alcalin pour les verres de compositions :  $\text{ZrF}_4(0,62-0,4x)-\text{BaF}_2(0,30-0,5x)-\text{LaF}_3(0,08-0,1x)-\text{AF}(x)$  avec  $A = \text{Li}$  et  $\text{Na}$ ..... 128
- Figure 6 : Spectres R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  à 123 et 403 K pour les verres de compositions :  $\text{ZrF}_4(0,62-0,4x)-\text{BaF}_2(0,30-0,5x)-\text{LaF}_3(0,08-0,1x)-\text{LiF}(x)$  avec  $x = 0 - 0,10 - 0,20$  et  $0,30$ . ..... 130
- Figure 7 : Variation thermique des spectres R.M.N. du  $^7\text{Li}$  pour le verre  $\text{ZrF}_4(0,50)-\text{BaF}_2(0,15)-\text{LaF}_3(0,05)-\text{LiF}(0,30)$ . ..... 132
- Figure 8 : Variation en fonction de la température de la largeur à mi-hauteur des spectres R.M.N. du  $^7\text{Li}$  pour les verres de compositions :  $\text{ZrF}_4(0,62-0,4x)-\text{BaF}_2(0,30-0,5x)-\text{LaF}_3(0,08-0,1x)-\text{LiF}(x)$  avec  $0 \leq x \leq 0,30$ ..... 133
- Figure 9 : variation de  $\log v_s$  en fonction de  $1000/T$  pour le verre de composition :  $\text{ZrF}_4(0,54)-\text{BaF}_2(0,20)-\text{LaF}_3(0,06)-\text{LiF}(0,20)$ . ..... 135
- Figure 10 : Variation de la conductivité en fonction de la température pour les verres appartenant au système  $\text{ZrF}_4-\text{BaF}_2-\text{ThF}_4-\text{LiF}$ . (Les taux de LiF sont indiqués entre parenthèses). ..... 137

Figure 11 : Variation de la conductivité, $\log \sigma_{473\text{ K}}$ , et de l'énergie d'activation, $\Delta E_{\sigma}$ , en fonction du taux de LiF pour les verres appartenant au système $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-ThF}_4\text{-LiF}$ .....	138
Figure 12 : Variation de l'index de découplage $\log R_{\tau}$ , (a) et du paramètre $\beta$ (b) en fonction du taux de LiF pour les verres appartenant au système $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-ThF}_4\text{-LiF}$ .....	140
Figure 13 : Variation de la température de transition vitreuse, $T_g$ , en fonction du taux de LiF pour les verres appartenant au système $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-ThF}_4\text{-LiF}$ .....	141
Figure 14 : Spectres R.M.N. du $^{19}\text{F}$ à 123 et 403 K pour les verres appartenant au système $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-ThF}_4\text{-LiF}$ .....	142
Figure 15 : Variation de la surface relative (a) et de la largeur de raie, FWHH (b), du pic $p_m$ à 403 K en fonction du taux de $\text{BaF}_2$ pour les verres appartenant au système $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-ThF}_4\text{-LiF}$ .....	145
Figure 16 : Variation de la surface relative (a) et largeur de raie, FWHH (b), du pic $p_m$ à 403 K en fonction du taux de LiF pour les verres appartenant au système $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-ThF}_4\text{-LiF}$ .....	146
Figure 17 : Variation thermique des spectres R.M.N. du $^7\text{Li}$ pour le verre $\text{ZrF}_4(0,20)\text{-BaF}_2(0,10)\text{-ThF}_4(0,10)\text{-LiF}(0,60)$ . ....	147
Figure 18 : Variation en fonction de la température de la largeur à mi-hauteur des spectres R.M.N. du $^7\text{Li}$ pour quelques verres appartenant aux deux séries de verres de lithium : - $\text{ZrF}_4(0,62\text{-}0,4x)\text{-BaF}_2(0,30\text{-}0,5x)\text{-LaF}_3(0,08\text{-}0,1x)\text{-LiF}(x)$ avec $x = 0,10 - 0,15 - 0,20$ et $0,30$ , - $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,20)\text{-ThF}_4(0,10)\text{-LiF}(0,20)$ - $\text{ZrF}_4(0,35)\text{-BaF}_2(0,15)\text{-ThF}_4(0,10)\text{-LiF}(0,40)$ - $\text{ZrF}_4(0,20)\text{-BaF}_2(0,10)\text{-ThF}_4(0,10)\text{-LiF}(0,60)$ (les courbes représentatives des trois verres appartenant au système $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-ThF}_4\text{-LiF}$ sont en pointillé). ....	149
Figure 19 : Variation de la largeur de raie des spectres R.M.N. du $^7\text{Li}$ à 293 et 403 K pour les verres de compositions $\text{ZrF}_4(0,62\text{-}0,4x)\text{-BaF}_2(0,30\text{-}0,5x)\text{-LaF}_3(0,08\text{-}0,1x)\text{-LiF}(x)$ (◇) et pour les verres appartenant au système $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-ThF}_4\text{-LiF}$ (■). ....	151
Figure 20 : Variation de la largeur de raie, FWHH (a) et de la surface relative (b), du pic $p_m$ à 403 K en fonction du taux de LiF pour les verres de compositions $\text{ZrF}_4(0,62\text{-}0,4x)\text{-BaF}_2(0,30\text{-}0,5x)\text{-LaF}_3(0,08\text{-}0,1x)\text{-LiF}(x)$ (◇) et pour les verres appartenant au système $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-ThF}_4\text{-LiF}$ (■). ....	152
Figure 21 : Variation de l'énergie d'activation, $\Delta E_{\sigma}$ , et de la conductivité, $\log \sigma_{473\text{ K}}$ , en fonction de $x_{\text{LiF}}$ pour les verres de compositions $\text{ZrF}_4(0,62\text{-}0,4x)\text{-BaF}_2(0,30\text{-}0,5x)\text{-LaF}_3(0,08\text{-}0,1x)\text{-LiF}(x)$ (◇) et pour les verres appartenant au système $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-ThF}_4\text{-LiF}$ (■). ....	154
Figure 22 : Diagramme d'impédance complexe à 333 K du verre $\text{ZrF}_4(0,20)\text{-BaF}_2(0,10)\text{-ThF}_4(0,10)\text{-LiF}(0,60)$ . ....	154

- Figure 23 : Variation de l'index de découplage  $\log R_\tau$  en fonction du taux de LiF pour les verres de compositions  $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-LiF(x)$  ( $\diamond$ ) et pour les verres appartenant au système  $ZrF_4-BaF_2-ThF_4-LiF$  ( $\blacksquare$ ). ..... 155
- Figure 24 : Variation de la conductivité,  $\log \sigma_{473 K}$  (a), de l'index de découplage,  $\log R_\tau$  (b), et de la température de transition vitreuse,  $T_g$  (c), en fonction du rapport  $\frac{x_{LiF}}{(x_{LiF} + x_{PbF_2})}$  pour les verres du système  $LiF-PbF_2-Al(PO_3)_3$  [5]. ..... 157
- Figure 25 : Variation de la température de transition vitreuse,  $T_g$ , en fonction du taux de LiF pour les verres de compositions  $ZrF_4(0,62-0,4x)BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-LiF(x)$  ( $\diamond$ ) et pour les verres appartenant au système  $ZrF_4-BaF_2-ThF_4-LiF$  ( $\blacksquare$ ). ..... 158
- Figure 26 : Variation du paramètre  $\beta$  en fonction du taux de LiF pour les verres de compositions  $ZrF_4(0,62-0,4x)BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-LiF(x)$  ( $\diamond$ ) et pour les verres appartenant au système  $ZrF_4-BaF_2-ThF_4-LiF$  ( $\blacksquare$ ). ..... 159
- Figure 27 : Variation du paramètre  $\beta$  en fonction en fonction du rapport  $\frac{x_{LiF}}{(x_{LiF} + x_{PbF_2})}$  pour les verres du système  $LiF-PbF_2-Al(PO_3)_3$  [5]. ..... 159
- Figure 28 : Variation du paramètre  $\beta$  en fonction du taux de NaF pour les verres de compositions :  
 -  $ZrF_4(0,62-0,4x)-BaF_2(0,30-0,5x)-LaF_3(0,08-0,1x)-NaF(x)$   
 avec  $0 \leq x \leq 0,30$  (Série 1) ( $\blacklozenge$ )  
 -  $ZrF_4(0,50)-BaF_2(0,45-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,03)$   
 avec  $0,10 \leq x \leq 0,40$  (série 2) ( $\square$ )  
 -  $ZrF_4(0,50)-LaF_3(0,43-x)-NaF(x)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,05)$   
 avec  $0,20 \leq x \leq 0,40$  (série 3) ( $\circ$ )  
 -  $ZrF_4(0,45)-LaF_3(0,03)-NaF(0,45)-YF_3(0,02)-AlF_3(0,05)$   
 (verre  $x_{NaF} = 0,45$ ) ( $\bullet$ ). ..... 160

## Chapitre V :

- Figure 1 : Circuit équivalent à un électrolyte "réel" dispersif [2]. ..... 167
- Figure 2 : Variations de la conductivité (a) et de la permittivité (b) d'un cristal d'alumine  $\beta$  au sodium à 113 K en fonction de la fréquence [1]. ..... 168
- Figure 3 : Dépendance en température des concentrations en porteurs de charge déterminées à partir de l'analyse des isothermes de conductivité. .... 174
- Figure 4 : Variation thermique de la fréquence de saut déterminée à partir des isothermes de conductivité ( $\square$ ) et calculée à l'aide des paramètres  $\log v_0$  et  $E_\mu$  (droites) pour les verres relatifs à  $x_{\text{NaF}} = 0,10$  et  $0,35$ . ..... 176
- Figure 5 : Dépendance en fréquence de la conductivité des verres relatifs à  $x_{\text{NaF}} = 0,10$  (a) et à  $x_{\text{NaF}} = 0,35$  (b) à différentes températures. Les courbes théoriques sont représentées en trait plein. .... 177
- Figure 6 : Variation thermique de la conductivité des verres correspondant à  $x_{\text{NaF}} = 0,10$  (a) et  $x_{\text{NaF}} = 0,35$  (b) pour diverses fréquences de mesure : 200 - 50 - 20 - 5 - 2 - 0,5 - 0,2 - 0,05 - 0,02 - 0,005 kHz (courbes 1 à 10). Les courbes théoriques sont représentées en trait plein. .... 178
- Figure 7 : Variations de la conductivité en courant continu,  $\log \sigma_{\text{dc}}$  (a), et de la fréquence de saut,  $\log v_h$  (b), à 333 et 373 K en fonction de  $x_{\text{NaF}}$  pour les verres de compositions  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,45\text{-}x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,03)$  ( $0,10 \leq x \leq 0,35$ ). ..... 181
- Figure 8 : Variations du facteur préexponentiel de conductivité,  $\log \sigma_0$  (a) et du facteur préexponentiel de saut  $\log v_0$  en fonction de  $x_{\text{NaF}}$  pour les verres de compositions  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,45\text{-}x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,03)$  ( $0,10 \leq x \leq 0,35$ ). ..... 181
- Figure 9 : Variation de  $\log v_0$  en fonction de l'énergie de migration,  $E_\mu$ , pour les verres de la série  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,45\text{-}x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,03)$  ( $0,10 \leq x \leq 0,35$ ) ( $\square$ ) et le verre  $\text{ZrF}_4(0,45)\text{-LaF}_3(0,03)\text{-NaF}(0,45)\text{-YF}_3(0,04)\text{-AlF}_3(0,03)$  ( $\blacksquare$ ). ..... 182
- Figure 10 : Variations de l'entropie de migration,  $S_m/k$  (a) et du paramètre  $n$  (b) en fonction de  $x_{\text{NaF}}$  pour les verres de la série  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,45\text{-}x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,03)$  ( $0,10 \leq x \leq 0,35$ ) ( $\square$ ) et le verre  $\text{ZrF}_4(0,45)\text{-LaF}_3(0,03)\text{-NaF}(0,45)\text{-YF}_3(0,04)\text{-AlF}_3(0,03)$  ( $\blacksquare$ ). ..... 185
- Figure 11 : Variations du pourcentage d'ions  $\text{F}^-$  mobiles à longue distance (a) et de la fraction molaire (b) en fonction de  $x_{\text{NaF}}$  pour les verres de la série  $\text{ZrF}_4(0,50)\text{-BaF}_2(0,45\text{-}x)\text{-NaF}(x)\text{-YF}_3(0,02)\text{-AlF}_3(0,03)$  ( $0,10 \leq x \leq 0,35$ ) ( $\square$ ) et le verre  $\text{ZrF}_4(0,45)\text{-LaF}_3(0,03)\text{-NaF}(0,45)\text{-YF}_3(0,04)\text{-AlF}_3(0,03)$  ( $\blacksquare$ ). ..... 187

## Liste des tableaux :

### Chapitre I :

Tableau 1 : Températures de transition de phase et de fusion de  $\text{BaZrF}_6$  et  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$  [4-5]. ... 14

### Chapitre II :

Tableau 1 : Pourcentage de  $\text{BaF}_2$  et rapport anions / cations pour les verres étudiés,  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$  et  $\text{BaZrF}_6$ . .... 38

Tableau 2 : Caractéristiques spectrales (obtenues par simulation) des spectres R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  à 123 K pour les verres étudiés. .... 44

Tableau 3 : Caractéristiques électriques et température de transition vitreuse des verres étudiés. .... 47

Tableau 4 : Valeurs de  $\log (f_p)_{473\text{ K}}$  et de  $\log \sigma_{473\text{ K}}$  pour quelques verres étudiés. .... 54

Tableau 5 : Caractéristiques électriques des phases  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10} \alpha$  et  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10} \beta$  et du verre  $\text{ZrF}_4(0,55)\text{-AlF}_3(0,04)\text{-BaF}_2(0,315)\text{-LaF}_3(0,095)$ . .... 55

Tableau 6 : Caractéristiques cristallographiques des variétés  $\alpha$  et  $\beta$  de  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$  [3]. .... 57

Tableau 7 : Caractéristiques spectrales (obtenues par simulation) des spectres R.M.N. à 123 et 423 K pour le verre  $\text{ZrF}_4(0,55)\text{-AlF}_3(0,04)\text{-BaF}_2(0,315)\text{-LaF}_3(0,095)$ . .... 61

Tableau 8 : Polarisabilité et taille des cations  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  et  $\text{La}^{3+}$ . .... 64

### Chapitre III :

Tableau 1 : Propriétés électriques des verres de compositions : ZrF <sub>4</sub> (0,62-0,4x)-BaF <sub>2</sub> (0,30-0,5x)-LaF <sub>3</sub> (0,08-0,1x)-NaF(x) avec 0 ≤ x ≤ 0,30. ....	72
Tableau 2 : Valeurs de β, log R <sub>τ</sub> et T <sub>g</sub> pour les verres de compositions : ZrF <sub>4</sub> (0,62-0,4x)-BaF <sub>2</sub> (0,30-0,5x)-LaF <sub>3</sub> (0,08-0,1x)-NaF(x) avec 0 ≤ x ≤ 0,30 (Série 1).....	75
Tableau 3 : Propriétés électriques des verres de compositions : ZrF <sub>4</sub> (0,50)-BaF <sub>2</sub> (0,45-x)-NaF(x)-YF <sub>3</sub> (0,02)-AlF <sub>3</sub> (0,03) avec 0,10 ≤ x ≤ 0,40. ....	76
Tableau 4 : Valeurs de β, log R <sub>τ</sub> et T <sub>g</sub> pour les verres de compositions : ZrF <sub>4</sub> (0,50)-BaF <sub>2</sub> (0,45-x)-NaF(x)-YF <sub>3</sub> (0,02)-AlF <sub>3</sub> (0,03) avec 0,10 ≤ x ≤ 0,40 (série 2). ....	79
Tableau 5 : Caractéristiques spectrales (obtenues par simulation) des verres de compositions : ZrF <sub>4</sub> (0,62-0,4x)-BaF <sub>2</sub> (0,30-0,5x)-LaF <sub>3</sub> (0,08-0,1x)-NaF(x) avec x = 0 - 0,05 - 0,15 - 0,20 - 0,30 (Série 1).....	83
Tableau 6 : Caractéristiques spectrales (obtenues par simulation) des verres de compositions : ZrF <sub>4</sub> (0,50)-BaF <sub>2</sub> (0,45-x)-NaF(x)-YF <sub>3</sub> (0,02)-AlF <sub>3</sub> (0,03) avec x = 0,10 - 0,25 et 0,35 (série 2).....	86
Tableau 7 : Propriétés électriques des verres de compositions : - ZrF <sub>4</sub> (0,50)-LaF <sub>3</sub> (0,43-x)-NaF(x)-YF <sub>3</sub> (0,02)-AlF <sub>3</sub> (0,05) avec x = 0,20 - 0,25 - 0,30 - 0,35 - 0,40 - ZrF <sub>4</sub> (0,45)-LaF <sub>3</sub> (0,03)-NaF(0,45)-YF <sub>3</sub> (0,02)-AlF <sub>3</sub> (0,05) (x <sub>NaF</sub> = 0,45). ....	95
Tableau 8 : Valeurs de β, log R <sub>τ</sub> et T <sub>g</sub> pour les verres de compositions : - ZrF <sub>4</sub> (0,50)-LaF <sub>3</sub> (0,43-x)-NaF(x)-YF <sub>3</sub> (0,02)-AlF <sub>3</sub> (0,05) avec x = 0,20 - 0,25 - 0,30 - 0,35 - 0,40 - ZrF <sub>4</sub> (0,45)-LaF <sub>3</sub> (0,03)-NaF(0,45)-YF <sub>3</sub> (0,02)-AlF <sub>3</sub> (0,05).....	96
Tableau 9 : Caractéristiques spectrales (obtenues par simulation) des verres de compositions: ZrF <sub>4</sub> (0,50)-LaF <sub>3</sub> (0,43-x)-NaF(x)-YF <sub>3</sub> (0,02)-AlF <sub>3</sub> (0,05) avec x = 0,20-0,30 et 0,40.....	104
Tableau 10 : Electronegativité des cations selon Zhang [11]. ....	110

## Chapitre IV :

Tableau 1 : Propriétés électriques des verres de compositions : ZrF <sub>4</sub> (0,62-0,4x)-BaF <sub>2</sub> (0,30-0,5x)-LaF <sub>3</sub> (0,08-0,1x)-LiF(x) avec $0 \leq x \leq 0,30$ .....	122
Tableau 2 : valeurs de $\beta$ , $\log R_r$ et Tg pour les verres de compositions : ZrF <sub>4</sub> (0,62-0,4x)-BaF <sub>2</sub> (0,30-0,5x)-LaF <sub>3</sub> (0,08-0,1x)-LiF(x) avec $0 \leq x \leq 0,30$ .....	124
Tableau 3 : Caractéristiques spectrales (obtenues par simulation) des verres de compositions : ZrF <sub>4</sub> (0,62-0,4x)-BaF <sub>2</sub> (0,30-0,5x)-LaF <sub>3</sub> (0,08-0,1x)-LiF(x) avec $0 \leq x \leq 0,30$ .....	131
Tableau 4 : Largeur à mi-hauteur en fonction de la température des spectres R.M.N. du <sup>7</sup> Li pour les verres de compositions : ZrF <sub>4</sub> (0,62-0,4x)-BaF <sub>2</sub> (0,30-0,5x)-LaF <sub>3</sub> (0,08-0,1x)-LiF(x) avec $0 \leq x \leq 0,30$ .....	133
Tableau 5 : Propriétés électriques des verres appartenant au système ZrF <sub>4</sub> -BaF <sub>2</sub> -ThF <sub>4</sub> -LiF..	137
Tableau 6 : Valeurs de $\beta$ , $\log R_r$ et Tg pour les verres appartenant au système ZrF <sub>4</sub> -BaF <sub>2</sub> -ThF <sub>4</sub> -LiF.....	139
Tableau 7 : Caractéristiques spectrales (obtenues par simulation) des verres appartenant au système ZrF <sub>4</sub> -BaF <sub>2</sub> -ThF <sub>4</sub> -LiF.....	143
Tableau 8 : Largeur à mi-hauteur en fonction de la température des spectres R.M.N. du <sup>7</sup> Li des verres appartenant au système ZrF <sub>4</sub> -BaF <sub>2</sub> -ThF <sub>4</sub> -LiF.....	148

## Chapitre V :

Tableau 1 : Valeurs des paramètres électriques caractéristiques des verres de compositions : - ZrF <sub>4</sub> (0,50)-BaF <sub>2</sub> (0,45-x)-NaF(x)-YF <sub>3</sub> (0,02)-AlF <sub>3</sub> (0,03) ( $0,10 \leq x \leq 0,35$ ) - ZrF <sub>4</sub> (0,45)-LaF <sub>3</sub> (0,03)-NaF(0,45)-YF <sub>3</sub> (0,04)-AlF <sub>3</sub> (0,03) ( $x = 0,45$ ). .....	179
Tableau 2 : Valeurs de la fréquence de vibration fondamentale, $\log \nu_{0t}$ , et du terme entropie de migration, $S_m/k$ , calculées à l'aide des formules de West et Zener (1) [18] et de Rice et Roth (2) [19] pour les verres de compositions : - ZrF <sub>4</sub> (0,50)-BaF <sub>2</sub> (0,45-x)-NaF(x)-YF <sub>3</sub> (0,02)-AlF <sub>3</sub> (0,03) ( $0,10 \leq x \leq 0,35$ ) - ZrF <sub>4</sub> (0,45)-LaF <sub>3</sub> (0,03)-NaF(0,45)-YF <sub>3</sub> (0,04)-AlF <sub>3</sub> (0,03) ( $x = 0,45$ ). .....	184
Tableau 3 : Densité, d, pourcentage, (F <sub>m</sub> )%, et fraction molaire, x(F <sub>m</sub> ), des ions F <sup>-</sup> mobiles à longue distance pour les verres de compositions : - ZrF <sub>4</sub> (0,50)-BaF <sub>2</sub> (0,45-x)-NaF(x)-YF <sub>3</sub> (0,02)-AlF <sub>3</sub> (0,03) ( $0,10 \leq x \leq 0,35$ ) - ZrF <sub>4</sub> (0,45)-LaF <sub>3</sub> (0,03)-NaF(0,45)-YF <sub>3</sub> (0,04)-AlF <sub>3</sub> (0,03) ( $x = 0,45$ ). .....	186

