



**HAL**  
open science

# Sur de nouveaux verres oxyiodes conducteurs de l'ion Ag<sup>+</sup>. Corrélations structures-propriétés de transport

Sylvie Rossignol

► **To cite this version:**

Sylvie Rossignol. Sur de nouveaux verres oxyiodes conducteurs de l'ion Ag<sup>+</sup>. Corrélations structures-propriétés de transport. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1994. Français. NNT : 1994BOR10509 . tel-00139663

**HAL Id: tel-00139663**

**<https://theses.hal.science/tel-00139663>**

Submitted on 2 Apr 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.

N° d'ordre : 1059

# THESE

PRESENTEE A

## L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

Par Sylvie ROSSIGNOL

POUR OBTENIR LE GRADE

### DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

**Sur de nouveaux verres oxydés conducteurs de l'ion Ag<sup>+</sup> :  
Corrélations structures - propriétés de transport.**

Soutenue le 11 Février 1994

Après avis de **MM. M. POULAIN** Professeur Université de Rennes I *Rapporteurs*  
**M. RIBES** Professeur Université de Montpellier II

Devant la Commission d'examen formée de :

|                         |                                 |                   |
|-------------------------|---------------------------------|-------------------|
| <b>MM. J. ETOURNEAU</b> | Professeur                      | <i>Président</i>  |
| <b>B. PIRIOU</b>        | Directeur de Recherches au CNRS | <i>Examineurs</i> |
| <b>M. POULAIN</b>       | Professeur                      |                   |
| <b>J. PORTIER</b>       | Directeur de Recherches au CNRS |                   |
| <b>J. M. REAU</b>       | Directeur de Recherches au CNRS |                   |
| <b>M. RIBES</b>         | Professeur                      |                   |
| <b>J. SANZ</b>          | Professeur                      |                   |
| <b>B. TANGUY</b>        | Professeur                      |                   |



**A mes parents,**

**A mes meilleurs amis,**

**A tous ceux qui me sont chers,**

**Témoignage de mon affection.**

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du solide du C. N. R. S. à l'Université de Bordeaux I.*

*J'aimerais tout d'abord exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur J. Etourneau pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse et pour m'avoir permis de réaliser ce travail au sein du Laboratoire de Chimie du Solide du C. N. R. S. qu'il dirige.*

*Que Monsieur le Professeur M. Poulain de l'Université de Rennes et Monsieur le Professeur M. Ribes de l'Université de Montpellier II, trouvent ici le témoignage de toute ma gratitude pour avoir aimablement accepté de juger ce travail.*

*Monsieur J. Portier, Directeur de Recherches au C. N. R. S., m'a fait profiter de son expérience et a bien voulu participer à ce jury de thèse. Qu'il trouve ici le témoignage de ma reconnaissance.*

*Je remercie vivement J. M. Réau, Directeur de Recherches au C. N. R. S., d'avoir lui aussi bien voulu suivre et guider ce travail. Son expérience et les nombreuses discussions que nous avons eues m'ont considérablement aidé à bien mener ce travail. Ses conseils judicieux et ces qualités humaines ont été pour moi une aide précieuse.*

*Monsieur le Professeur J. Sanz a bien voulu participer à mon jury de thèse, qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma vive gratitude. Je tiens également à le remercier ainsi que ses collègues Isabelle, Pillar, Rosa et José-Maria pour l'accueil qu'ils m'ont réservé dans leur Laboratoire lors de mon séjour en Espagne.*

*Toute ma gratitude va à Monsieur B. Piriou, Directeur de Recherches au C. N. R. S., qui a participé à ces travaux et a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail. De même, je n'oublierais pas les grandes discussions scientifiques et amicales que j'ai eues avec Madame J. Dexpert au cours de cette collaboration.*

*Enfin, je remercie Monsieur B. Tanguy, Professeur à l'Université de Bordeaux I qui a assuré avec beaucoup de compétences et de patience l'encadrement de cette thèse. Ses connaissances en Chimie et ses conseils quotidiens ont été d'un grand apport pour la réalisation de ce travail.*

*Mes remerciements s'adresse aussi à Monsieur J. J. Videau, Chargé de Recherches au C. N. R. S., qui a participé à ce travail. Son expérience et les nombreuses discussions que nous avons eues m'ont considérablement aidé à bien mener la rédaction de ce mémoire. Trouve ici l'expression de ma gratitude et de mon amitié pour ta grande patience envers moi.*

*Je remercie aussi vivement tous ceux qui ont collaboré à titre divers à ce travail, G. Campet, E. Duguet, L. Lozano, G. Le Flem, C. Parent, R. Olazguagua ..., .*

*Je ne saurais oublier tous les étudiants du Laboratoire pour leur sympathie et leur esprit de collaboration. Je tiens tout particulièrement à remercier : Hélène, Patricia, Eric, Fabrice, Jean-François, Jean-Marc. Je n'ai pas oublié les anciens, Mireille, Jean-François, Jean-Luc et Peter.*

## Sommaire

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduction.....</b>  | <b>1</b>  |
| <br><b><u>Chapitre I : Les électrolytes solides comportant l'ion Ag<sup>+</sup></u></b>   |           |
| <b>I A Les matériaux.....</b>   | <b>5</b>  |
| I A I Principaux électrolytes cristallins de l'argent.....  | 5         |
| I A II Principaux électrolytes vitreux de l'argent.....   | 10        |
| I A II 1 Les verres oxyhalogénés et halogénés.....  | 10        |
| I A II 2 Les verres chalcogénés et chalcobalogénés.....   | 13        |
| <b>I B Mécanismes de transport dans les verres :<br/>  les principaux modèles.</b>  | <b>15</b> |
| I B I L'Approche de Anderson Stuart (A-S).....  | 15        |
| I B II La théorie de l'électrolyte faible (R-S).....  | 17        |
| I B III Le modèle du "Cluster bypass".....  | 19        |
| <b>I C Structures vitreuses et mécanismes de transport<br/>  proposés pour les verres oxyhalogénés. Analyse des<br/>  principaux résultats, conclusions</b> | <b>22</b> |
| <b>I D Les oxydes de tellure. Choix des systèmes étudiés.....</b>   | <b>26</b> |
| I D I Les oxydes de tellure.....  | 26        |
| I D I 1 Les différentes variétés allotropiques de TeO <sub>2</sub> .....  | 26        |
| I D I 2 La paratellurite : oxyde vitrificateur.....   | 27        |
| I D II Choix des systèmes étudiés.....  | 30        |

|                            |           |
|----------------------------|-----------|
| <b>I E Références.....</b> | <b>31</b> |
|----------------------------|-----------|

## **Chapitre II : Méthodes expérimentales utilisées**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>II I Préparation des matériaux.....</b>                                    | <b>36</b> |
| <i>II I 1 Produits de départ.....</i>   | <i>36</i> |
| <i>II I 2 Préparation des verres.....</i>                                     | <i>37</i> |
| <b>II II Caractérisations des matériaux.....</b>                              | <b>38</b> |
| <i>II II 1 Analyse par diffraction X sur poudre.....</i>                      | <i>38</i> |
| <i>II II 2 Analyse thermique et détermination des masses spécifiques.....</i> | <i>39</i> |
| <i>II II 3 Mesures électriques.....</i>                                       | <i>39</i> |
| <i>II II 4 Spectroscopies d'absorption IR et Raman.....</i>                   | <i>40</i> |
| <i>II II 5 Résonance magnétique nucléaire.....</i>                            | <i>41</i> |
| <b>II III Références.....</b>   | <b>42</b> |

## **Chapitre III : Les verres obtenus à partir des systèmes TeO<sub>2</sub>-AgO<sub>0,5</sub>-AgI et TeO<sub>2</sub>-TiO<sub>0,5</sub>-AgI**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>III A Les verres issus du système TeO<sub>2</sub>-AgO<sub>0,5</sub>-AgI.....</b> | <b>44</b> |
| <b>III A I Le domaine vitreux.....</b>  | <b>44</b> |
| <b>III A II Propriétés thermiques, masses spécifiques et volumes<br/>molaires</b>   | <b>46</b> |
| <i>III A II 1 Propriétés thermiques.....</i>  | <i>46</i> |
| <i>III A II 2 Masses spécifiques et volumes molaires.....</i>                       | <i>47</i> |
| <b>III A III Propriétés électriques.....</b>  | <b>50</b> |
| <i>III A III 1 Le nombre de transport.....</i>                                      | <i>50</i> |
| <i>III A III 2 Propriétés de conduction.....</i>                                    | <i>50</i> |

|   |           |
|---|-----------|
| III A IV Etudes Structurales.....   | 56        |
| III A IV 1 Etudes par spectroscopie d'absorption IR et de diffusion Raman   | 56        |
| III A IV 2 Etude RMN de $^{109}\text{Ag}$ .....   | 66        |
| III A IV Discussion et Conclusion.....  | 66        |
| <b>III B Les verres issus du système <math>\text{TeO}_2\text{-TiO}_{0,5}\text{-AgI}</math>.....</b>   | <b>70</b> |
| III B I Le domaine vitreux.....   | 70        |
| III B II Propriétés thermiques, masses spécifiques et volumes molaires  | 72        |
| III B II 1 Propriétés thermiques.....   | 72        |
| III B II 2 Masses spécifiques et volumes molaires.....  | 73        |
| III B III Propriétés électriques.....   | 76        |
| III B III 1 Le nombre de transport.....   | 76        |
| III B III 2 Propriétés de conduction.....   | 76        |
| III B IV Etudes Structurales.....   | 79        |
| IV 1 Etudes par spectroscopie d'absorption IR et de diffusion Raman.....  | 79        |
| IV 2 Etude RMN de $^{109}\text{Ag}$ .....   | 88        |
| <b>III C Comparaisons des résultats des verres de la série A [<math>\text{TeO}_2\text{-R AgO}_{0,5}</math>](1-x)[AgI](x) à ceux de la série B [<math>\text{TeO}_2\text{-R TiO}_{0,5}</math>](1-x)[AgI](x) Conclusions</b> | <b>90</b> |
| III C I Comparaison sur le plan structural.....   | 90        |
| III C I 1 Apport de la spectroscopie IR et Raman.....   | 90        |
| III C I 2 Apport de la RMN $^{109}\text{Ag}$ .....  | 91        |
| III C I 3 Conclusion.....   | 93        |
| III C II Comparaisons des propriétés de transport.....  | 95        |
| III C III Conclusions.....  | 97        |

|                       |    |
|-----------------------|----|
| III D Références..... | 98 |
|-----------------------|----|

**Chapitre IV : Les verres obtenus à partir du système  
TeO<sub>2</sub>-TlO<sub>0,5</sub>-AgI-TII**

|  |         |
|--|---------|
| IV A Domaine vitreux et propriétés des verres.....                       | 101     |
| IV A I Domaine vitreux.....  | 101     |
| IV A II Propriétés thermiques et masses spécifiques.....                 | 103     |
| IV A II 1 Propriétés thermiques.....                                     | 103     |
| IV A II 2 Masses spécifiques.....  | 104     |
| IV A III Propriétés électriques.....                                     | 104     |
| IV A III 1 Le nombre de transport.....                                   | 104     |
| IV A III 2 Propriétés de conduction.....                                 | 104     |
| IV A IV Etudes Structurales.....   | 117     |
| IV A IV 1 Etudes par spectroscopie d'absorption IR et de diffusion Raman | 117     |
| IV A IV 2 Etude RMN de <sup>109</sup> Ag.....                            | 122     |
| IV A V Discussion des résultats. Conclusions.....                        | 125     |
| <br>IV B Références.....   | <br>127 |

**Chapitre V : Détermination de nouveaux paramètres de  
conductivité de quelques verres à base de TeO<sub>2</sub>  
conducteurs de l'ion Ag<sup>+</sup>**

|   |     |
|---|-----|
| V I Paramètres de conductivité.....   | 129 |
| V II Etude du verre [TeO <sub>2</sub> -0,86 TlO <sub>0,5</sub> ] <sub>0,45</sub> [AgI <sub>0,75</sub> TII <sub>0,25</sub> ] <sub>0,55</sub> | 131 |
| V III Verres appartenant aux trois séries de verres (A), (B) et (D)<br>étudiés-Analyse des données électriques-Discussion                   | 138 |

V IV Index de découplage  $R_{\tau}$  pour les trois séries de verres à base de  $TeO_2$  142

V V Conclusion-Modèle proposé..... 144

## **Chapitre VI : Les verres obtenus à partir du système $PO_{2,5}-TiO_{0,5}-AgI-TII$**

VI I Domaines Vitreux..... 150

VI II Propriétés thermiques et masses spécifiques..... 151

*VI II 1 Propriétés thermiques..... 151*

*VI II 2 Masses spécifiques..... 151*

VI III Propriétés électriques..... 153

*VI III 1 Le nombre de transport..... 153*

*VI III 2 Propriétés de conduction..... 153*

VI IV Etude structurale par spectroscopie d'absorption IR et de diffusion Raman 158

VI V Conclusions..... 161

VI VI Références..... 161

**Conclusions générales..... 162**

**Annexes..... 166**

Annexe A : Mesures électriques..... 167

Annexe B : Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire..... 171

Annexe C : Spectroscopie d'absorption Infrarouge et de diffusion Raman 181

## **Introduction générale**

Les conducteurs ioniques notamment les verres oxydes contenant des ions alcalins ont été découverts il y a plus d'un siècle. Ils sont cependant restés des curiosités de laboratoire jusqu'aux années 60-70, où dans cette période de crise d'énergie, des matériaux susceptibles d'être utilisés pour le stockage de l'énergie ont suscité un regain d'intérêt. Les travaux réalisés à cette époque ont laissé prévoir des utilisations liées à la micro-électronique tels que les microbatteries tout solide, les supercondensateurs. Ils ont porté aussi bien sur les matériaux vitreux que cristallisés. Les premiers présentent certains avantages par rapport aux seconds. On peut citer conduction isotrope, absence de joints de grain, large étendue de composition, mise en forme facile... En revanche, leurs performances sont, en général, moins bonnes que celles des meilleurs cristaux ou céramiques.

Les verres inorganiques étudiés sont divers : verres d'oxydes (silicates, borates...), verres halogénés (fluorés, chlorés...), verres de chalcogénures (sulfures, sélénures). Les ions mobiles sont également variés. Parmi les cations on peut nommer  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Cu}^+$ . En général, les performances de ces matériaux sont largement suffisantes pour la réalisation de dispositifs électrochimiques tout solide : de nombreux prototypes (piles, batteries...) ont été réalisés. Mais malheureusement rares sont ceux qui ont pu être industrialisés. Ceci résulte soit de problèmes techniques (défauts au niveau des interfaces électrodes/électrolyte, vieillissement prématuré...) soit de problèmes économiques (électrolyte liquide meilleur marché).

Parmi les différents matériaux solides conducteurs, connus, tant cristallins que vitreux, ceux contenant l'ion  $\text{Ag}^+$  occupent une place importante en raison de la valeur élevée de leur conductivité ionique dès la température ambiante. L'introduction de  $\text{AgI}$

dans les verres binaires  $M_xO_y$ - $Ag_2O$  ( $M_xO_y = P_2O_5, B_2O_3$  et  $MoO_3$ ) leur confère des performances encore plus élevées. D'autre part ces verres ont fait l'objet de nombreux travaux relatifs aux mécanismes de conduction dans ces matériaux. Toutefois, la mise en place d'un mécanisme valable pour l'ensemble des verres n'est pas encore satisfaisante. Une contribution à ce problème pouvait être apportée avec la recherche et l'étude de nouveaux verres issus des systèmes  $M_xO_y$ - $Ag_2O$ - $AgI$ . Nous avons sélectionné comme oxyde de base, l'oxyde de tellure qui, à la différence des autres oxydes  $M_xO_y$  étudiés, comporte un doublet  $6s^2$ .

Dans ce travail, nous avons poursuivi *un triple objectif* :

- la recherche de nouvelles compositions vitreuses possédant une conductivité ionique élevée de l'ion  $Ag^+$  dès la température ambiante.
- la détermination des propriétés structurales à courte distance à l'aide des spectroscopies Infrarouge, Raman et RMN de  $^{109}Ag$ .
- la détermination des propriétés de conduction ionique de l'ion  $Ag^+$  à longue distance et l'établissement de corrélations entre propriétés électriques et structurales afin de proposer un modèle de conduction dans ces verres.

## **Chapitre I**

### **Les électrolytes solides comportant l'ion $\text{Ag}^+$**

De très nombreux solides présentent une conductivité ionique, mais le plus souvent celle-ci est relativement faible. Il existe cependant une classe de matériaux, pour lesquels la conductivité ionique est du même ordre de grandeur que celle des électrolytes liquides :  $10^{-3} < \sigma (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) < 10^{-1}$  à 25°C. Ce sont les "Fast Ionic Conductors".

Lorsque la conductivité de l'électrolyte solide est d'origine cationique, elle met toujours en oeuvre la mobilité d'un ion monovalent ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Ag}^+$ ), dans des chemins de conduction suffisamment ouverts au sein de solides cristallins ou vitreux. Parmi ces différents électrolytes, ceux comportant l'ion  $\text{Ag}^+$  se distinguent fréquemment par la valeur élevée de leur conductivité ionique. Dans ce qui suit, nous ferons un rappel des principaux des matériaux conducteurs ioniques de l'ion  $\text{Ag}^+$  cristallins et vitreux étudiés antérieurement. Puis, nous présenterons successivement, les principaux modèles retenus pour rendre compte des propriétés de transport et les travaux antérieurs sur l'oxyde de tellure.

## I A Les matériaux.

### I A I Principaux électrolytes cristallins de l'argent.

#### *La variété $\alpha$ de l'iodure d'argent*

L'iodure d'argent présente trois variétés allotropiques [1] :

- jusqu'à 420 K l'iodure adopte soit une structure de type Würtzite (variété  $\beta$ ), soit une structure métastable de type blende (variété  $\gamma$ ).
- au dessus de 420 K seule existe la variété dite  $\alpha$ .

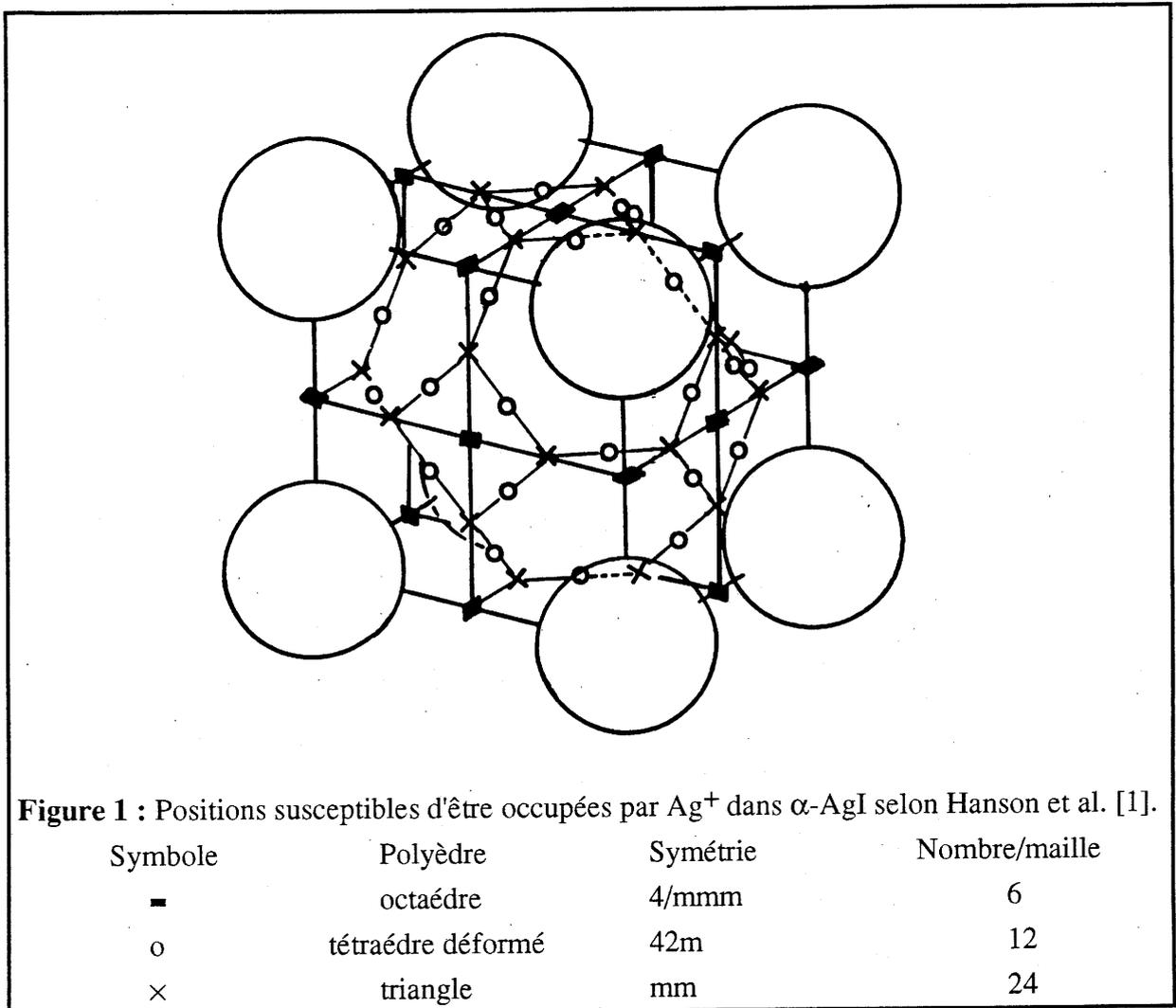
$\alpha$ -AgI présente la conductivité ionique la plus élevée que l'on connaisse pour un solide

$$\sigma = 1 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1} \text{ à } 423 \text{ K}$$

avec une énergie d'activation de 0,10 eV [2].

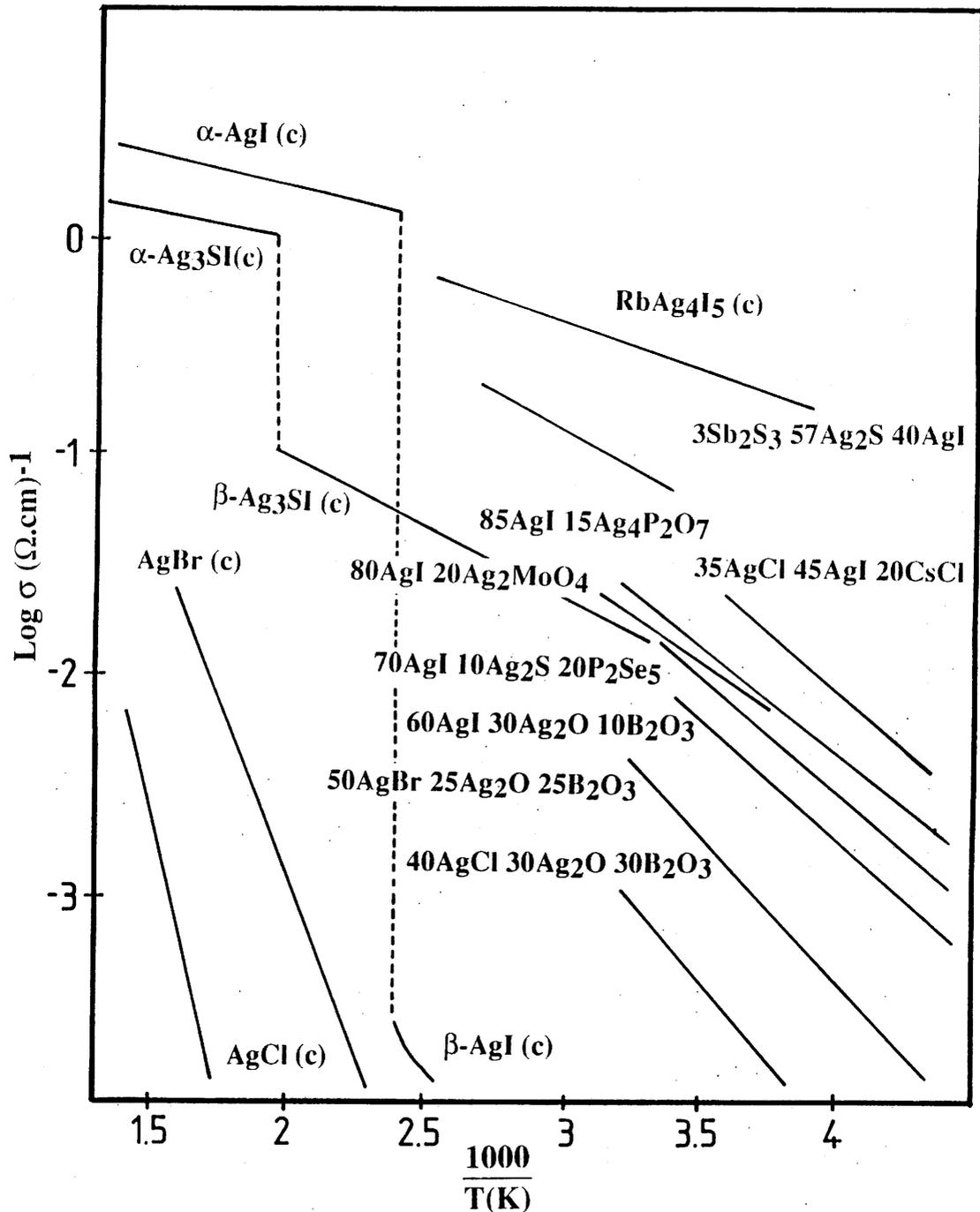
La structure cristalline de  $\alpha$ -AgI correspond à un arrangement cubique centré d'iode présentant 42 sites susceptibles d'être occupés par les ions argent [1]. La figure 1 schématise les sites cationiques possibles.

Le nombre élevé de ces sites, compte tenu du nombre d'argent présents, et le fait que l'énergie des barrières de potentiel entre ces différents sites soit de l'ordre de grandeur de l'énergie thermique expliquent la conduction exceptionnellement élevée de cette phase.



Cet arrangement structural, sous forme cristallin seul, n'a malheureusement jamais pu être maintenu en dessous de 420 K. En effet, à cette température, la variété  $\beta$ , dont la conductivité ionique est seulement de  $10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  à 25°C, se transforme en variété  $\alpha$  (Fig. 2).

Les autres halogénures d'argent ne présentent pas d'arrangement structuraux de type  $\alpha$ -AgI. Leur conductivité ionique est très faible (Fig. 2).



**Figure 2 :** Variation de la conductivité ionique en fonction de la température réciproque pour quelques verres conducteurs de l'ion argent. Comparaison avec quelques phases cristallisées [2, 3, 4, 6, 15, 16, 18, 21].

### *Les chalcogénures d'argent*

Les chalcogénures d'argent  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$  et  $\text{Ag}_2\text{Te}$  présentent une variété cristalline ( $\alpha$ ) stable à haute température. Leur structure connaît de grandes analogies avec celle de  $\alpha$ - $\text{AgI}$  [8, 9]. Le réseau de soufre est cubique centré ; les sites susceptibles d'être occupés par les ions argent sont ceux de  $\alpha$ - $\text{AgI}$ , mais dans les chalcogénures les cations sont deux fois plus nombreux.

La conductivité ionique de ces matériaux est élevée [8, 9]. Cependant leur intérêt est différent de celui de l'iodure, car à la conduction ionique se superpose celle d'origine électronique loin d'être négligeable surtout dans le cas de  $\text{Ag}_2\text{Se}$  et  $\text{Ag}_2\text{Te}$ .

| Composés                          | Conductivité<br>( $\Omega\cdot\text{cm}$ ) <sup>-1</sup> à 473 K |
|-----------------------------------|--|
| $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  | 4  |
| $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{Se}$ | 3  |
| $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{Te}$ | 1  |

### *Autres électrolytes cristallins*

Les propriétés de transport exceptionnelles de  $\alpha$ - $\text{AgI}$  ont motivé la recherche de nouvelles phases en particulier celles susceptibles de se former entre  $\text{AgI}$  et les différents composés. Le tableau I présente les principaux résultats obtenus.

On note l'intérêt de  $\alpha$ - $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  qui présente la conductivité ionique la plus élevée connue à ce jour pour un solide à la température ambiante.

Les phases  $\text{KAg}_4\text{I}_5$  et  $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$  isotypes de la précédente ont également une conductivité ionique importante.

| Matériaux                                   | Conductivité $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$<br>(Température, K) | Caractéristiques structurales  | Référence |
|---|---|--|-----------|
| $\alpha$ - AgI                              | 1.00 (423)  | -subit un changement de phase de $\beta$ (cfc) $\rightarrow$ $\alpha$ (cc) à 420K. Dans la phase $\alpha$ , 2 ions $\text{Ag}^+$ sont distribués sur 42 sites équivalents par maille.              | [1, 2]    |
| $\alpha$ - RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub> | 0.27 (298)  | -structure de type $\alpha$ - AgI : 16 ions $\text{Ag}^+$ sont distribués sur 56 sites équivalents par maille.   | [3, 4]    |
| $\alpha$ - Ag <sub>2</sub> HgI <sub>4</sub> | 1.20 (334)  | -subit un changement de phase de $\beta \rightarrow \alpha$ à 325K. Dans la structure cubique faces centrées ( $\alpha$ ) 3 ions $\text{Ag}^+$ sont distribués sur 4 sites équivalents par maille. | [5]       |
| $\beta$ - Ag <sub>3</sub> SI                | 0.01 (298)  | -subit un changement de phase de $\beta \rightarrow \alpha$ à 508K. Dans la structure cubique centrée 3 ions $\text{Ag}^+$ sont distribués sur 3 sites équivalents par maille.                     | [6]       |
| $\alpha$ - Ag <sub>3</sub> SI               | 1.00 (523)  | -structure proche de celle de $\alpha$ -AgI : arrangement cubique centré désordonné d'anions $\text{Ag}^+$ distribués statistiquement dans 12 sites équivalents par maille.                        | [6]       |
| KAg <sub>4</sub> I <sub>4</sub> CN          | 0.01 (298)  | -structure cubique, proche de celle de RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub> .  | [7]       |

**Tableau I** : Caractéristiques des principaux électrolytes cristallins comportant l'ion  $\text{Ag}^+$ .

## I A II Principaux électrolytes vitreux de l'argent.

### I A II I Les verres oxyhalogénés et halogénés

Peu de compositions vitreuses ont été obtenues entre  $\text{Ag}_2\text{O}$  et des oxydes formateurs. Elles se rapportent uniquement à  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{TeO}_2$  [10-12]. Les conductivités ioniques des verres correspondants sont faibles, au maximum de l'ordre de  $10^{-6} (\Omega.\text{cm})^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  [10, 11].

En revanche, l'introduction simultanée d'oxyde d'argent et d'halogénure d'argent, chlorure, bromure et iodure conduit, dans le cas de plusieurs oxydes formateurs, à l'obtention de verres oxyhalogénés dont la conductivité ionique peut atteindre des valeurs très proches de  $10^{-2} (\Omega.\text{cm})^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  (Fig. 2).

Le tableau II présente les oxydes formateurs retenus par les auteurs antérieurs.

Les verres comportant de l'iodure d'argent présentent les conductivités ioniques les plus élevées. C'est donc dans le cas de cet halogénure que les études portant sur l'étendue des domaines vitreux et sur les propriétés de transport, ont été les plus développées. Ce sont ces études que nous retiendrons ici.

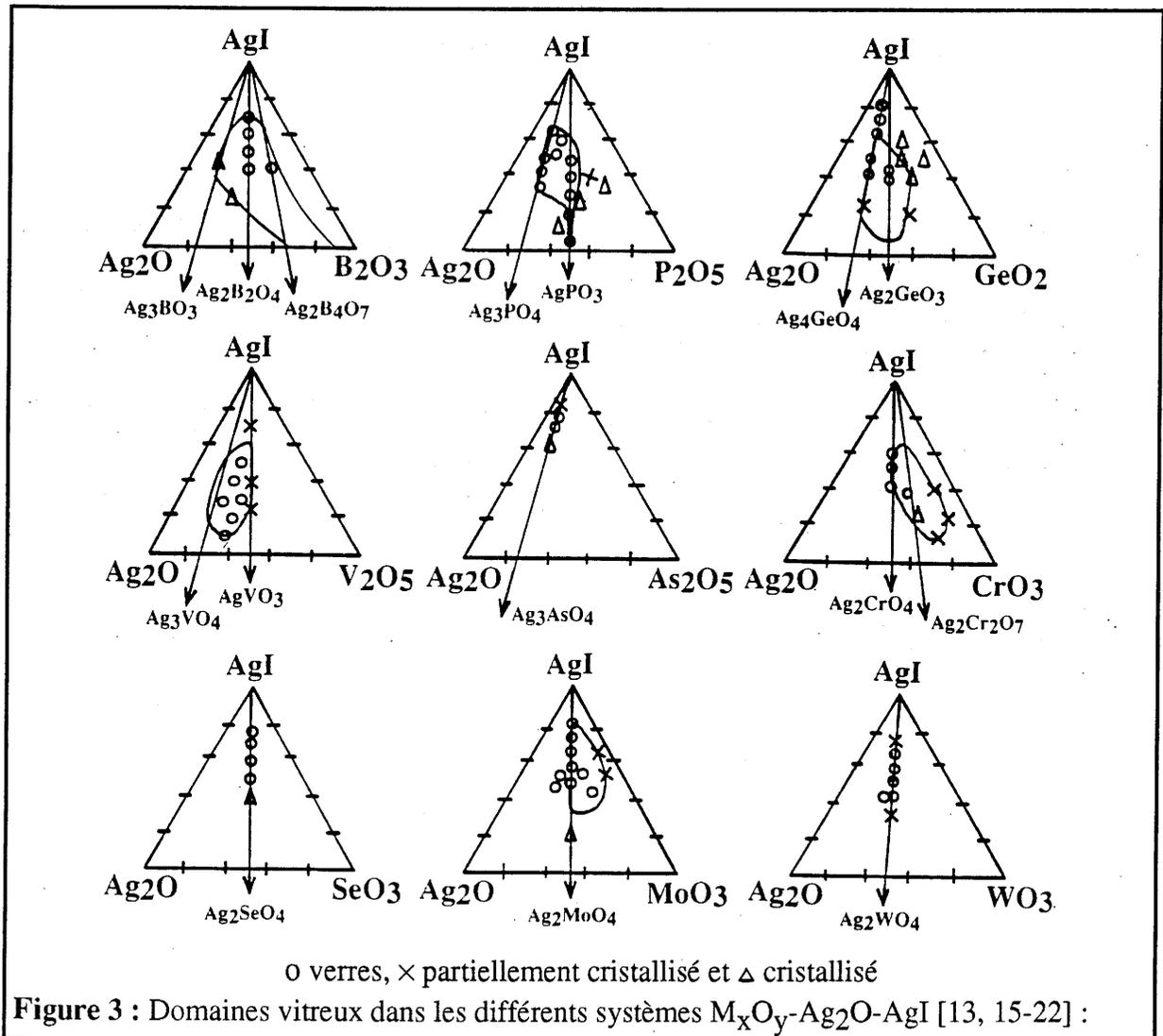
| Colonnes →<br>Périodes<br>↓ | III                         | IV                  | V   | VI   |
|-----------------------------|-----------------------------|---------------------|---|--|
| 2                           | $\text{B}_2\text{O}_3$ [13] |                     |   |  |
| 3                           |                             | $\text{SiO}_2$ [14] | $\text{P}_2\text{O}_5$ [15]                                 |  |
| 4                           |                             | $\text{GeO}_2$ [16] | $\text{V}_2\text{O}_5$ [17]<br>$\text{As}_2\text{O}_5$ [18] | $\text{CrO}_3$ [19]<br>$\text{SeO}_3$ [20] |
| 5                           |                             |                     |   | $\text{MoO}_3$ [21]                        |
| 6                           |                             |                     |   | $\text{WO}_3$ [22]                         |

**Tableau II :** Différents oxydes  $\text{M}_x\text{O}_y$  conduisant à la formation de verres dans les pseudo-ternaires  $\text{M}_x\text{O}_y\text{-Ag}_2\text{O-AgI}$ .

La figure 3 présente les domaines vitreux obtenus pour les différents systèmes oxyiodés.

Alors que l'intérêt de ces matériaux a été pour la première fois mis en évidence par Kunze en 1973 [20] lors de l'étude des verres issus du système  $\text{SeO}_3\text{-Ag}_2\text{O-AgI}$ , on note qu'aucun travail ne se rapporte à des systèmes comportant l'un des oxydes de tellure,  $\text{TeO}_2$  notamment.

Dans tous les cas, les domaines vitreux s'étendent préférentiellement vers  $\text{AgI}$ . Le taux maximum d'iode introduit dans le verre dépend de l'oxyde formateur  $\text{M}_x\text{O}_y$ , de la valeur du rapport molaire  $\frac{\text{Ag}_2\text{O}}{\text{M}_x\text{O}_y}$ , ceci pour une vitesse de refroidissement donnée des fontes. Cette vitesse pour les systèmes présentés est de l'ordre de  $10^4 \text{ }^\circ\text{C.s}^{-1}$ . Elle correspond à la mise en oeuvre des techniques verrières classiques. Les compositions vitreuses correspondent alors au maximum à 80 % de moles d'iode d'argent introduit dans les mélanges de départ  $\text{M}_x\text{O}_y\text{-Ag}_2\text{O-AgI}$ .



Les verres oxyhalogénés ont en commun un certain nombre de caractéristiques thermiques, électriques et structurales qui soulignent le rôle particulier joué par l'iodure d'argent.

Pour un rapport  $\frac{\text{Ag}_2\text{O}}{\text{M}_x\text{O}_y}$  donné :

- la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) diminue régulièrement lorsque que le taux en halogénure augmente : dans le cas des verres oxyiodés par exemple, l'extrapolation à 100 % d'halogénure conduit à des valeurs de  $T_g$  proches de 0 °C [14].
- la conductivité ionique est essentiellement due à l'ion  $\text{Ag}^+$ . A température constante, elle augmente avec la teneur en halogénure du verre. Toutes choses étant égales par ailleurs, c'est dans le cas de l'iodure que sont obtenues les valeurs les plus élevées de la conductivité. Des valeurs de l'ordre de  $10^{-2} (\Omega.\text{cm})^{-1}$  à 25°C (Fig. 2) sont obtenues ce qui classe ces matériaux parmi les électrolytes vitreux les plus performants [15, 16, 18, 21].
- l'énergie d'activation diminue lorsque le taux en halogénure augmente. C'est dans le cas de AgI qu'elle est la plus faible. Le minimum atteint est toujours proche de 0,15 eV [15, 16, 18, 21]
- les études structurales faites par spectroscopie IR et Raman montrent que la structure vitreuse oxygénée  $\text{M}_x\text{O}_y\text{-Ag}_2\text{O}$  n'est pas affectée de façon sensible par l'introduction de l'halogénure [11, 16, 23, 24, 25].

Nous présenterons au chapitre I C les interprétations données à ces résultats par différents auteurs.

Plus récemment, Liu et al. ont mis en évidence de nouveaux matériaux halogénés issus du système AgCl-AgI-CsCl [26]. Ces verres présentent des valeurs de conductivité ionique très élevées :  $\sigma_{25^\circ\text{C}} > 10^{-2} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ . Néanmoins, leur température de transition très faible (295 K) limite l'utilisation de tels matériaux dans le domaine des basses températures [27].

## I A II 2 Les verres chalcogénés et chalcologénés

### Les verres chalcogénés

Les techniques verrières classiques ont permis d'obtenir des compositions vitreuses entre  $\text{Ag}_2\text{S}$  et différents sulfures générateurs de verres.

Le tableau III rassemble les résultats obtenus pour les systèmes étudiés.

| Systèmes étudiés                                 | $\sigma_{25\text{ °C}} (\Omega.\text{cm})^{-1}$<br>(teneur maximale en $\text{Ag}_2\text{S}$ ) | $\sigma_{25\text{ °C}} (\Omega.\text{cm})^{-1}$<br>(teneur minimale en $\text{Ag}_2\text{S}$ ) |
|--|--|--|
| $\text{P}_2\text{S}_5\text{-Ag}_2\text{S}$ [28]  | 0,45 $\text{P}_2\text{S}_5$ -0,55 $\text{Ag}_2\text{S}$<br>$\approx 10^{-5}$                   | 0,55 $\text{P}_2\text{S}_5$ -0,45 $\text{Ag}_2\text{S}$<br>$\approx 10^{-6}$                   |
| $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ [28] | 0,33 $\text{As}_2\text{S}_3$ -0,66 $\text{Ag}_2\text{S}$<br>$\approx 10^{-4}$                  | 0,58 $\text{As}_2\text{S}_3$ -0,42 $\text{Ag}_2\text{S}$<br>$\approx 10^{-7}$                  |
| $\text{GeS}_2\text{-Ag}_2\text{S}$ [29]          | 0,45 $\text{GeS}_2$ -0,55 $\text{Ag}_2\text{S}$<br>$\approx 10^{-3}$                           | 0,70 $\text{GeS}_2$ -0,30 $\text{Ag}_2\text{S}$<br>$\approx 10^{-5}$                           |
| $\text{GeS}_2\text{-GeS-Ag}_2\text{S}$<br>[28]   | 0,45 $\text{GeS}_2$ -0,05 $\text{GeS}$ -0,45 $\text{Ag}_2\text{S}$<br>$\approx 10^{-4}$        | 0,32 $\text{GeS}_2$ -0,64 $\text{GeS}$ -0,04 $\text{Ag}_2\text{S}$<br>$\approx 10^{-10}$       |

**Tableau III** : Domaines vitreux et conductivité ionique des verres sulfurés d'argent obtenus par les techniques verrières classiques.

On note que la conductivité ionique à 25 °C la plus élevée n'est que de  $10^{-3} (\Omega.\text{cm})^{-1}$  et correspond à la composition limite des verres issus des fontes de  $\text{GeS}_2\text{-Ag}_2\text{S}$ .

Les verres obtenus à partir des systèmes  $\text{P}_2\text{S}_5\text{-Ag}_2\text{S}$  [28] et  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Ag}_2\text{O}$  [21] ont sensiblement le même domaine de composition, les conductivités étant légèrement supérieures dans le cas des sulfures. Les autres systèmes n'ont pas d'équivalent pour les oxydes.

La conductivité ionique des verres chalcogénés augmente avec la teneur en  $\text{Ag}_2\text{S}$  des mélanges de départ. Il est donc intéressant de chercher à étendre les domaines vitreux vers le sulfure d'argent.

L'hypertrempe appliquée aux fontes des systèmes  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$  et  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$  a permis d'obtenir au L. C. S., dans chacun des cas, un domaine vitreux jusqu'à une

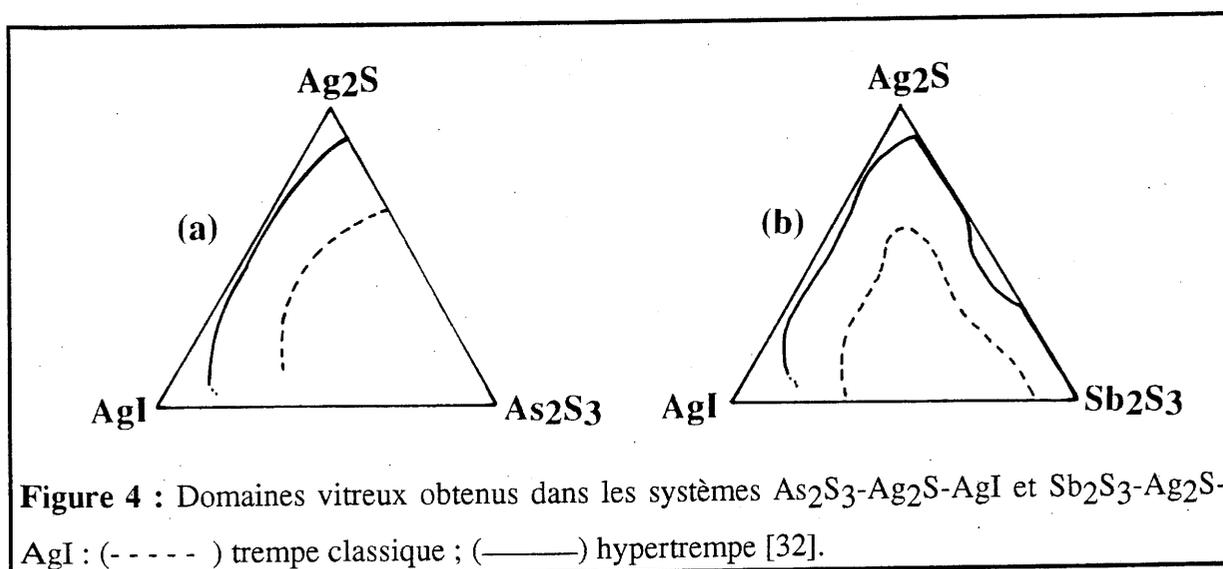
composition comportant 90 % en mole de  $\text{Ag}_2\text{S}$  [32]. La conductivité ionique essentiellement due à la mobilité des ions  $\text{Ag}^+$  s'élève alors à  $10^{-2} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ . Sur le plan structural, l'introduction de  $\text{Ag}_2\text{S}$  dans  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ou  $\text{As}_2\text{S}_3$  se traduit dans un premier temps par une dépolymérisation de ces sulfures, puis, pour des concentrations suffisamment élevées en sulfure d'argent la structure vitreuse comporte des arrangements voisins de ceux présentés par  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Le principal rôle joué par les entités sulfurées d'arsenic et d'antimoine est alors de stabiliser les électrolytes à l'état vitreux [32].

### *Les verres chalcologénés*

Les résultats obtenus pour les verres oxyhalogénés dans le cas de l'iodure d'argent notamment, ont naturellement conduit différents auteurs à rechercher et étudier des compositions vitreuses thiohalogénées.

Des verres obtenus par simple refroidissement sous gaz inerte de fontes de systèmes  $\text{GeS}_2\text{-Ag}_2\text{S-AgI}$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5\text{-Ag}_2\text{S-AgI}$  et  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S-AgI}$  [29, 30, 31] ont été préparés. Dans tous les cas, pour un rapport  $\frac{\text{Ag}_2\text{S}}{\text{M}_x\text{S}_y}$  donné, la conductivité ionique augmente avec le taux en  $\text{AgI}$ . La valeur maximale atteinte, à température ambiante, est de  $10^{-2} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ .

Dans le cas des verres obtenus à partir du système  $\text{P}_2\text{S}_5\text{-Ag}_2\text{S-AgI}$ , l'iodure ne semble pas apporter de modifications à la structure vitreuse chalcogénée  $\text{P}_2\text{S}_5\text{-Ag}_2\text{S}$  [30]. L'analogie avec les verres oxyiodés correspondants semble grande.



L'application de la technique d'hypertrempe de fontes des systèmes  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S-AgI}$  et  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S-AgI}$  a permis d'élargir considérablement les domaines vitreux [32] (Fig. 4). Dans chaque cas, la valeur la plus élevée de la conductivité ionique est obtenue pour des compositions vitreuses très proches de  $\text{Ag}_3\text{SI}$  ( $\sigma_{25^\circ\text{C}} = 2 \cdot 10^{-2} (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ ).

## **I B Mécanismes de transport dans les verres : les principaux modèles**

La compréhension de la conduction ionique dans les verres a progressé moins rapidement que dans le cas des cristaux. En effet, dans ce dernier cas les techniques radiocristallographiques permettent une bonne connaissance de la structure, ce qui n'est pas le cas pour les verres.

Les problèmes posés concernent la mise en évidence des chemins de conduction ionique dans le solide vitreux ainsi que les caractéristiques temporelles et énergétiques corrélées : barrière (s) de potentiel, fréquence de sauts.

Plusieurs modèles ont été proposés, nous retiendrons ici les principaux.

### **I B I L'approche de Anderson-Stuart (A-S).**

Anderson et Stuart ont développé un modèle de calcul de l'énergie d'activation relatif au transport d'ions alcalins dans des verres silicatés [33].

Dans ce modèle l'énergie d'activation ( $E_a$ ) du processus est la somme de deux énergies

$$E_a = E_b + E_s$$

-  $E_b$  est l'énergie nécessaire pour compenser celle due aux interactions électrostatiques retenant l'ion mobile dans son site d'origine.

-  $E_s$  est l'énergie de déformation élastique du milieu lors du déplacement du cation.

La figure 5 schématise ce processus [34].

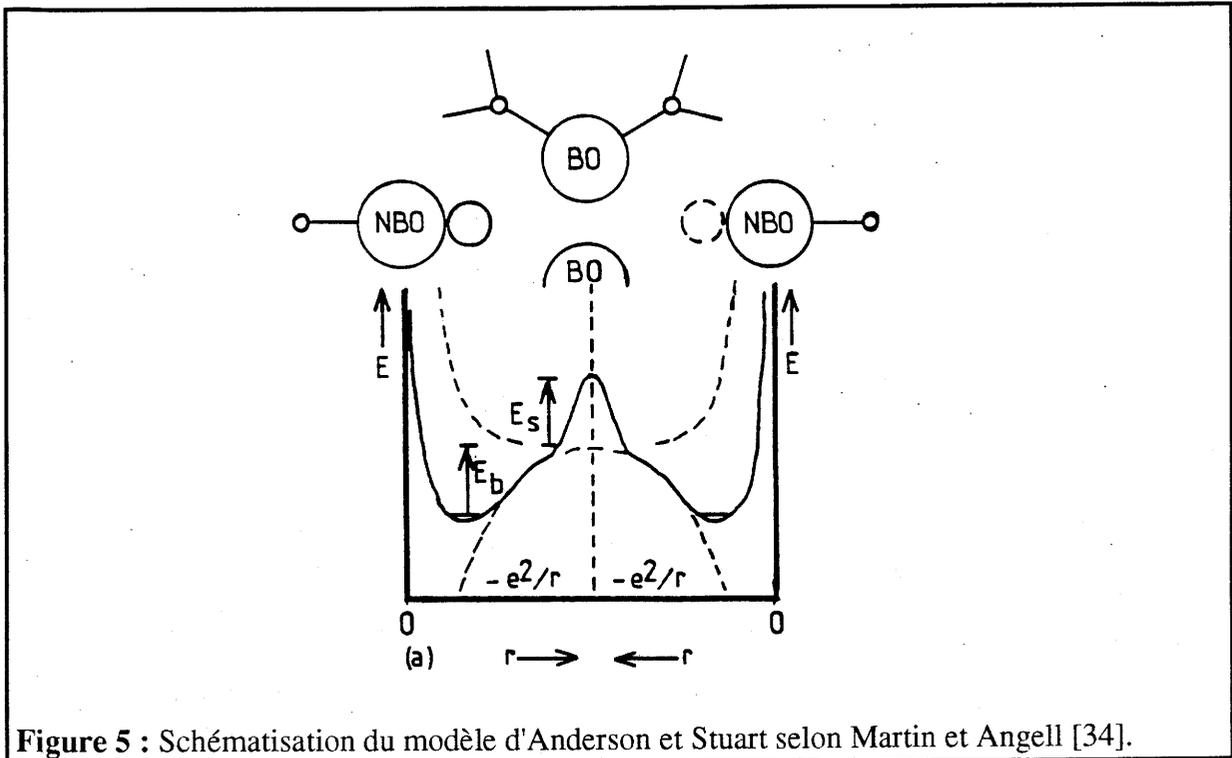


Figure 5 : Schématisation du modèle d'Anderson et Stuart selon Martin et Angell [34].

La contribution électrostatique  $E_b$  s'exprime à l'aide des théories de la liaison ionique par l'équation :

$$E_b = \frac{1}{\gamma} \left( \frac{ZZ_0e^2}{r+r_0} - \frac{ZZ_0e^2}{\lambda/2} \right) \quad (1)$$

où,  $Z$  et  $Z_0$ , sont respectivement les valences du cation et l'anion ;  $r$  et  $r_0$ , les rayons ioniques correspondants ;  $e$ , la charge de l'électron ;  $\gamma$ , un paramètre de covalence lié à la polarisabilité de l'anion (ce paramètre est comparable à la constante diélectrique  $\epsilon_r$ ) ;  $\lambda$  la distance de saut [35].

La contribution  $E_s$  due à la déformation du réseau est assimilée à l'énergie élastique nécessaire pour dilater une cavité sphérique d'un rayon  $r_D$  à un rayon  $r$ . A partir des théories de l'élasticité et en particulier des théories de Frenkel pour les liquides, on peut écrire:

$$E_s = 4\pi G r_D (r-r_D)^2 \quad (2)$$

où  $G$  est le module de cisaillement.

Ainsi, l'énergie d'activation s'exprime sous la forme :

$$E_a = \frac{1}{\gamma} \left( \frac{ZZoe^2}{r+r_0} - \frac{ZZoe^2}{\lambda/2} \right) + 4\pi Gr_D(r-r_D)^2 \quad (3)$$

Ce modèle, dont la difficulté d'application réside dans l'évaluation des différents paramètres qu'il comporte, a été cependant appliqué avec succès pour rendre compte de la conduction des ions  $Li^+$  dans les verres [36], de l'effet d'anions mixtes [37], de l'intérêt de la substitution du soufre à l'oxygène [35].

## I B II La théorie de l'électrolyte faible (R-S).

Ce modèle, basé sur des considérations thermodynamiques, a été proposé par Ravaine et Souquet [38].

La conductivité ionique des électrolytes s'exprime fréquemment sous la forme :

$$\sigma = n^*ze\mu \quad (4)$$

où  $z$  est le nombre de charge,  $e$  la charge,  $\mu$  la mobilité et  $n^*$  le nombre d'ions mobiles par unité de volume. Dans le modèle de l'électrolyte faible,  $n^*$  est inférieur au nombre total d'ions correspondant à la stoechiométrie.

A partir de données expérimentales relatives à la conduction ionique des verres du système  $M_2O-SiO_2$  ( $M = K$  ou  $Na$ ), Ravaine et Souquet ont établi la relation :

$$\sigma = \text{cst} (a_{M_2O})^{1/2} \quad (5)$$

où  $\sigma$  est la conductivité ionique à une température donnée et  $a_{M_2O}$  l'activité de l'oxyde modificateur.

Afin d'expliquer ces résultats, ils postulèrent l'existence au sein du verre de l'équilibre:



Les formules thermodynamiques conduisent à la relation :

$$\mu_{M_2O} = \mu_{M^+} + \mu_{MO^-} \quad (7)$$

si les concentrations des espèces dissociées sont faibles les coefficients d'activité sont constants pour une température donnée quelle que soit la composition. On peut alors écrire :

$$\mu_{M_2O} = \text{cst} + RT \ln [M^+] [MO^-] \quad (8)$$

$$= \mu^\circ_{M_2O} + RT \ln [M^+]^2 \quad (9)$$

Mais comme :

$$\mu_{M_2O} = \mu^\circ_{M_2O} + RT \ln a_{M_2O} \quad (10)$$

On obtient :

$$[M^+] = \text{cst} (a_{M_2O})^{1/2} \quad (11)$$

Pour deux verres de composition différente, le rapport des concentrations des ions  $M^+_1$  et  $M^+_2$  mobiles dans chaque verre est :

$$\frac{[M^+_1]}{[M^+_2]} = \frac{[a_{M_2O1}]^{1/2}}{[a_{M_2O2}]^{1/2}} \quad (12)$$

La comparaison des équations (5) et (11) conduit à :

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{[M^+_1]}{[M^+_2]} \quad (13)$$

et implique que :

$$\sigma = \text{cst} [Na^+] \quad (14)$$

Cette relation est l'essence du modèle Ravaine et Souquet. Pour ces auteurs, les porteurs de charges libres mobiles, sous l'action d'un champ électrique à un instant  $t$ , sont les ions  $M^+$  issus de l'oxyde modificateur.

La comparaison des équations (4) et (14) montre que la mobilité des ions sodium est indépendante de la composition du verre. Pour une température donnée, la variation de la conductivité ionique avec la composition est essentiellement due à la variation de la concentration en porteurs et non à celle de leur mobilité.

Cette théorie élaborée dans le cas des verres alcalins silicatés a été étendue avec succès à d'autres compositions vitreuses des verres oxyhalogénés d'argent notamment [39].

Isard et al [40] reprenant cette hypothèse ont exprimé l'énergie d'activation ( $E_a$ ) par la relation :

$$E_a = \frac{\Delta H}{2} + E_m$$

où  $\Delta H$  est liée à l'enthalpie de l'équilibre (6) et  $E_m$  est la "vraie" énergie d'activation liée au mécanisme de conduction. Si la conductivité ionique est dominée, comme le prévoit le modèle de Ravaine et Souquet, par le degré de dissociation, alors  $\frac{\Delta H}{2} \gg E_m$ .

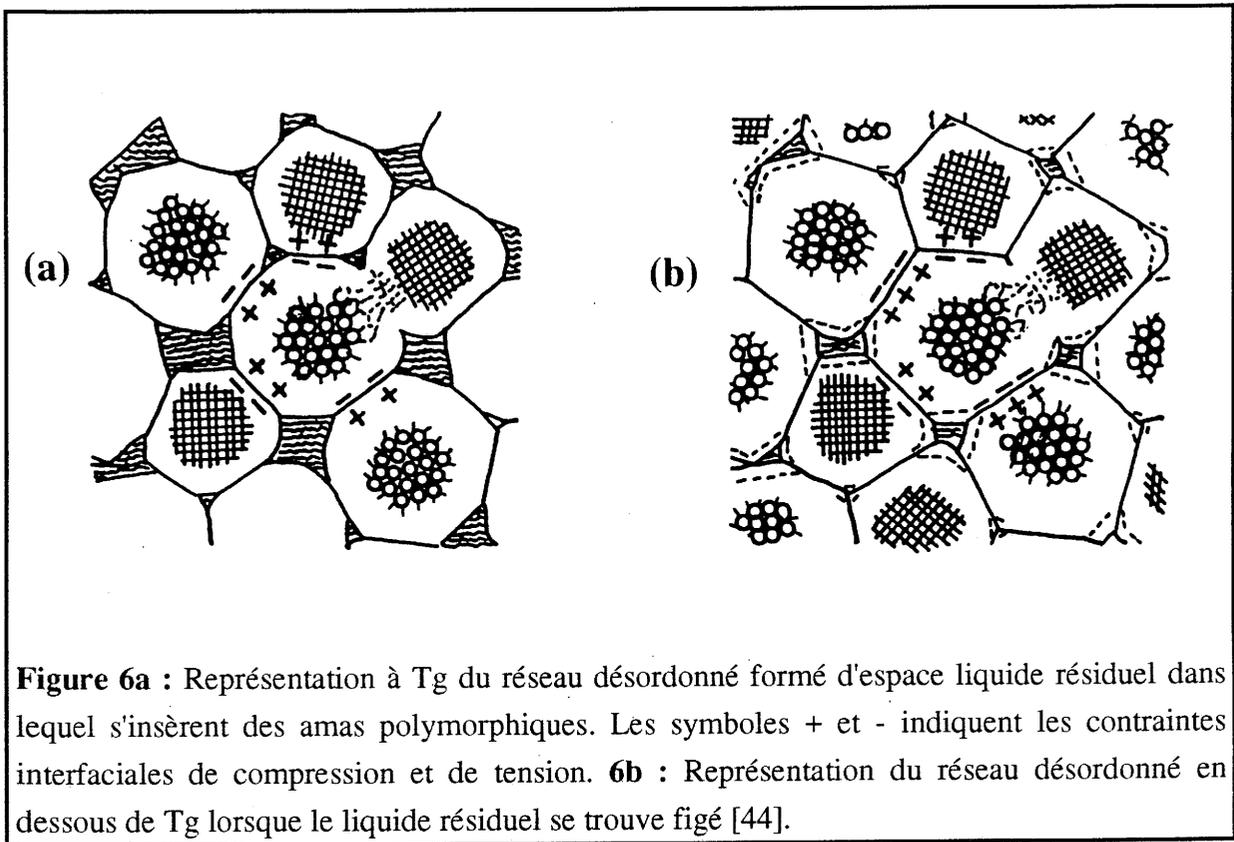
Le modèle de l'électrolyte faible (R-S) correspond à un formalisme macroscopique, alors que le modèle A-S est un modèle microscopique. Martin et Angell [34] ont comparé ces modèles et montré qu'ils étaient en fait équivalents dans la mesure où l'énergie de dissociation de la théorie des électrolytes faibles  $\frac{\Delta H}{2}$  correspondait à l'énergie électrostatique  $E_b$  du modèle de A-S, et l'énergie de migration  $E_m$  à l'énergie des contraintes élastiques  $E_s$ .

### **I B III Le modèle du "Cluster bypass".**

Récemment Ingram et al. ont proposé le "Cluster Bypass Model" [41, 42, 43] (noté C. B. par la suite), pour expliquer la conductivité ionique des verres, à leur température de transition vitreuse. Cette valeur est en effet dans tous les cas supérieure à  $10^{-4} (\Omega.cm)^{-1}$  même pour les compositions vitreuses caractérisées par une valeur élevée de l'énergie d'activation [41, 43].

Le modèle proposé repose sur le concept de la formation vitreuse suivant Goodmann [44]. Dans ce concept, le verre se formerait à partir d'amas cristallisés fugitifs (clusters) d'environ 50 Å de diamètre. Ces amas correspondraient à différentes variétés polymorphiques, d'énergie libre voisine, qui de ce fait, ne pouvant s'ajuster cristallographiquement ne fonctionnent pas comme germes. Jusqu'à la température de transition vitreuse, un liquide ou tissu connectif dans lequel se concentreraient les impuretés, se trouverait bloqué entre les amas (Fig. 6a). Pour des températures inférieures à  $T_g$  ce liquide se figerait dans les interstices entre les amas (Fig. 6b).

La conception de l'état vitreux pour Goodmann est donc différente de celle de Zachariassen et Warren qui proposent le modèle d'un réseau désordonné continu [45, 46].

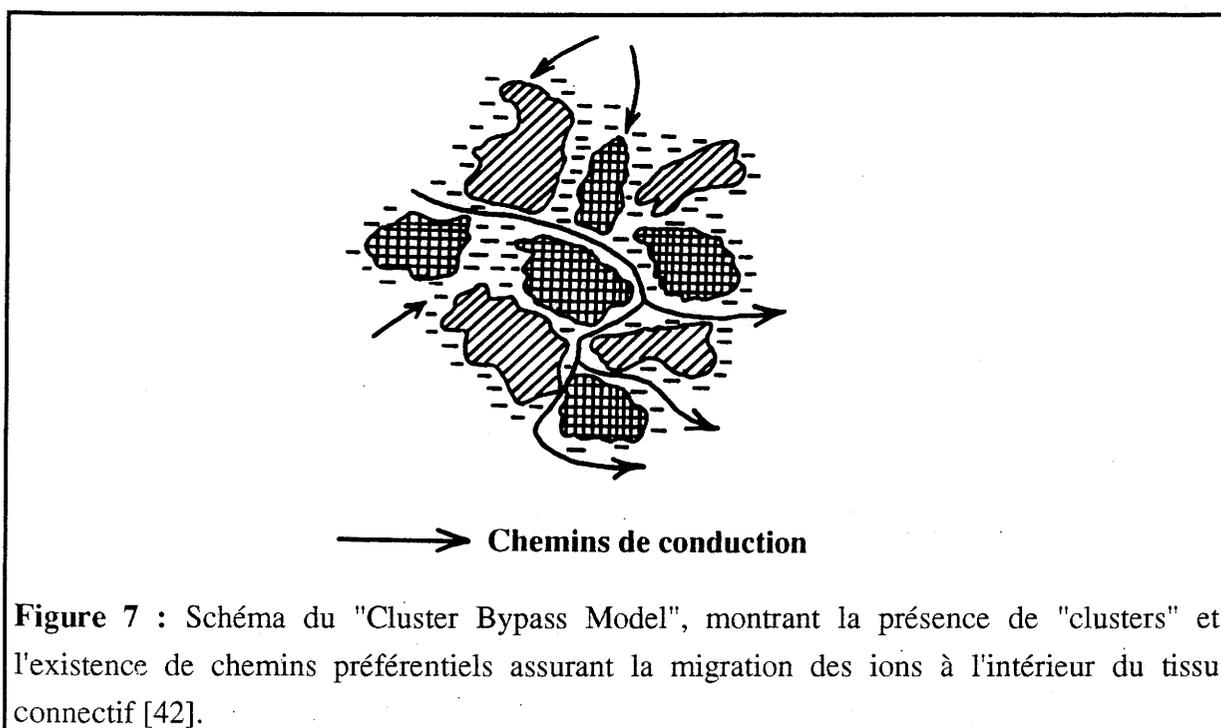


L'idée maîtresse du modèle C-B réside dans le fait que le transport ionique aurait lieu préférentiellement dans le tissu connectif qui pourrait éventuellement rester liquide même en dessous de Tg [47]. Quelle que soit la température, il y aurait percolation des chemins de conduction. La figure 7 schématise le modèle proposé.

Le modèle C.B est le seul qui permette d'expliquer la valeur élevée à Tg de la conduction ionique de très nombreux verres. Il rend également compte, de façon simple, de l'effet négatif sur la conductivité ionique de la présence de cations étrangers au système (effet de cations mixtes) [48]. Angell a proposé un classement des liquides tenant compte de la valeur de la viscosité en fonction de la température [49]. Cet auteur distingue les liquides "durs" pour lesquels la viscosité est élevée ( $\text{SiO}_2$  liquide par exemple) et les liquides "fragiles" (fonte du système  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-KNO}_3$  par exemple) pour lesquels la viscosité est faible. Le modèle de Zachariasen-Warren s'avère être une bonne approche de la structure des verres issus de liquides résistants. Dans ce cas, en effet, le liquide comporte de nombreuses

entités tridimensionnelles, aux liaisons fortes qui, dans le verre conduiront à la formation d'un ensemble de clusters semblable à un réseau désordonné continu [45, 46]. En revanche, dans le cas des liquides "fragiles", les entités présentes sont petites, la structure des verres issus de telles fontes est alors bien décrite par le modèle de Goodmann.

Comme nous le voyons dans la proposition d'Ingram, le modèle de Zachariasen-Warren et celui de Goodmann sont complémentaires.



## **I C Structures vitreuses et mécanismes de transport proposés pour les verres oxyhalogénés d'argent. Analyse des principaux résultats, conclusions.**

Comme nous l'avons vu précédemment, seuls les verres oxyiodés d'élaboration aisée (refroidissement à l'air des fontes) présentent une conductivité pouvant atteindre des valeurs proches de  $10^{-2} (\Omega.cm)^{-1}$  à 25 °C. Ces deux caractéristiques en font des matériaux particulièrement attractifs pour des études fondamentales.

De nombreux travaux se rapportent à la recherche de corrélations entre la structure vitreuse et la conductivité ionique des verres issus des systèmes  $M_xO_y-Ag_2O-AgI$  ( $M_xO_y = P_2O_5, B_2O_3, MoO_3 \dots$ ). Nous présenterons ici l'essentiel des conclusions de ces différents travaux.

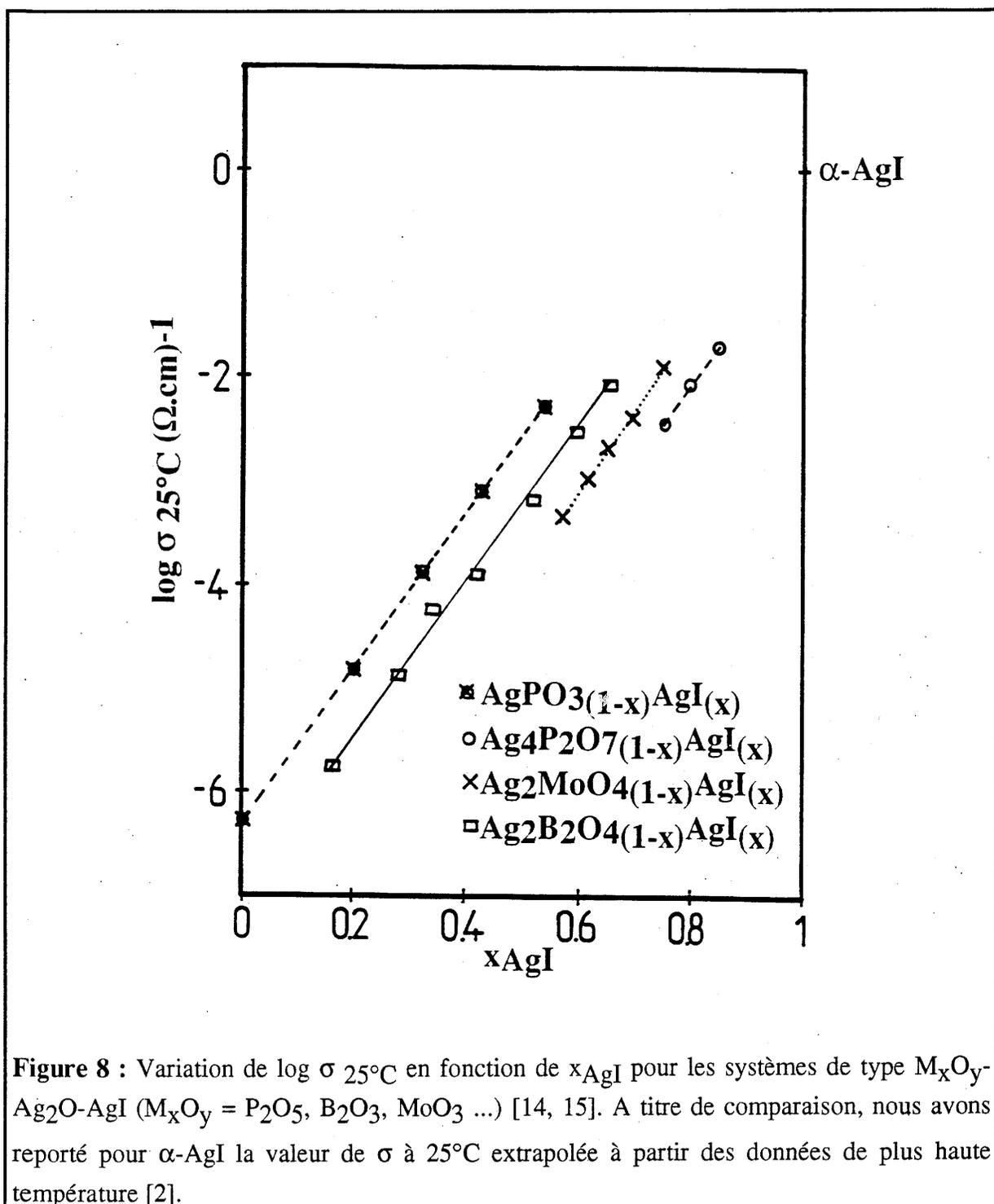
Les premières études structurales des verres oxyiodés ont été faites par mise en oeuvre des spectroscopies IR et Raman. Les résultats de ces études montrent que, dans tous les cas, l'introduction de AgI ne modifie pas de façon sensible la structure vitreuse des réseaux oxygénés  $M_xO_y-Ag_2O$  [11, 16, 23, 24, 25]. L'environnement de l'argent dans le réseau oxygéné ne serait donc pas modifié par l'introduction de AgI. Les ions  $Ag^+$  de ce composant créent leur propre environnement préférentiellement iodé.

Les études de la conductivité ionique montrent une variation quasi-linéaire de  $\log \sigma_{25^\circ C}$  en fonction du taux de AgI présent dans les différents verres [14]. La figure 8 présente quelques résultats significatifs pour les verres de composition  $[M_xO_y-Ag_2O]_{(1-x)}[AgI]_{(x)}$  avec  $M_xO_y = B_2O_3, MoO_3$  et  $P_2O_5$ . L'extrapolation de ces diverses droites à  $x_{AgI} = 1$  conduit à des valeurs de  $\sigma_{25^\circ C}$  proches de celle calculée pour  $\alpha-AgI$  à cette température [2].

Les résultats de ces études ont conduit certains auteurs à admettre la présence, dans la structure vitreuse, de microdomaines comportant  $\alpha-AgI$ . La conductivité ionique se ferait alors soit le long des interfaces AgI-verre oxygéné, soit à l'intérieur de microdomaines

connectés entre eux [50]. Le fait que la diffraction des rayons X ne mette pas en évidence l'existence de ces microdomaines résulterait de leur dimension trop faible.

Cependant, plus récemment, certains auteurs ont réussi à isolé la phase  $\alpha$ -AgI dans des verres boratés obtenus par trempe contenant un fort taux d'iodure [51].



**Figure 8 :** Variation de  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$  en fonction de  $x_{\text{AgI}}$  pour les systèmes de type  $M_xO_y$ - $\text{Ag}_2\text{O}$ - $\text{AgI}$  ( $M_xO_y = \text{P}_2\text{O}_5, \text{B}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3 \dots$ ) [14, 15]. A titre de comparaison, nous avons reporté pour  $\alpha$ -AgI la valeur de  $\sigma$  à  $25^\circ\text{C}$  extrapolée à partir des données de plus haute température [2].

Le modèle du "Cluster bypass" proposé suggère quelques remarques :

- des valeurs relativement importantes de la conductivité ionique sont également obtenues dans le cas où l'halogénure d'argent est le bromure ou le chlorure [21] pour lesquels il n'existe cependant aucune phase de type  $\alpha$ -AgI présentant une conductivité ionique élevée [50].
- le fait que l'extrapolation de  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$  à 100% de AgI conduise à des valeurs de  $\sigma$  très proches de celle de  $\alpha$ -AgI n'implique pas nécessairement la présence de cet iodure dans le verre. En effet pour le système  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{AgPO}_3$ ,  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$  varie linéairement avec le taux de  $\text{Ag}_2\text{S}$  et l'extrapolation à 100 % de  $\text{Ag}_2\text{S}$  conduit également à une valeur proche de  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  alors que l'étude structurale de ces verres montre la formation de l'ion  $(\text{P}_2\text{O}_6\text{S})^{4-}$  et non la présence de  $\text{Ag}_2\text{S}$  [52].
- dans le cas des verres du système  $\text{AgI}-\text{AgPO}_3$  pour lesquels le domaine vitreux s'étend de  $\text{AgPO}_3$  à la composition  $0,45\text{AgPO}_3-0,55\text{AgI}$  on observe une variation linéaire de  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$  en fonction du taux en AgI [15]. Si la conduction se fait préférentiellement par les microdomaines  $\alpha$ -AgI, on s'étonne d'avoir une telle variation qui traduit l'absence d'un seuil de percolation [50].

Plus récemment, différents auteurs ont cherché à élucider la structure des verres issus des systèmes  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Ag}_2\text{O}-\text{AgI}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ag}_2\text{O}-\text{AgI}$  et  $\text{MoO}_3-\text{Ag}_2\text{O}-\text{AgI}$ , par mise en oeuvre de techniques pouvant permettre la connaissance de l'ordre à courte et moyenne distance : diffraction de neutrons, EXAFS, RMN  $^{109}\text{Ag}$  [53-62].

Dans le cas des verres phosphatés, seules des études par diffraction de neutrons ont été entreprises [53]. Pour le domaine vitreux compris entre  $1/4 \leq \frac{\text{AgI}}{\text{AgPO}_3} \leq 1/2$  (limite supérieure), les résultats obtenus ont été interprétés par l'existence de "nanoclusters de AgI" intercalés dans le réseau vitreux de  $\text{AgPO}_3$ . La dimension de ces clusters (4 à 10 Å) augmente avec le taux en AgI. L'alternance des clusters serait de l'ordre de 20 à 30 Å [53, 54]. Au sein de ces clusters l'argent serait tétracoordonné ( $\text{AgI}_4$ ) [55]. Dans ce modèle structural, Martin a

suggéré que les ions  $\text{Ag}^+$  liés aux atomes d'oxygène deviendraient plus mobiles lorsqu'ils sont à proximité d'ions  $\text{I}^-$  [56].

Dans le cas des systèmes  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O-AgI}$  et  $\text{MoO}_3\text{-Ag}_2\text{O-AgI}$ , les études de diffraction de neutrons et d'EXAFS [57-59] ont révélé que l'ion argent pouvait adopter à la fois un environnement iodé distordu, oxyiodé mais également oxygéné.

Des études par RMN  $^{109}\text{Ag}$  ont été entreprises par différents auteurs mais uniquement dans le cas des verres issus du système  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O-AgI}$ . L'étude réalisée par Martin [60] conduit à distinguer deux types d'ions  $\text{Ag}^+$  pour les basses températures ( $T < 173 \text{ K}$ ), alors qu'à la température ambiante tous les ions  $\text{Ag}^+$  paraissent mobiles. En revanche, Villa et al. [61] après analyse des données relatives soit au déplacement chimique soit à la largeur de raie à température ambiante et aux temps de relaxation ( $273 < T \text{ (K)} < 500$ ) admettent l'équivalence de tous les ions argent d'un point de vue structural ainsi qu'une distribution des temps de saut des ions. Ceci est en accord avec une récente étude réalisée par Chung dénonçant l'absence d'arguments pour envisager deux types de populations pour l'ion  $\text{Ag}^+$  [62]. Ces études ne permettent donc pas de distinguer les ions argent appartenant au réseau iodé de ceux appartenant au réseau oxygéné.

Les conclusions des études structurales les plus récentes que nous venons de voir confirment l'existence au sein des verres oxyhalogénés de deux sous-réseaux en faibles interactions, mais ne mettent jamais en évidence l'existence d'un arrangement iodé de type  $\alpha\text{-AgI}$ . Le modèle du "Cluster bypass" appliqué à ces verres conduit alors à proposer un tissu connectif constitué d'iodure peu ordonné, la conduction des ions étant préférentiellement assurée le long des chemins privilégiés localisés dans le continuum de AgI expliquant ainsi l'absence de seuil de percolation [42].

Ce modèle implique au moins l'existence de deux types d'ions  $\text{Ag}^+$  de mobilité différente : l'un appartenant au réseau vitreux oxygéné, l'autre au réseau iodé. Nous venons de voir que l'existence de différents types d'ions  $\text{Ag}^+$  n'est pas clairement mise en évidence.

## **I D Les oxydes de tellure. Choix des systèmes étudiés.**

Notre objectif était la recherche de nouvelles compositions vitreuses conductrices de l'ion  $\text{Ag}^+$  dans le but de préparer des matériaux de conductivité élevée et d'apporter une contribution à l'étude des mécanismes de transport.

Il nous a paru intéressant de préparer et d'étudier de nouveaux verres oxyiodés d'argent présentant des domaines de compositions les plus larges possible. L'évolution structurale de tels verres et les variations des propriétés de transport pouvaient alors conduire à des conclusions significatives, dans la mesure où les domaines des systèmes précédemment étudiés sont relativement étroits (Fig. 3).

Nous avons également envisagé la recherche de matériaux vitreux comportant deux cations de mobilité différente, l'ion  $\text{Ag}^+$  et un autre cation tel que l'ion  $\text{Tl}^+$ . L'étude de la conductivité ionique de tels matériaux était en effet susceptible de permettre de dégager le rôle joué dans les propriétés de transport des verres oxyiodés, par les ions argent présentant des environnements différents : iodé, oxygéné, voir oxyiodé, rôle mal élucidé comme nous l'avons vu précédemment.

Différents travaux montrent l'intérêt de la paratellurite  $\text{TeO}_2$  comme oxyde formateur [63] et l'existence de compositions intermédiaires entre  $\text{TeO}_2$  et  $\text{Ag}_2\text{O}$  a été signalée [12]. L'oxyde  $\text{TeO}_2$  pouvait donc nous servir de base pour l'étude que nous nous proposons de faire.

### **I D I Les oxydes de tellure $\text{TeO}_2$**

#### *I D I I Les différentes variétés allotropiques $\text{TeO}_2$ .*

TeO<sub>2</sub> présente deux variétés allotropiques : l'une orthorhombique, l'autre quadratique. La variété orthorhombique (la tellurite) n'existe qu'à l'état naturel et seule la variété quadratique, la paratellurite ( $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>) peut être synthétisée.

Pour ces deux variétés de l'oxyde, le tellure est au centre d'une bipyramide trigonale (groupement TeO<sub>4/2</sub>) (Fig 9), ces groupements s'associant par mise en commun d'arêtes, dans le cas de la tellurite et de sommets pour celui de la paratellurite [64] (Fig. 10).

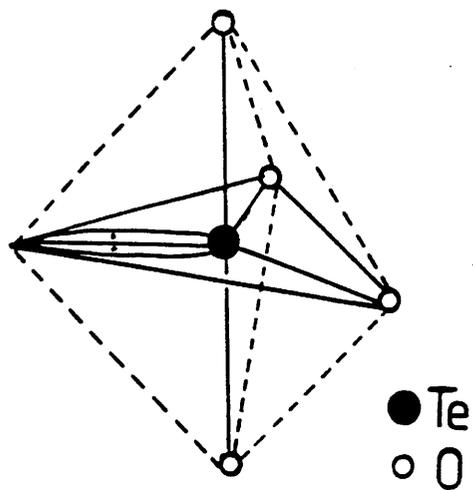
Nous développerons ici uniquement la structure de la paratellurite qui est l'oxyde que nous avons retenu pour notre étude, car il est de synthèse aisée et peut-être obtenu avec une grande pureté.

Dans la paratellurite, les groupements TeO<sub>4/2</sub> présentent dans le plan équatorial de la bipyramide deux liaisons Te-O, dites équatoriales, de longueur 1.903 Å, la troisième direction du plan correspondant au doublet électronique non liant de Te<sup>+IV</sup>. Chacun de ces groupements présente par ailleurs deux autres liaisons dites axiales, plus longues que les deux précédentes (Te-O de 2.082 Å) [12, 65-66]. Chaque atome d'oxygène est commun à deux entités TeO<sub>4/2</sub>. Il correspond à l'une des liaisons équatoriales pour l'un des deux tellures et à l'une des liaisons axiales pour l'autre [66] (Fig. 10).

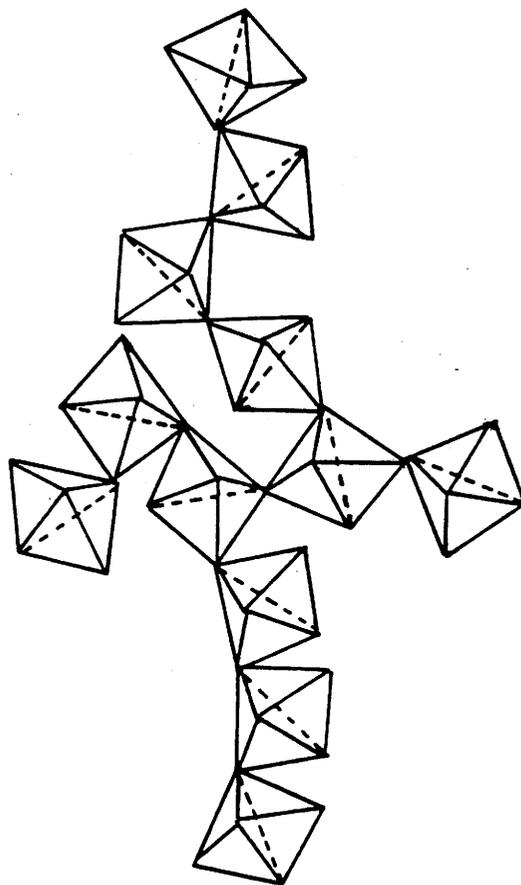
La structure cristalline de la paratellurite peut en fait se déduire de celle du rutile par déformation du site cationique de TiO<sub>2</sub>. Il en résulte un abaissement de symétrie du groupe d'espace qui passe de D<sub>4</sub><sup>14</sup> pour le rutile à D<sub>4</sub><sup>4</sup> pour la paratellurite ainsi qu'un doublement du paramètre c de la maille quadratique [67].

### *1 D I 2 La paratellurite : oxyde vitrificateur.*

Quelques travaux ont mis en évidence l'existence de domaines vitreux entre  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> et différents oxydes (alcalins, alcalino-terreux, ZnO, CdO, PbO ...) [63].



**Fig. 9 :** Groupement  $\text{TeO}_4$  (bipyramide trigonale) dans  $\text{TeO}_2$  [66].



**Figure 10 :** Enchaînement des groupements  $\text{TeO}_4$  dans la paratellurite [66].

Le tableau IV présente dans le cas de Ag<sub>2</sub>O et Tl<sub>2</sub>O les domaines des compositions vitreuses ainsi que quelques caractéristiques des verres obtenus.

| MO <sub>0,5</sub> -TeO <sub>2</sub> | Domaines vitreux<br>(mole % de MO <sub>0,5</sub> ) | Masse spécifique<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Indice de réfraction |
|-------------------------------------|--|--|----------------------|
| Ag                                  | 10   | 5,72                                     | 2,21                 |
|                                     | 15   | 5,78                                     | 2,21                 |
|                                     | 20   | 5,89                                     | 2,22                 |
| Tl                                  | 5  | 5,70                                     | 2,20                 |
|                                     | 18   | 6,09                                     | 2,22                 |
|                                     | 38   | 6,72                                     | 2,27                 |
|                                     | 59   | 7,41                                     | 2,31                 |

**Tableau IV** : Domaines vitreux et caractéristiques des verres obtenus à partir de MO<sub>0,5</sub>-TeO<sub>2</sub> (M = Tl et Ag) [63].

Les verres obtenus présentent un ensemble de propriétés intéressantes : grande élasticité, indices de réfraction élevés dans le visible, coefficients de transmission élevés dans l'infrarouge et fortes constantes diélectriques [63, 68].

En ce qui concerne les propriétés électriques seuls ont été étudiés les verres obtenus à partir des systèmes :

-TeO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O-LiF [69-71]

-TeO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O-LiCl [72-73]

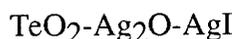
Dans les deux cas, la conductivité ionique est due essentiellement à l'ion Li<sup>+</sup>.

Pour les verres fluorés, les études réalisées par Rojo et al [69, 70] montrent une dispersion des ions Li<sup>+</sup> dans la matrice vitreuse pour les faibles taux en fluor ( $\frac{F}{Te} < 0,5$ ) tandis que pour les taux plus élevés ( $\frac{F}{Te} > 0,5$ ) il y a formation au sein du verre de domaines cristallisés de  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> et de LiF.

En revanche, dans le cas des verres chlorés, l'existence de tels domaines n'a pas été mise en évidence. [72, 73].

## I D II Choix des systèmes étudiés.

Les possibilités qu'offrait  $\text{TeO}_2$  nous ont dans un premier temps conduit à rechercher et étudier des compositions vitreuses issues des fontes du système :

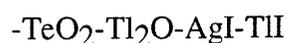
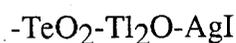


Nous nous proposons de comparer les résultats obtenus dans ce cas à ceux des études antérieures des verres oxyhalogénés d'argent. Le fait que le tellure  $\text{Te}^{\text{IV}}$  présente un doublet électronique non liant pouvait conduire à des résultats différents.

Comme nous l'avons précisé, l'un de nos objectifs était la recherche d'un vaste domaine de compositions vitreuses s'étendant des verres oxygénés  $\text{TeO}_2\text{-Ag}_2\text{O}$  à des verres halogénés. Dans le système envisagé un tel résultat était exclu, toutes les tentatives faites au L.C.S pour obtenir AgI vitreux par hypertrempe ont échoué [74]. On pouvait alors penser qu'à défaut de AgI vitreux, on puisse se rapprocher de cet état par refroidissement d'un liquide riche si possible en iodure d'argent, mais comportant un second halogénure qui faciliterait la vitrification du système.

De nombreux essais de compositions susceptibles de conduire au résultat attendu nous ont amenés à retenir le pseudo-binaire AgI-TII qui présente en effet, un eutectique pour une température particulièrement basse ( $202^\circ\text{C}$ ) comparée à celle de fusion de AgI ( $554^\circ\text{C}$ ) et de TII ( $435^\circ\text{C}$ ). Ces conditions, on le sait, sont favorables à la formation vitreuse [44, 45]. Par ailleurs, la composition de cet eutectique est riche en AgI ( $\text{AgI}_{0,75}\text{TII}_{0,25}$ ) [75].

Dans la mesure où le système AgI-TII était susceptible de nous permettre d'obtenir des verres halogénés, il devenait intéressant de remplacer AgI dans les verres  $\text{TeO}_2\text{-Ag}_2\text{O-AgI}$  par le mélange AgI-TII de façon à obtenir le vaste domaine vitreux que nous recherchions. La complexité du système quaternaire  $\text{TeO}_2\text{-Ag}_2\text{O-AgI-TII}$  nous a conduit à étudier successivement les verres issus des systèmes :



Dans le souci d'étendre à d'autres matrices vitreuses, l'intérêt de l'eutectique AgI-TlI, nous nous sommes intéressés aux compositions vitreuses du système  $P_2O_5$ - $Tl_2O$ -AgI-TlI.

## I E Références

- [1] R. C. Hanson, T. A. Fjeldly et H. D. Hochheimer, *Phys. Stat. Sol.*, **B70**, 567 (1975).
- [2] C. Tubandt et E. Lorenz, *Z. Phys. Chem.*, **87**, 513 (1914).
- [3] S. Geller, *Science*, **157**, 310 (1967).
- [4] S. Geller, *Phys. Rev.*, **B14**, 4345 (1976).
- [5] K. K. Brawll et J. S. Kasper, *J. Solid State Chem.*, **15**, 54 (1975).
- [6] B. Reuter et K. Bardel, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **54**, 15 (1975).
- [7] G. W. Mellors et D. V. Luzos, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 846 (1971).
- [8] P. Rahlfs, *Z. Phys. Chem.*, **B31**, 157 (1936).
- [9] K. Funke, *Prog. Solid State Chem.*, **11**, 345 (1976).
- [10] G. Chiodelli, G. Campani-Vigano, G. Flor, A. Magistris et M. Villa, *Solid State Ionics*, **8**, 311 (1983).
- [11] J.P. Malugani, G. Robert et R. Mercier, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 715 (1980).
- [12] N. Mochida, *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunski*, **97**, 1435 (1989).
- [13] T. Minami, *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 293 (1985).
- [14] T. Minami, K. Imazawa et M. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, **42**, 469 (1980).
- [15] T. Minami, H. Nambu et M. Tanaka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 467 (1977).
- [16] T. Minami, K. Imazawa et M. Tanaka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 627 (1980).
- [17] A. Rajalakshmi, T. Yamaguchi Seshasayee, M. Nomura et H. Ohtaki, *J. Non-Cryst. Solids*, **113**, 260 (1989).
- [18] S. W. Martin et A. Shiraldi, *J. Phys. Chem.*, **89**, 2071 (1985).
- [19] K. Hariharan et M. Durgarani, *Solid State Ionics*, **28-30**, 799 (1988).

- [20] D. Kunze "*Fast ion transport*", Van Gool ed North Holland, Amsterdam 1973.
- [21] T. Minami et M. Tanaka, *Rev. Chim. Minér.*, **16**, 283 (1979).
- [22] A. Schiraldi, G. Chiodelli et A. Magistris, *J. Appl. Electrochem.*, **6**, 251 (1976).
- [23] A. Fontana, F. Rocca et A. Tomassi, *Solid State Ionics*, **28-30**, 722 (1988).
- [24] R. Mercier, M. Tachez, J. P. Malugani et C. Rousselot, *Mater. Chem. Phys.*, **23**, 13 (1989).
- [25] C. Rousselot, M. Tachez, J. P. Malugani et R. Mercier, *Solid State Ionics*, **44**, 151 (1991).
- [26] C. Liu, H. G. K. Sundar et C. A. Angell, *Solid State Ionics*, **18-19**, 442 (1986).
- [27] C. Liu, H. G. K. Sundar et C. A. Angell, *Mater. Res. Bull.*, **20**, 525 (1985).
- [28] Y. Kawamoto et M. Mishida, *J. Non-Cryst. Solids*, **20**, 393 (1976).
- [29] E. Robinel, B. Carette et M. Ribes, *J. Non-Cryst. Solids*, **57**, 58 (1983).
- [30] J. P. Malugani, G. Robert et R. Mercier, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 715 (1980).
- [31] J. P. Malugani, A. Schiraldi, A. Wasmiewski et G. Robert, *C.R. Acad. Sci.*, **289C**, 69 (1979).
- [32] J. M. Réau, B. Tanguy, J. J. Videau, J. Portier et P. Hagenmuller, *Solid State Ionics*, **28-30**, 792 (1988).
- [33] O. C. Anderson et D. A. Stuart, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 573 (1954).
- [34] S. W. Martin et C. A. Angell, *Solid State Ionics*, **23**, 185 (1986).
- [35] A. Pradel, *Thèse*, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier (1988).
- [36] D. K. Mac Elfresh et D. G. Howitt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 237 (1986).
- [37] M. J. Ryan et S. I. Smedley, *J. Non-Cryst. Solids*, **65**, 29 (1984).
- [38] J. L. Souquet et D. Coppo, *J. Phys.*, **2**, 75 (1992).
- [39] D. Ravaine et J. L. Souquet, *Phys. Chem. Glass.*, **18**, 211 (1977).
- [40] J. O. Isard, M. Jagler et K. K. Mallick, *J. Phys.*, **43**, 387 (1982).
- [41] M. D. Ingram, *Mater. Chem. Phys.*, **23**, 51 (1989).
- [42] M. D. Ingram, *Phil. Mag.* **60**, 729 (1989).

- [43] C. C. Hunter et M. D. Ingram, *Solid State Ionics*, **14**, 31 (1984).
- [44] C. H. L. Goodmann, *Phys. Chem. Glass.*, **26**, 1 (1985).
- [45] W. H. Zachariasen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 3841 (1932).
- [46] O. E. Warren, *J. Appl. Phys.*, **8**, 645 (1942).
- [47] J. Kawamura et M. Shimoji, *J. Non-Cryst. Solids*, **88**, 281 (1986).
- [48] M. D. Ingram, *Phys. Chem. Glass.*, **28**, 215 (1987).
- [49] C. A. Angell, *Relaxations in Complex Systems*, 203 (1985).
- [50] E. Robinel, *Thèse*, Institut National polytechnique Grenoble, (1981).
- [51] M. Tatsumisago, Y. Shinkuma et T. Minami, *Nature*, **354**, 217 (1991).
- [52] J. Liu, J. Portier, B. Tanguy, J. J. Videau et C. A. Angell, *Solid State Ionics*, **34**, 87 (1989).
- [53] C. Rousselot, R. Mercier, J. P. Malugani, M. Tachez et P. Chieux, *J. Phys.*, **2**, 219 (1992).
- [54] F. Grosclaude, J. P. Malugani, C. Rousselot, R. Mercier et M. Tachez, *J. Phys.*, **2**, 215 (1992).
- [55] C. Rousselot, M. Tachez, J. P. Malugani, R. Mercier et P. Chieux, *J. Phys.*, **2**, 211 (1992).
- [56] S. W. Martin, *Solid State Ionics*, **51**, 19 (1992).
- [57] G. Dalba, P. Fornassi et F. Rocca, *J. Non-Cryst. Solids*, **123**, 310 (1990).
- [58] R. Jajalshmi et M. Seshasayee, *J. Phys. Soc. Japan*, **59**, 1252 (1990).
- [59] A. Fontana, F. Rocca et A. Tomassi, *J. Non-Cryst. Solids*, **123**, 230 (1990).
- [60] S. W. Martin, H. J. Bishoff, M. Mali, J. Roos et D. Brinkmann, *Solid State Ionics*, **18-19**, 421 (1986).
- [61] M. Villa, G. Chiodelli, A. Magistis et G. Licheri, *J. Chem. Phys.*, **85**, 2392 (1986).
- [62] S. H. Chung, K. R. Jeffrey, J. R. Steven et L. Borjesson, *Phys. Rev.*, **14**, 6154 (1990).
- [63] N. Mochida, K. Takahashi, K. Nakata et S. Shibusawa, *Yogyo-Kyokai-Sh.*, **86**, 70 (1978).
- [64] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press Oxford, 582 (1975).

- [65] Y. Huwang, *Mater. Sci. For.*, **32-33**, 161 (1988).
- [66] H. Burger, *Polyhedron*, **5**, 771 (1986).
- [67] M. Durand, *Thèse*, Université de Rennes, 1975.
- [68] C. Prébendé, J. F. Cottrant, B. Dubois, J. J. Videau et J. Portier, *Rev. Chim. Minér.*, **23**, 231 (1986).
- [69] M. J. Rojo, J. Sanz, J. M. Réau et B. Tanguy, *J. Non-Cryst. Solids*, **116**, 167 (1990).
- [70] M. J. Rojo, P. Herrero, J. Sanz, B. Tanguy, J. Portier et J. M. Réau, *J. Non-Cryst. Solids*, **146**, 50 (1992).
- [71] K. Tanaka, T. Yoko, H. Yamada et K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids*, **103**, 250 (1988).
- [72] S. Rossignol, J. M. Réau et B. Tanguy, M. J. Rojo, P. Herrero et J. Sanz, (*en préparation*).
- [73] T. Yoko, K. Kamiya, H. Yamada et K. Tanaka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 167 (1988).
- [74] B. Tanguy et J. Portier, *communication personnelle*.
- [75] L. G. Berg et I. N. Lepeshkov, *Fiz. Khim. Anal.*, **15**, 148 (1947).

## **Chapitre II**

### **Méthodes expérimentales utilisées**

## II I Préparation des matériaux

### III I Produits de départ

Les produits de départ étaient l'iodure d'argent et de thallium, l'oxyde  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>, les tellurites Ag<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>, Tl<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>, le métaphosphate TIPO<sub>3</sub> et le pyrophosphate Tl<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

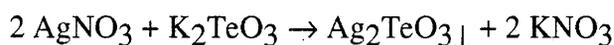
L'instabilité thermique de Ag<sub>2</sub>O ainsi que le caractère réducteur vis-à-vis de l'oxygène de Tl<sub>2</sub>O nous a conduit à ne pas utiliser ces deux oxydes pour réaliser les mélanges de départ mais les tellurites d'argent et de thallium ainsi que les phosphates de thallium.

L'iodure d'argent et l'iodure de thallium ainsi que  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> étaient des produits commerciaux (Aldrich) de pureté supérieure à 99 %.

Les tellurites et les phosphates ont été préparés au laboratoire.

#### *-Préparation du tellurite d'argent Ag<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> :*

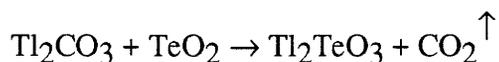
C'est la seule phase mise en évidence entre Ag<sub>2</sub>O et TeO<sub>2</sub> [1]. Nous l'avons préparée par précipitation à partir du mélange d'une solution aqueuse de tellurite de potassium K<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> avec celle de nitrate d'argent AgNO<sub>3</sub> :



Le précipité obtenu, après avoir été soigneusement lavé, était séché sous vide à 250°C, pendant 24 h.

#### *-Préparation du tellurite de thallium Tl<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> :*

Il était obtenu par voie sèche selon le schéma réactionnel :

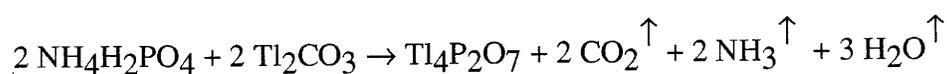
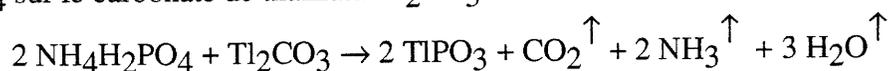


Le mélange en proportions stoechiométriques était chauffé sous courant d'azote pour éviter l'oxydation du Tl<sup>+</sup> en Tl<sup>3+</sup>. La température était élevée lentement par paliers successifs de 12h jusqu'à la température de 450°C, maintenue durant 5 heures. Ce processus permettait d'éviter un départ brutal de CO<sub>2</sub> surtout au moment de la fusion de Tl<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 273 °C. Le

carbonate de thallium utilisé était un produit commercial (Aldrich) de pureté supérieure à 99%.

*-Préparation du métaphosphate de thallium  $TlPO_3$  et du pyrophosphate de thallium  $Tl_4P_2O_7$  :*

Ces phases ont été obtenues par action du dihydrogénophosphate d'ammonium  $NH_4H_2PO_4$  sur le carbonate de thallium  $Tl_2CO_3$  selon les réactions suivantes :



Ces réactions étaient également effectuées sous courant d'argon ; la montée en température se faisant de façon analogue à celle décrite pour la préparation de  $Tl_2TeO_3$ . La température maximale de traitement était  $450^\circ C$  pour  $TlPO_3$  et  $550^\circ C$  pour  $Tl_4P_2O_7$ , maintenue toujours pendant 5 heures.

L'analyse par diffraction des rayons X nous permettait de contrôler les phases obtenues. Dans le cas des réactions effectuées par voie sèche, la variation de la masse au cours de ces réactions permettait le contrôle de la composition de la phase résiduelle.

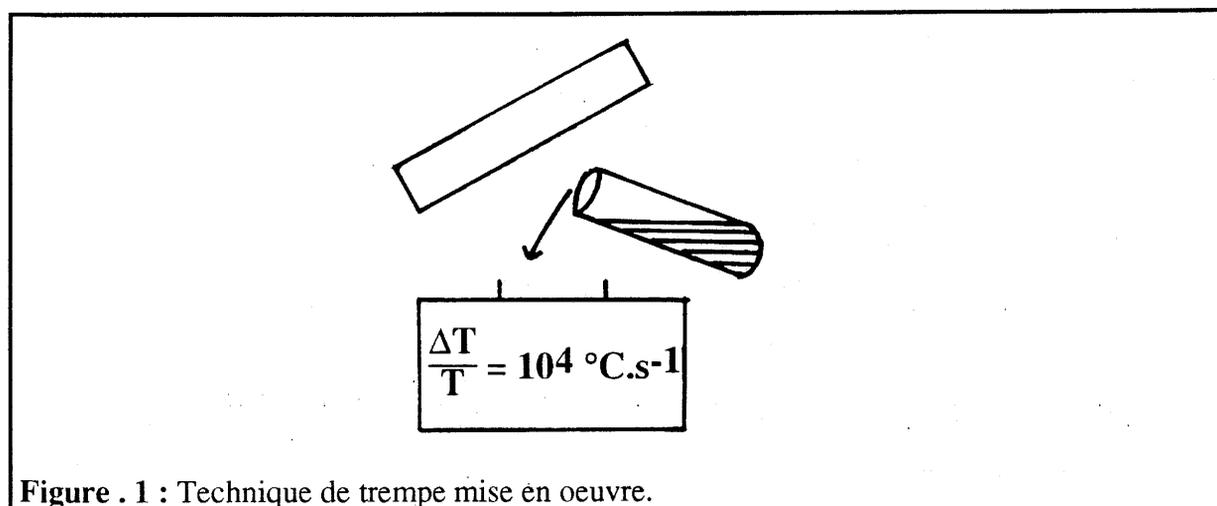
### *III 2 Préparation des verres*

Pour les différents systèmes étudiés, les produits de départ, préalablement mélangés en proportions déterminées, par broyage en mortier d'agate, étaient introduits dans des tubes de silice ouverts. Ces tubes placés dans un four à moufle étaient chauffés progressivement jusqu'à fusion des mélanges. La température était alors maintenue pendant une durée variant de 5 à 15 heures afin d'obtenir un affinage correct des fontes. Pour un même système, la température retenue, toujours la même quelle que soit la composition, était supérieure de  $100^\circ C$  à la température de fusion la plus élevée du système.

Systématiquement, pour les différentes compositions étudiées, une invariance de masse a été mise en évidence entre le début et la fin du traitement thermique.

Les verres étaient obtenus après trempe des fontes par leur écrasement entre deux blocs de laiton maintenus à température ambiante. L'introduction éventuelle entre les deux blocs d'anneaux de laiton de différentes hauteurs permettait de moduler l'épaisseur des échantillons obtenus ( $0,1 < e < 1,5$  mm) (Fig. 1). La vitesse de refroidissement variait donc sensiblement en fonction de l'épaisseur retenue. Nous l'estimons de l'ordre de  $10^4$  °C/s, vitesse annoncée par différents auteurs pour la technique du marteau et de l'enclume [2].

Les échantillons vitreux obtenus se présentent sous forme de pastilles de diamètre ( $\phi = 15$  mm) et d'épaisseur variable entre 0,1 à 1,5 mm.



## II II Caractérisations des matériaux

### II II 1 Analyse par diffraction X sur poudre

Les différents échantillons cristallins ou vitreux obtenus étaient systématiquement analysés par diffraction des rayons X ( $\text{CuK}\alpha$ ) sur poudre à l'aide d'un spectrogoniomètre Philips à monochromateur arrière graphite.

## *II II 2 Analyse thermique et détermination des masses spécifiques*

### II II 2 a Analyse thermique

Les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), de cristallisation ( $T_c$ ) et de fusion ( $T_f$ ) ont été déterminées par calorimétrie différentielle au moyen d'un appareil de type Sétaram DSC92. Les échantillons, sous forme de poudre, placés dans des creusets sertis en acier inoxydable étaient chauffés sous argon. La gamme de température utilisée était comprise entre l'ambiante et 550 °C. Cette température limite, imposée par l'appareillage, était toujours supérieure aux valeurs de  $T_g$  et  $T_c$  des échantillons étudiés, en revanche elle ne nous a pas permis la détermination de toutes les températures de fusion.

Après différents essais, la vitesse de chauffe de 5°C/min a été retenue. Elle permettait une bonne détection, sur les thermogrammes, des phénomènes endothermiques ( $T_g$  et  $T_f$ ) et exothermiques ( $T_c$ ).

### II II 2 b Les masses spécifiques

Le fait de disposer de blocs de verres exempts d'inclusions gazeuses permettait d'en déterminer les volumes à partir de la mesure de la poussée hydrostatique qu'ils subissaient par immersion dans de l'orthophtalate de diéthyle. La connaissance de leur masse conduisait à la détermination des masses spécifiques.

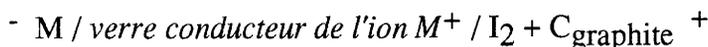
## *II II 3 Mesures électriques*

### II II 3 a Nombre de transport

Le nombre de transport  $t$  d'un ion  $M^+$  correspond à la valeur du rapport  $\frac{E^{\circ}_{exp.}}{E^{\circ}_{th.}}$ , où  $E^{\circ}_{exp.}$  et  $E^{\circ}_{th.}$  sont respectivement la force électromotrice expérimentale et théorique d'une cellule électrochimique qui dans le cas de la formation de l'iodure



peut être schématisée :



Dans le cas où  $M^+$  est l'ion  $Ag^+$  et  $Tl^+$ , les valeurs théoriques ( $E^{\circ}_{th}$ ) sont respectivement 0,687 et 0,869 V.

Les forces électromotrices étaient mesurées à l'aide d'un multimètre de type Keithley présentant une impédance de sortie de  $10^{14} \Omega$ .

### II II 3 b Spectroscopie d'impédance complexe

La méthode retenue est celle des impédances complexes (cf. Annexe A), mise en oeuvre à l'aide d'un analyseur en fréquences, à réponse automatique, de type Solartron 1260.

Les blocs de verre de forme cylindrique étaient préalablement recuits à une température inférieure de  $20^{\circ}C$  à celle de leur température de transition vitreuse. Puis un dépôt d'or était effectué sur chacune des faces des échantillons de façon à disposer d'électrodes bloquantes.

La gamme de fréquence variait de  $10^{-2}$  Hz à  $10^6$  Hz. Les mesures étaient réalisées pour différentes températures comprises soit entre  $20^{\circ}C$  et une température inférieure de  $20^{\circ}C$  à la valeur de  $T_g$  de l'échantillon vitreux, soit, dans certains cas, entre  $-150^{\circ}C < T < 20^{\circ}C$ . La reproductibilité des valeurs obtenues pour un échantillon était vérifiée au cours de plusieurs cycles de température.

## *II II 4 Spectroscopies d'Absorption Infrarouge et de Diffusion Raman*

### II II 4 a Absorption Infrarouge

L'obtention des spectres d'absorption IR dans une large gamme de fréquences allant de  $4000$  à  $50 \text{ cm}^{-1}$  nous a conduit à utiliser deux types d'appareillages :

- un spectrophotomètre dispersif Perkin-Elmer 983 à double faisceau qui permettait l'exploration de  $4000$  à  $250 \text{ cm}^{-1}$ . Les échantillons sous forme de poudre, en suspension dans du nujol, étaient placés entre les faces de deux disques d'iodure de césium.

- un interféromètre Nicolet 20F alimenté par un laser qui permettait l'accès aux basses fréquences de 650 à 50  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons sous forme de poudre étaient alors mélangés à du polyéthylène (10% en poids), l'ensemble étant pastillé par pressage sous 200  $\text{kg/cm}^2$ . Après ce traitement, une analyse par diffraction des rayons X permettait de s'assurer de la non cristallisation des échantillons sous cette pression.

Le traitement informatique du spectre permettait dans chaque cas de soustraire la participation du nujol et du polyéthylène afin d'obtenir les spectres en transmission des échantillons étudiés.

#### II II 4 b Diffusion Raman

Cette étude a été réalisée en collaboration avec le Laboratoire des Eléments de Transition dans les Solides (UPR 210), de Meudon.

Les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide d'une fenêtre spectrale de 8  $\text{cm}^{-1}$  d'un triple monochromateur (Jobin Yvon ISA modèle T800). La source employée était un laser à argon modèle 164 de Spectra-Physics. La raie excitatrice sélectionnée correspondait à la longueur d'onde 514.5 nm.

Les échantillons vitreux étaient polis suivant deux faces perpendiculaires et étudiés avec une géométrie classique de 90° entre la lumière incidente et la lumière diffusée.

La diffusion Raman a été analysée sous polarisation verticale (VV) et sous polarisation horizontale (VH).

Les spectres présentés ont été corrigés de l'effet thermique de population à partir de la formule :  $I_R = I_0 \omega [n(\omega) + 1]^{-1}$  où  $I_R$  et  $I_0$  sont les intensités de diffusion Raman réduites et observées correspondant au nombre d'onde  $\omega$  et  $n(\omega)$  le coefficient de population de Bose ( $= [\exp \frac{\hbar\omega}{kT} - 1]^{-1}$ ) [3].

#### *II II 5 Résonance magnétique nucléaire*

L'étude a porté sur l'ion  $^{109}\text{Ag}$  et a été réalisée en collaboration avec l'Institut de Ciencia de Materiales de Madrid.

L'appareil utilisé est un spectromètre BRUCKER MSL 400 équipé d'un aimant supraconducteur délivrant un champ  $B_0$  de 9,4 T. L'étude à température ambiante, par RMN pulsée de basse résolution a été entreprise avec une fréquence de résonance  $\nu_0 = 18,0608$  MHz. L'ion  $^{109}\text{Ag}$  de spin 1/2 présente dans ces conditions une abondance de 48,18% .

Pour tous les échantillons un pulse de  $\pi/2$  avec une durée de 20s a été utilisé. Afin d'améliorer le rapport signal - bruit, le nombre d'acquisitions était de 200 (cf. Annexe B).

Le spectre de  $\text{AgNO}_3$  en solution aqueuse (concentration 9.1 M) servant de référence présente un déplacement chimique ( $\delta$ ) de -47 ppm.

## II III Références

- [1] R. Masse, J. C. Guitel et I. Torjman, *Mat. Res. Bull.*, **15**, 431 (1980).
- [2] J. P. Malugani, G. Robert et R. Mercier, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 715 (1980).
- [3] R. Shuker et R. W. Gammon, *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 222 (1970).

### **Chapitre III**

**Les verres obtenus à partir des systèmes :**

**TeO<sub>2</sub>-AgO<sub>0,5</sub>-AgI**

**et**

**TeO<sub>2</sub>-TlO<sub>0,5</sub>-AgI**

Comme l'ont fait les auteurs antérieurs [1], la composition chimique des échantillons sera formulée :

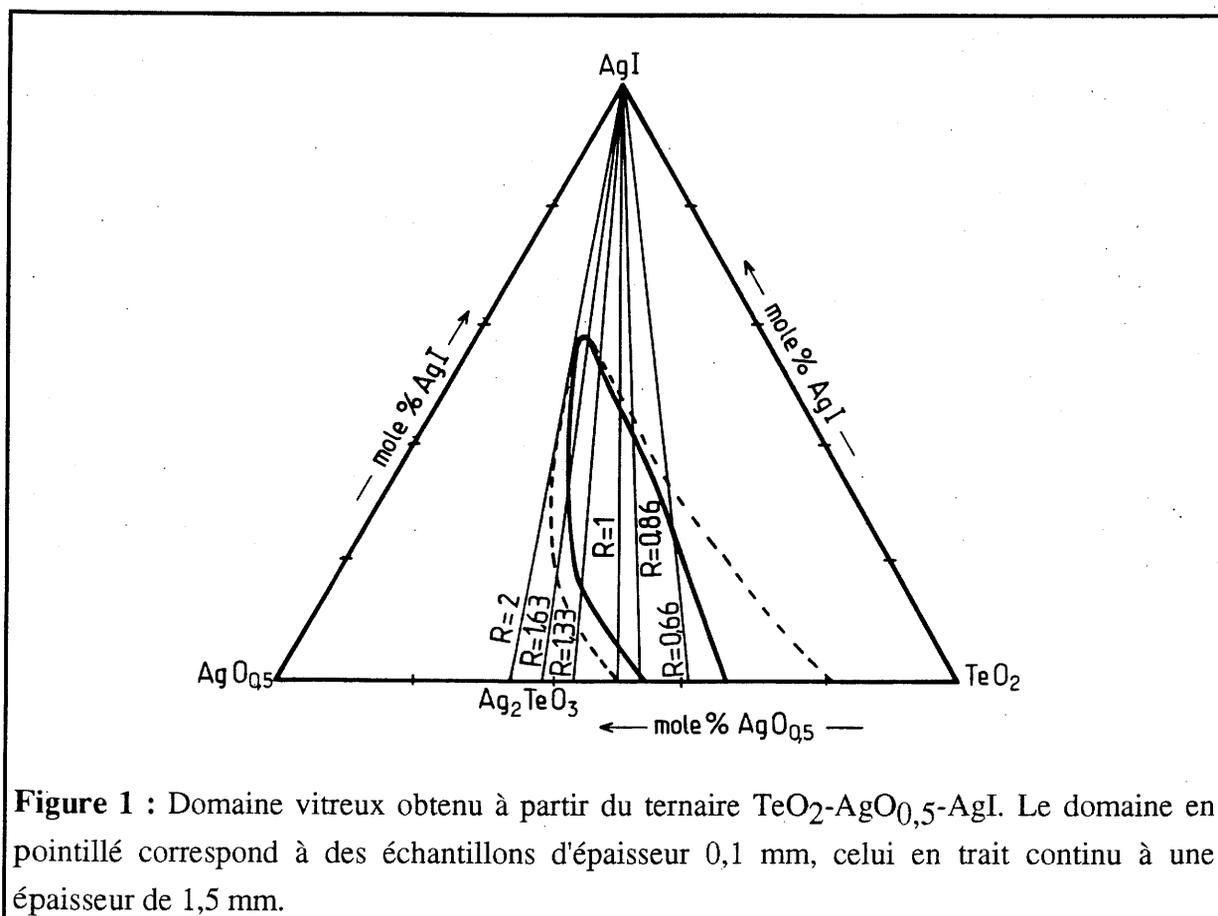


R représente le rapport  $\frac{\text{MO}_{0,5}}{\text{TeO}_2}$  et x le taux d'iodure d'argent.

### III A Les verres issus du système $\text{TeO}_2\text{-AgO}_{0,5}\text{-AgI}$

#### III A I Le domaine vitreux

Le domaine vitreux est représenté à la figure 1. Il a été déterminé à partir de mélanges en proportions déterminées de  $\text{Ag}_2\text{TeO}_3$ ,  $\text{TeO}_2$  et  $\text{AgI}$ , portés à fusion à 800 °C, durant 15h.



Au moment de la trempe, selon l'écart maintenu entre les blocs de laiton, on obtient un domaine vitreux plus ou moins étendu, les vitesses de refroidissement étant en effet sensiblement différentes.

On note que le domaine vitreux obtenu s'étend préférentiellement vers AgI et que les compositions les plus riches en iodure sont le moins sensibles à une variation de la vitesse de trempe.

L'existence de verres entre  $\text{AgO}_{0,5}\text{-TeO}_2$  a été précédemment signalée par Mochida et al sans que soient précisées ni la pureté des produits utilisés ni la technique de refroidissement mise en oeuvre.[2]. Leur domaine vitreux ( $0,11 < R < 0,25$ ) diffère de celui que nous avons obtenu.

Les verres obtenus sont stables vis à vis de l'air humide et de la lumière. Leur couleur évolue du jaune clair à l'orange lorsque le rapport  $R \left( \frac{\text{AgO}_{0,5}}{\text{TeO}_2} \right)$  augmente ; elle est par contre peu sensible à la variation du taux d'iodure.

Les échantillons vitreux correspondant à la plus grande vitesse de trempe ont une épaisseur de 0,1 mm. Ils n'ont pas été étudiés par la suite en raison de leur trop grande fragilité.

Seuls les échantillons d'épaisseur 1,5 mm et possédant des valeurs de R conduisant à des variations suffisamment significatives de x seront retenus.

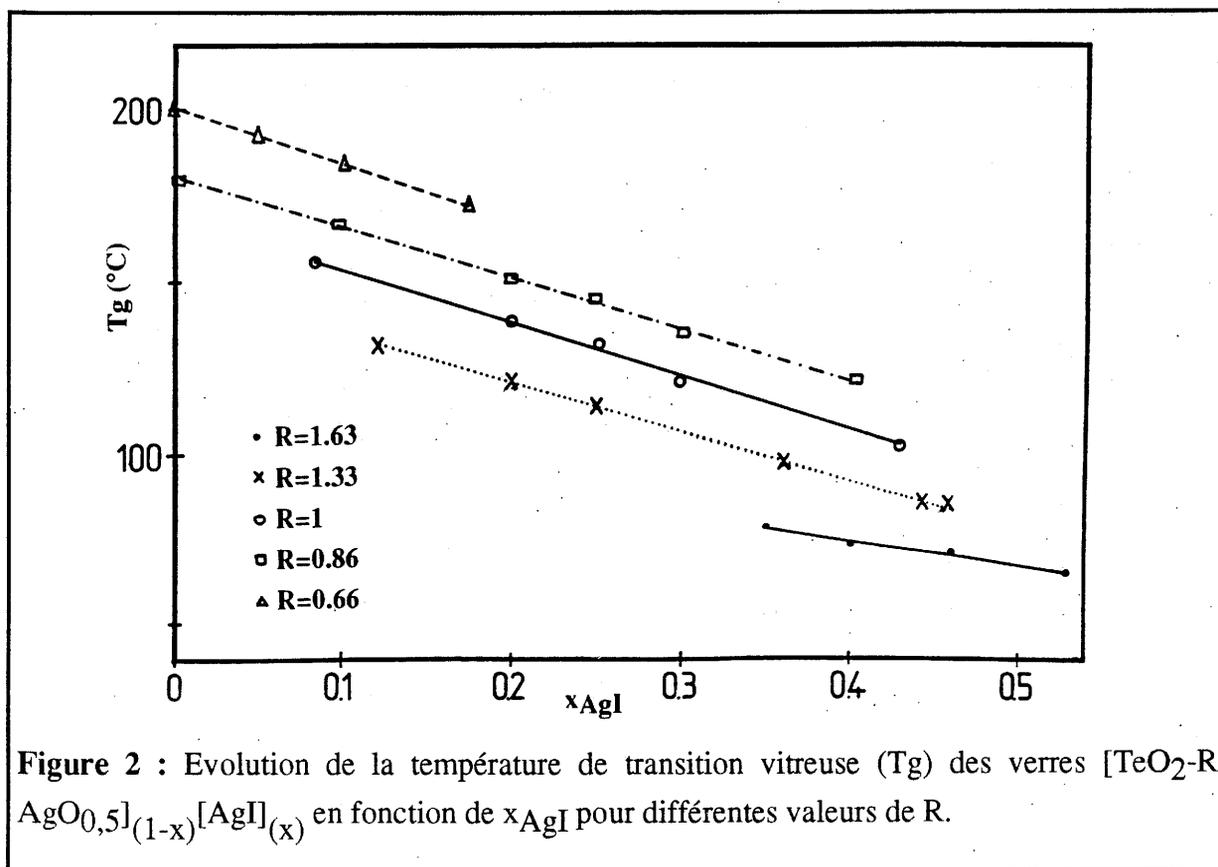
En fonction des paramètres R et x, nous avons étudié l'évolution des propriétés thermiques ( $T_g$ ,  $T_c$  et  $T_f$ ), de la masse spécifique, des propriétés électriques ainsi que de la structure vitreuse (IR, Raman et RMN).

## III A II Propriétés thermiques, masses spécifiques et volumes molaires

### III A II.1 Propriétés thermiques

La figure 2 représente pour quelques valeurs de R l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction de  $x_{\text{AgI}}$ . Pour un taux d'AgI fixé,  $T_g$  diminue lorsque R augmente. On note également, que quelle que soit la valeur de R,  $T_g$  diminue lorsque le taux d'iodure augmente. Pour chacune des droites observées, l'extrapolation des valeurs de  $T_g$  à  $x_{\text{AgI}} = 1$  conduit à des valeurs proches de 0 °C.

De telles variations ont également été observées pour les verres oxyiodés de l'argent étudiés par les auteurs antérieurs [3].



Le tableau I présente les valeurs des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), de cristallisation ( $T_c$ ) et de fusion ( $T_f$ ) pour quelques verres issus du système ternaire  $\text{TeO}_2\text{-AgO}_{0,5}\text{-AgI}$ .

| $R = \frac{\text{AgO}_{0,5}}{\text{TeO}_2}$ | $x_{\text{AgI}}$ | $T_g$ (°C) | $T_c$ (°C) | $T_f$ (°C) |
|---|------------------|------------|------------|------------|
| 1,33  | 0,20             | 115        | 136        | 238        |
| 1   | 0                | 167        | 211        | 246        |
|   | 0,04             | 163        | 220        | 263        |
|   | 0,20             | 159        | 230        | 261        |
| 0,86  | 0,05             | 164        | 209        | 308        |
|   | 0,30             | 138        | 193        | 272        |
|   | 0,40             | 112        | 183        | 248        |
| 0,66  | 0                | 200        | 253        | 285        |

**Tableau I :** Températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), de cristallisation ( $T_c$ ) et de fusion ( $T_f$ ) des verres  $[\text{TeO}_2\text{-R AgO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_x$  pour différentes valeurs de R et de  $x_{\text{AgI}}$ .

### III A II 2 Masses spécifiques et volumes molaires

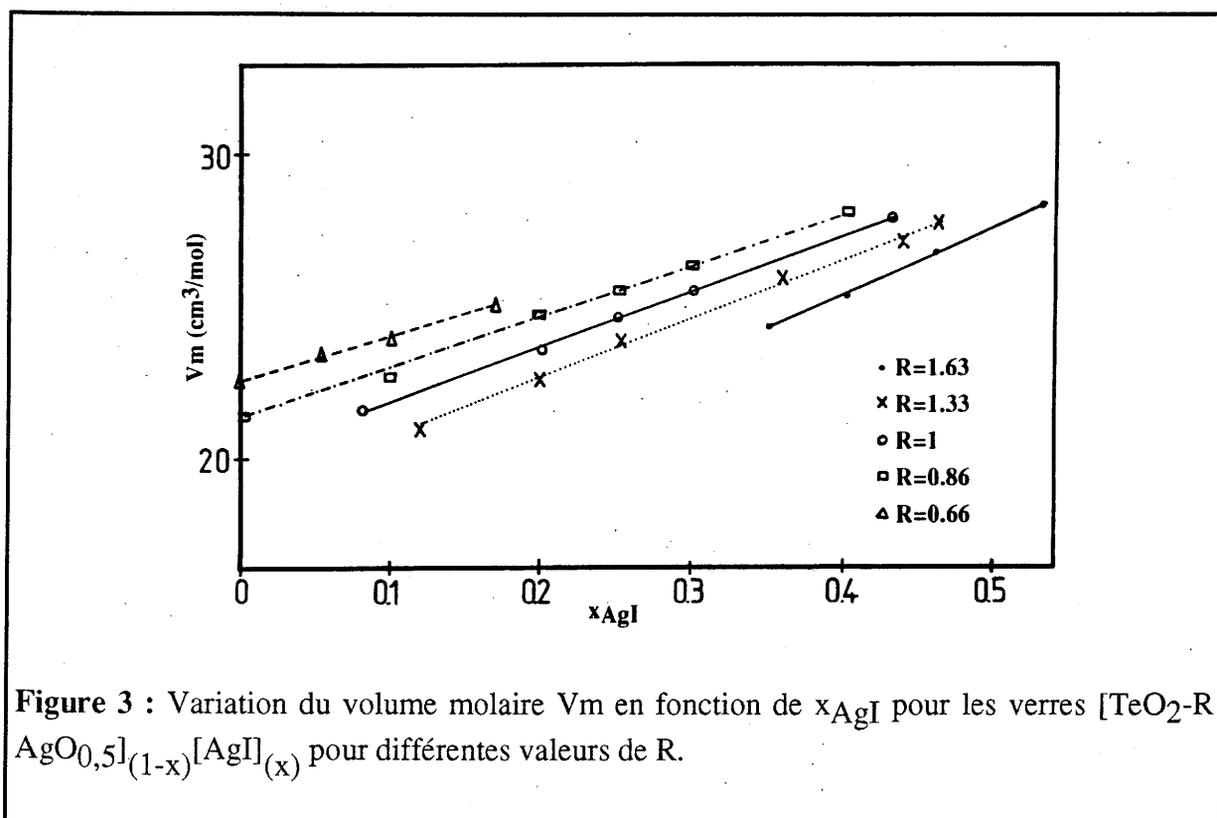
Pour différentes valeurs de R, nous avons systématiquement mesuré l'évolution de la masse spécifique des verres en fonction du taux d'iodure. Le tableau II présente quelques unes des valeurs obtenues.

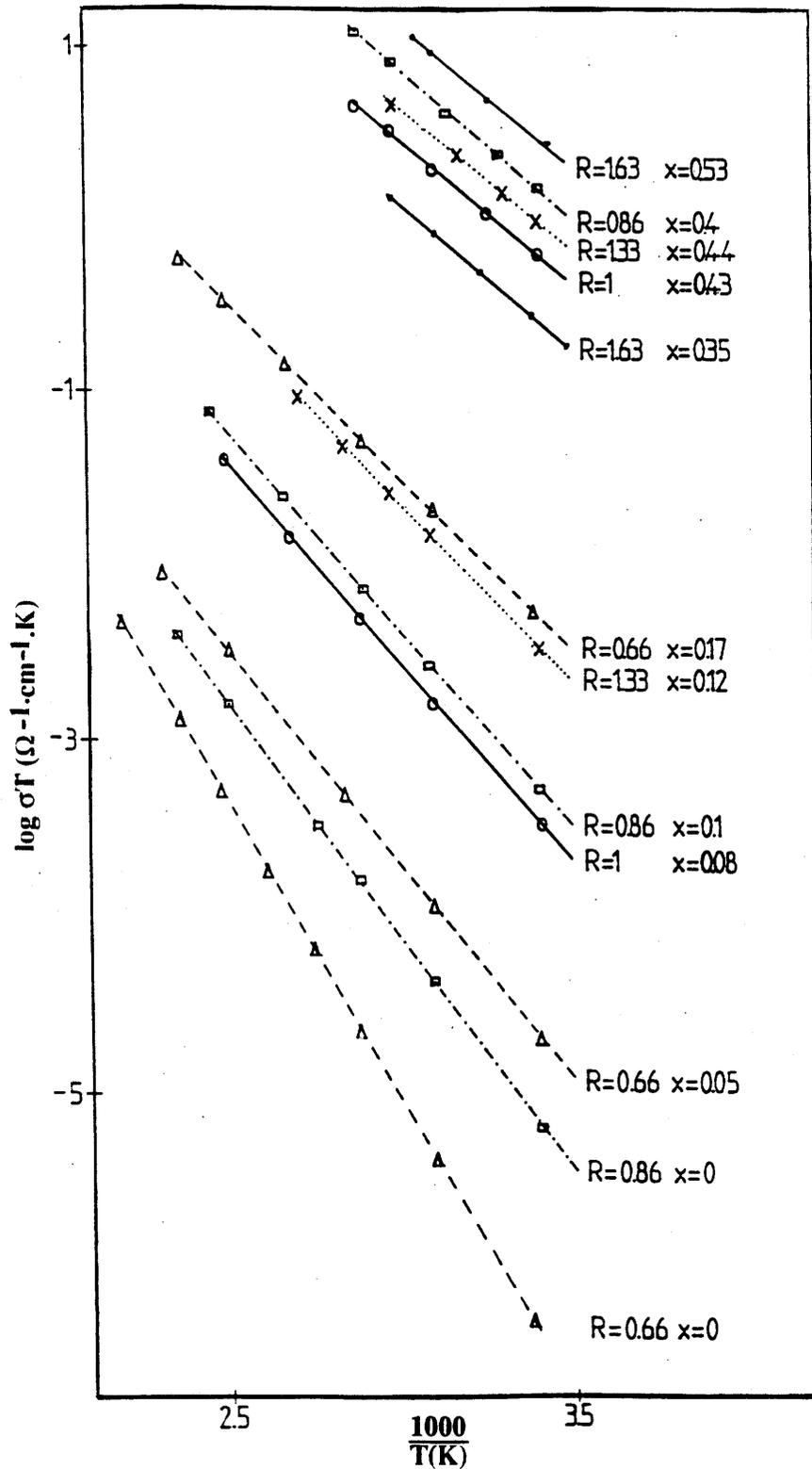
A partir des masses spécifiques mesurées, nous avons calculé la variation du volume molaire en fonction de  $x_{\text{AgI}}$  pour R fixé. La figure 3 représente les résultats obtenus. Il est intéressant de noter que, pour chaque cas, le volume molaire augmente linéairement avec le taux en AgI présent et que les droites obtenues convergent vers un même point pour  $x = 1$  correspondant à un volume molaire de  $40 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Cette valeur est proche de celles des volumes molaires de  $\beta\text{-AgI}$  et  $\alpha\text{-AgI}$  respectivement de  $41,3$  et  $39,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  [4].

Un tel résultat a été observé pour les verres issus des systèmes  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O-AgI}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Ag}_2\text{O-AgI}$  ... [4].

| $R = \frac{\text{AgO}_{0,5}}{\text{TeO}_2}$ | $x_{\text{AgI}}$ | $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) | $\sigma$ 25°C<br>( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) <sup>-1</sup> | $\Delta E$ (eV) | $\sigma_0$<br>( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) <sup>-1</sup> ·K |
|---|------------------|-----------------------------|---|-----------------|---|
| 1,63  | 0,35             | 6,88                        | $1,04 \cdot 10^{-3}$  | 0,36            | $3,80 \cdot 10^5$   |
|   | 0,40             | 6,80                        | $2,33 \cdot 10^{-3}$  | 0,34            | $3,80 \cdot 10^5$   |
|   | 0,53             | 6,58                        | $1,25 \cdot 10^{-2}$  | 0,29            | $3,71 \cdot 10^5$   |
| 1,33  | 0,12             | 6,85                        | $1,41 \cdot 10^{-5}$  | 0,45            | $1,81 \cdot 10^5$   |
|   | 0,25             | 6,63                        | $2,34 \cdot 10^{-4}$  | 0,38            | $2,34 \cdot 10^5$   |
|   | 0,46             | 6,46                        | $4,78 \cdot 10^{-3}$  | 0,33            | $4,78 \cdot 10^5$   |
| 1   | 0,08             | 6,67                        | $1,41 \cdot 10^{-6}$  | 0,48            | $5,49 \cdot 10^4$   |
|   | 0,25             | 6,55                        | $1,95 \cdot 10^{-4}$  | 0,37            | $1,12 \cdot 10^5$   |
|   | 0,43             | 6,35                        | $3,16 \cdot 10^{-3}$  | 0,34            | $5,02 \cdot 10^5$   |
| 0,86  | 0                | 6,41                        | $2,69 \cdot 10^{-8}$  | 0,55            | $5,88 \cdot 10^4$   |
|   | 0,25             | 6,40                        | $3,16 \cdot 10^{-4}$  | 0,35            | $6,91 \cdot 10^4$   |
|   | 0,40             | 6,34                        | $5,62 \cdot 10^{-3}$  | 0,34            | $2,08 \cdot 10^5$   |
| 0,66  | 0                | 6,31                        | $2,04 \cdot 10^{-9}$  | 0,67            | $1,25 \cdot 10^5$   |
|   | 0,17             | 6,29                        | $1,99 \cdot 10^{-5}$  | 0,42            | $5,62 \cdot 10^4$   |

**Tableau II :** Masses spécifiques et paramètres de conductivité de quelques verres [TeO<sub>2</sub>-R AgO<sub>0,5</sub>]<sub>(1-x)</sub>[AgI]<sub>(x)</sub> correspondant à différentes valeurs de R et de x<sub>AgI</sub>.





**Figure 4 :** Variation de la conductivité en fonction de la température réciproque pour les verres  $[\text{TeO}_2\text{-R AgO}_{0,5}]_{(1-x)} [\text{AgI}]_{(x)}$ .

### III A III Propriétés électriques

#### III A III 1 Nombre de transport

Le tableau III rassemble les valeurs du nombre de transport  $t = \frac{E_{\text{exp}}}{E_{\text{th}}}$  calculées pour différentes compositions vitreuses. Les valeurs, toutes proches de l'unité, montrent que la conductivité est essentiellement due aux ions  $\text{Ag}^+$ .

| $R = \frac{\text{AgO}_{0,5}}{\text{TeO}_2}$ | $x_{\text{AgI}}$ | $E^{\circ}_{\text{exp.}}$ | $E^{\circ}_{\text{th.}}$ | $t = \frac{E^{\circ}_{\text{exp}}}{E^{\circ}_{\text{th}}}$ |
|---|------------------|---------------------------|--------------------------|--|
| 1,63  | 0,35             | 0,681                     | 0,687                    | 0,991  |
| 1,33  | 0,20             | 0,682                     | 0,687                    | 0,992  |
| 1   | 0,30             | 0,683                     | 0,687                    | 0,994  |
| 0,86  | 0,05             | 0,682                     | 0,687                    | 0,992  |

**Tableau III** : Nombre de transport pour quelques compositions vitreuses  $[\text{TeO}_2\text{-R AgO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$ .

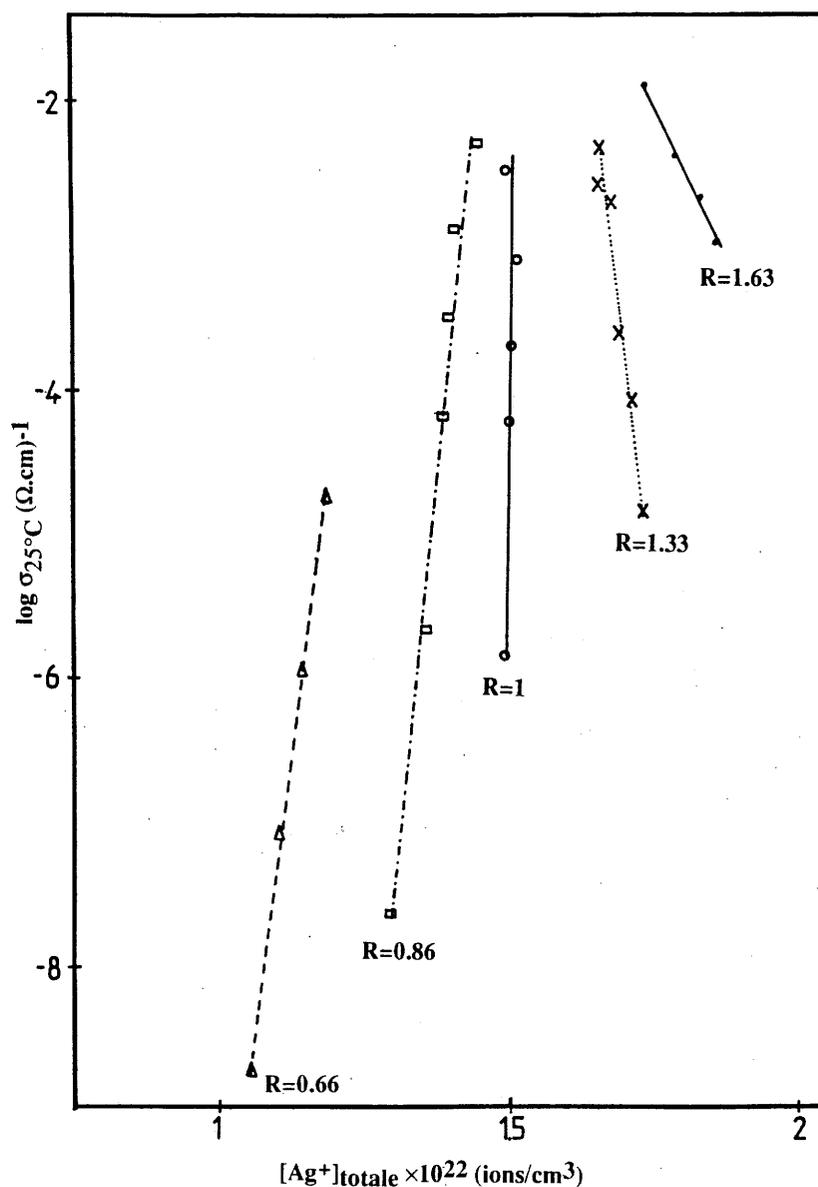
#### III A III 2 Propriétés de conduction

La figure 4 montre, pour différentes compositions vitreuses, l'évolution de  $\log \sigma T$  en fonction de l'inverse de la température. Dans chaque cas, la conductivité obéit à la loi d'Arrhénius  $\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$ .

Les valeurs de  $\sigma_{25^\circ\text{C}}$ , du terme pré-exponentiel  $\sigma_0$  et de l'énergie d'activation  $\Delta E$  pour quelques verres sont données au tableau II.

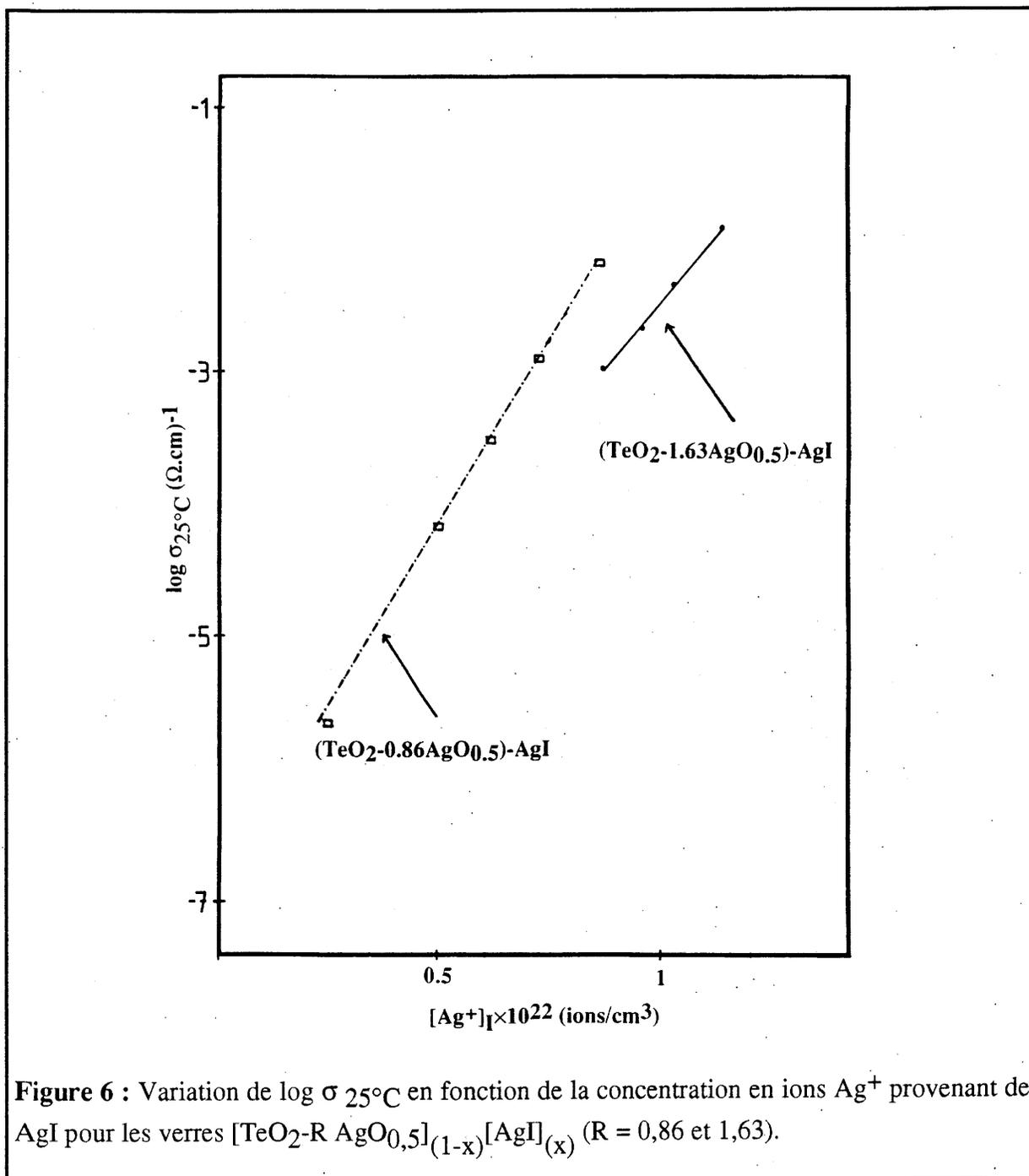
Les ions  $\text{Ag}^+$  étant responsables de la conductivité, nous avons représenté la variation de  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$  en fonction de la concentration totale en ions  $\text{Ag}^+$  (ions/cm<sup>3</sup>), pour des séries de verres correspondant à des valeurs de R fixées (Fig. 5). Dans tous les cas une variation linéaire est observée. Pour  $R < 1$ , la conductivité augmente avec la concentration en ions

Ag<sup>+</sup>. En revanche, l'inverse se produit pour R ≥ 1 : la conductivité diminue alors que la concentration en ions Ag<sup>+</sup> augmente. Cette variation montre que la conductivité est indépendante de la concentration totale en ions Ag<sup>+</sup>.



**Figure 5** : Variation de  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$  en fonction de la concentration totale en ions Ag<sup>+</sup>, pour les verres  $[\text{TeO}_2\text{-R AgO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$  correspondant à différentes valeurs de R.

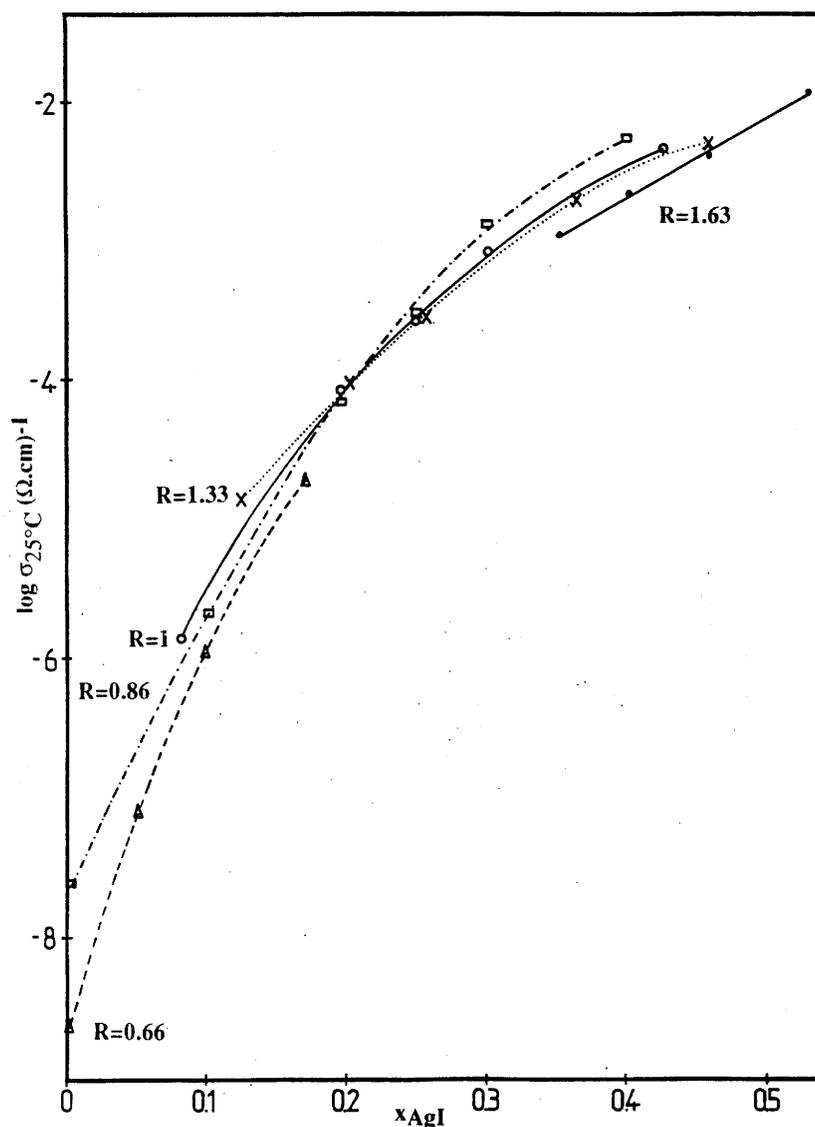
Considérons plutôt, la concentration en ions  $\text{Ag}^+$  provenant de l'iodure ;  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$  augmente quasi-linéairement avec ce paramètre (Fig. 6). Ceci met en évidence le rôle particulier joué par les ions  $\text{Ag}^+$  introduits sous forme d'iodure dans les propriétés de conductivité ionique de ces matériaux.



**Figure 6** : Variation de  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$  en fonction de la concentration en ions  $\text{Ag}^+$  provenant de  $\text{AgI}$  pour les verres  $[\text{TeO}_2\text{-R AgO}_{0.5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_x$  ( $R = 0,86$  et  $1,63$ ).

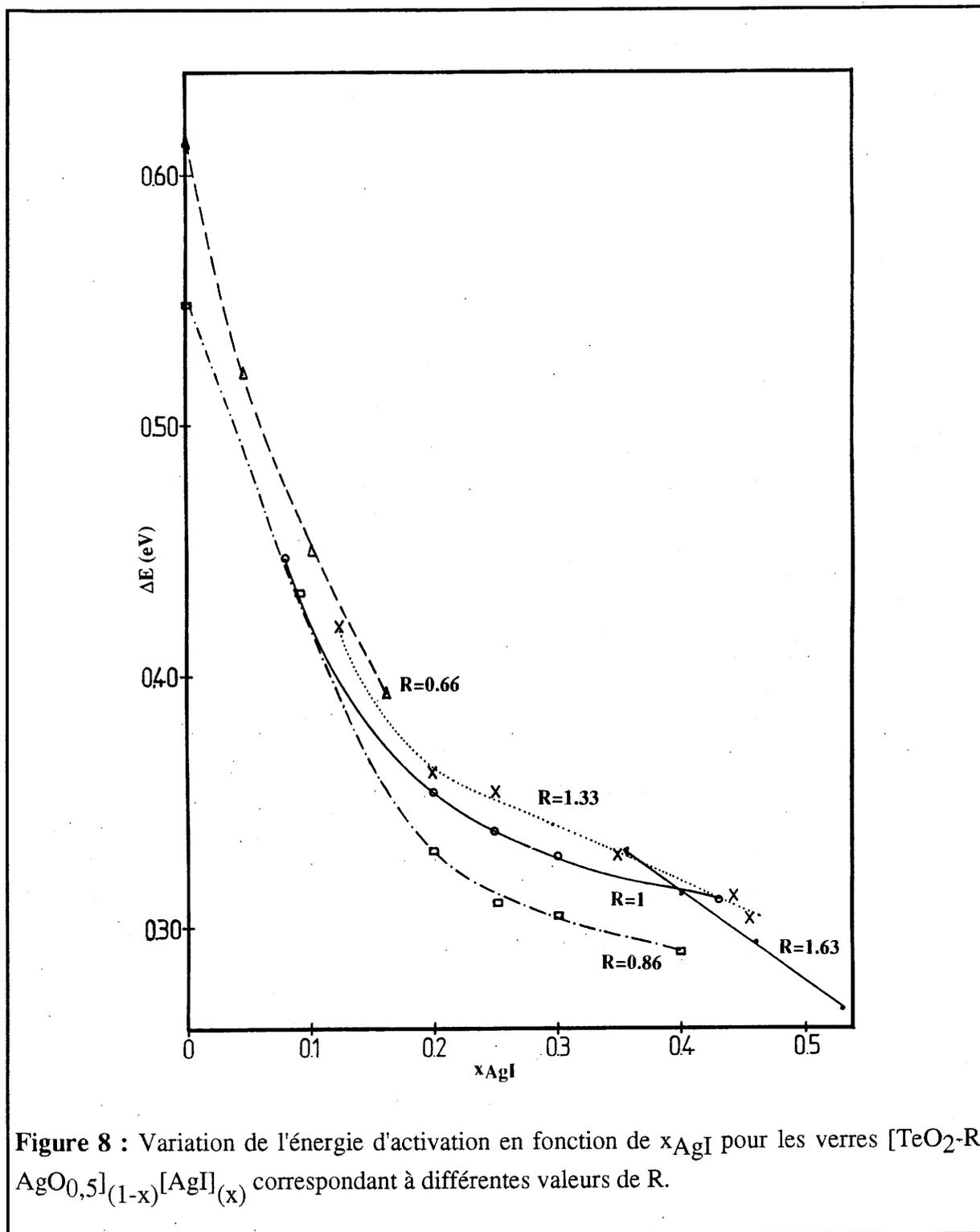
De façon analogue, quelle que soit la valeur de R, la conductivité augmente avec le paramètre  $x_{AgI}$  (Fig. 7). Deux remarques peuvent être faites :

- $\log \sigma_{25^\circ C}$  augmente plus rapidement avec  $x_{AgI}$  pour les verres correspondant aux faibles valeurs de R ( $R < 1$ ) que pour ceux pour lesquels  $R \geq 1$ .
- pour les valeurs correspondant à  $x_{AgI} \leq 0,20$ , la conductivité augmente avec R, alors que pour  $x_{AgI} \geq 0,20$ , elle diminue quand R augmente.

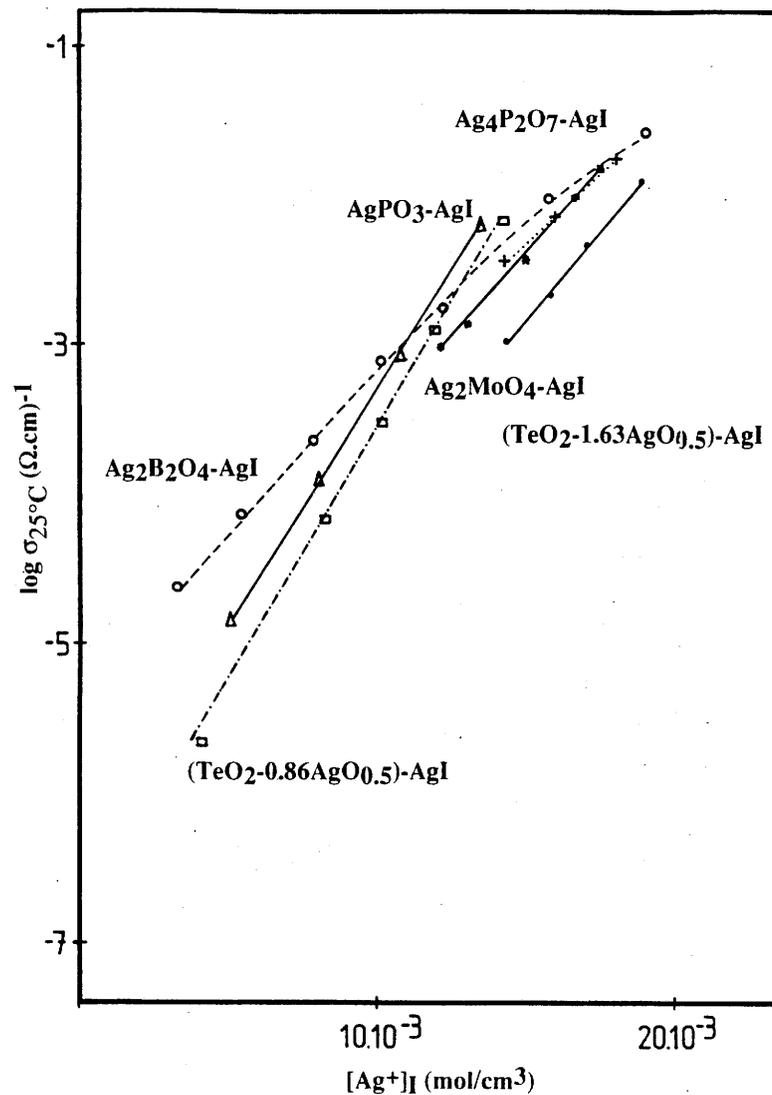


**Figure 7 :** Variation de  $\log \sigma_{25^\circ C}$  en fonction de  $x_{AgI}$  pour les verres  $[\text{TeO}_2 - R \text{AgO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_x$  correspondant à différentes valeurs de R.

La figure 8 montre pour différentes valeurs de R les variations de l'énergie d'activation en fonction de  $x_{AgI}$ . Quelque soit R,  $\Delta E$  diminue quand  $x_{AgI}$  croît.



La figure 9 compare la variation de  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$  en fonction de la concentration en AgI pour quelques compositions vitreuses significatives de ce travail, à celles issues des systèmes  $\text{M}_x\text{O}_y\text{-Ag}_2\text{O-AgI}$  ( $\text{M}_x\text{O}_y = \text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{MoO}_3$ ) [3] : quelque soit le verre oxygéné de base, l'addition de AgI à la même influence sur les propriétés de transport .



**Figure 9 :** Variation de  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$  en fonction de la concentration en ions  $\text{Ag}^+$  provenant de AgI pour divers types de verres [3].

Les facteurs pré-exponentiels calculés pour les verres  $\text{TeO}_2\text{-Ag}_2\text{O-AgI}$  (tableau II) sont du même ordre de grandeur que ceux des autres verres oxyhalogénés d'argent.

Sur le plan des propriétés de transport, les verres que nous étudions présentent de grandes analogies avec ceux oxyhalogénés d'argent étudiés par les auteurs antérieurs [3, 4].

### III A IV Etudes structurales

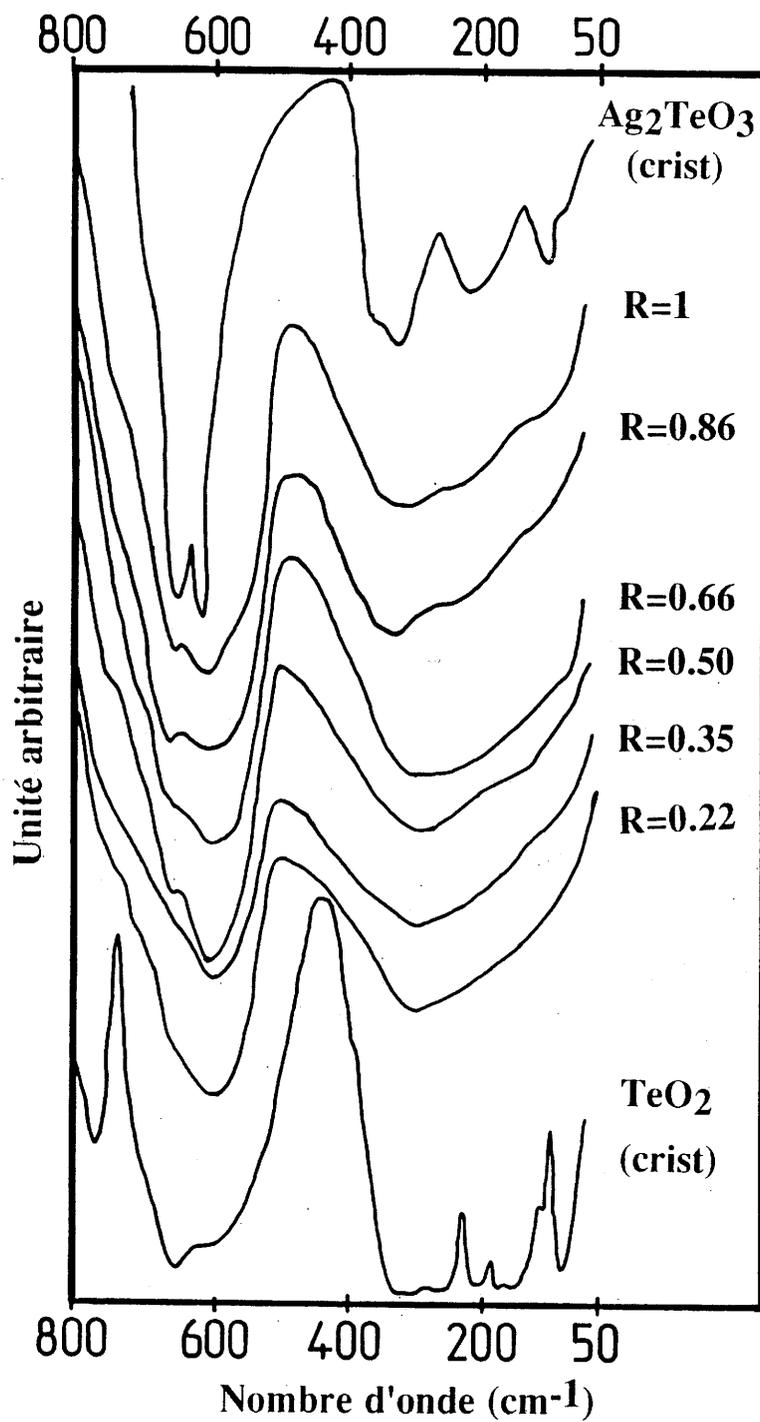
#### *III A IV 1 Etudes par spectroscopie d'absorption IR et diffusion*

##### *Raman*

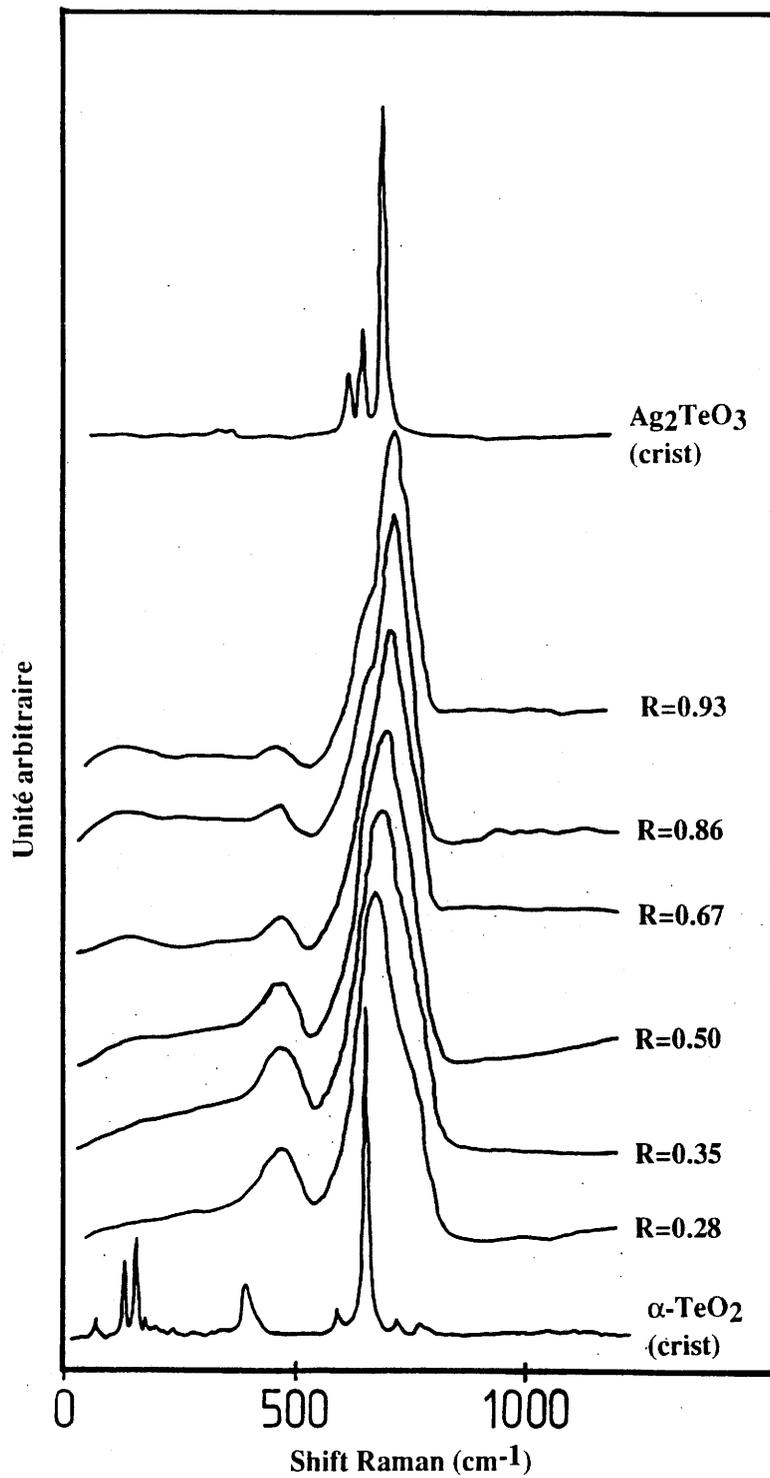
##### III A IV 1 a Les verres $[\text{TeO}_2\text{-R AgO}_{0,5}]$

Le spectre d'absorption IR de  $\alpha\text{-TeO}_2$  polycristallin (Fig. 10a) est caractérisé dans le domaine des hautes fréquences par la présence d'une bande fine à  $770\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{eq}}^{\text{S}}$ ), d'une bande large avec un maximum localisé à  $670\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{ax}}^{\text{AS}}$ ) et par deux épaulements l'un proche de  $700\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{eq}}^{\text{AS}}$ ) et l'autre de  $600\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{ax}}^{\text{S}}$ ) (cf. Annexe C). La comparaison de ce spectre à celui de la réflectivité  $\alpha\text{-TeO}_2$  publié par Ayrault et al [5] permet d'attribuer l'épaulement observé à  $600\text{ cm}^{-1}$  à un mode  $A_2$ , les deux bandes situées à  $770$  et  $670\text{ cm}^{-1}$  à deux modes E et l'épaulement à  $700\text{ cm}^{-1}$  à un autre mode E. Les autres bandes observées à basses fréquences sont assignées à des modes que nous ne détaillerons pas ici, l'intérêt pour notre travail ne le justifiant pas.

Le spectre de diffusion Raman VV de la paratellurite est présenté à la figure 10b. Les raies observées et les modes correspondant sont répertoriés au tableau IV. Les résultats sont en accord avec ceux de Pine et al [6]. Notons que le spectre de diffusion Raman de  $\alpha\text{-TeO}_2$  est essentiellement dominé par un mode symétrique  $A_1$  avec la présence de deux raies à  $398$  et  $652\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 10a :** Spectres d'absorption IR des verres  $[\text{TeO}_2 - R \text{AgO}_{0,5}]$  et des phases cristallines  $\alpha\text{-TeO}_2$  et  $\text{Ag}_2\text{TeO}_3$ .



**Figure 10b** : Spectres de diffusion Raman VV des verres [TeO<sub>2</sub>-R AgO<sub>0,5</sub>] et des phases cristallines α-TeO<sub>2</sub> et Tl<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>.

| Désignation<br>des modes        | Fréquences (cm <sup>-1</sup> ) |              |
|---------------------------------|--------------------------------|--------------|
|                                 | Ce travail                     | A.S.Pine [6] |
| B <sub>1</sub>                  | 68                             | 62           |
| E (Lo + To)                     | 128                            | 122          |
| A <sub>1</sub> + B <sub>2</sub> | 155                            | 148, 155     |
| B <sub>1</sub> + E (To)         | 161, 180                       | 174, 175     |
| E (Lo)                          | 202                            | 197          |
| B <sub>1</sub> + E (To)         | 215                            | 216          |
| B <sub>1</sub> + E (Lo)         | 238                            | 232, 289     |
| B <sub>2</sub> + E (To)         | 293                            | 287, 297     |
| E (Lo)                          | 343                            | 386          |
| A <sub>1</sub>                  | 398                            | 393          |
| B <sub>2</sub>                  | -                              | 414          |
| B <sub>1</sub>                  | 597                            | 591          |
| A <sub>1</sub>                  | 652                            | 648          |
| E (Lo)                          | 725                            | 718          |
| E (To)                          | 771                            | 766          |
| B <sub>2</sub>                  | 788                            | 784          |
| E (Lo)                          | 810                            | 809          |

**Tableau IV** : Fréquences et attribution des modes de vibration de la paratellurite  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>.

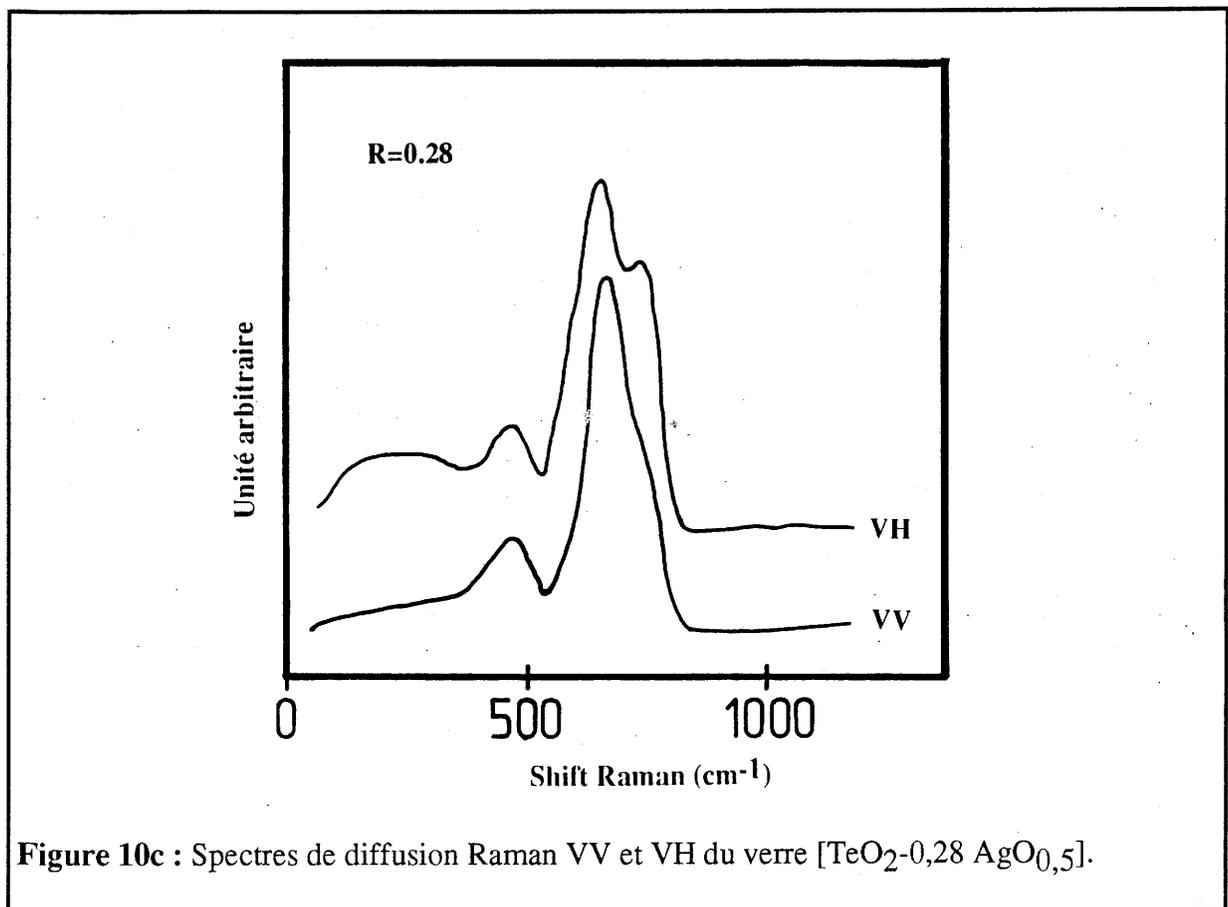
Les spectres d'absorption IR et de diffusion Raman des verres correspondant à différentes valeurs de R sont représentés à la figure 10a et 10b.

*Evolution des spectres VV et VH de diffusion Raman avec R (Fig. 10b) :*

- pour les faibles valeurs de R ( $R < 0,35$ ), ces spectres sont constitués de bandes situées à 765, 668 et 455 cm<sup>-1</sup>. La raie à 398 cm<sup>-1</sup> du spectre de  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> se déplaçant vers les hautes fréquences (455 cm<sup>-1</sup>) peut-être attribuée à un mode A<sub>1</sub> comme celles situées à 650 et 760 cm<sup>-1</sup>.
- pour  $0,35 \leq R \leq 0,50$ , l'intensité des bandes à 765, 668 et 455 cm<sup>-1</sup> diminue, alors qu'apparaît une nouvelle raie qui se déplace de 679 à 710 cm<sup>-1</sup>.

- pour les valeurs de  $R \geq 0,67$ , le spectre est caractérisé par la présence de deux bandes l'une à  $650$  l'autre à  $710 \text{ cm}^{-1}$  et la disparition progressive de la raie à  $455 \text{ cm}^{-1}$ .
- lorsque  $R$  augmente, l'analogie des spectres des verres oxygénés avec celui de  $\text{Ag}_2\text{TeO}_3$  ( $R = 2$ ) est de plus en plus grande.

Pour le verre de composition  $[\text{TeO}_2-0,28 \text{ AgO}_{0,5}]$  correspondant à la plus faible valeur de  $R$ , le spectre de diffusion Raman VH a pu être enregistré (Fig. 10c). Pour les autres compositions, cela n'a pas été possible en raison de la fluorescence qu'ils présentent. La comparaison des spectres VV et VH montre que seule l'intensité de la bande relative à  $765 \text{ cm}^{-1}$  est modifiée. Il apparaît alors que les bandes situées à  $455$  et  $660 \text{ cm}^{-1}$  sont polarisées alors que celle à  $765 \text{ cm}^{-1}$  est dépolarisée. Ce résultat confirme que les bandes à  $455$  et  $660 \text{ cm}^{-1}$  sont bien des raies de modes symétriques correspondant au mode  $A_1$ .



**Figure 10c** : Spectres de diffusion Raman VV et VH du verre  $[\text{TeO}_2-0,28 \text{ AgO}_{0,5}]$ .

*Evolution des spectres d'absorption Infrarouge avec R (Fig. 10a) :*

- dès  $R = 0,22$ , on note la disparition de la bande observée à  $780 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\alpha\text{-TeO}_2$  et la diminution de celle à  $670 \text{ cm}^{-1}$  donnant naissance à un maximum proche de  $620 \text{ cm}^{-1}$ .
- lorsque  $R$  augmente, on observe l'apparition d'un nouvel épaulement proche de  $660 \text{ cm}^{-1}$  avec un déplacement vers les faibles fréquences (élargissement à  $580 \text{ cm}^{-1}$ ).

A titre de comparaison, nous avons représenté à la figure 10a et 10b les spectres d'absorption IR et de diffusion Raman de la phase cristalline  $\text{Ag}_2\text{TeO}_3$ . Les bandes observées dans le spectre d'absorption IR peuvent être attribuées à des modes de vibrations  $\nu^s\text{TeO}_3$  ( $680 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\nu^d\text{TeO}_3$  ( $640 \text{ cm}^{-1}$ ) [7] (cf. Annexe C). La structure cristalline de  $\text{Ag}_2\text{TeO}_3$  est basée sur des pyramides trigonales  $[\text{TeO}_3^{2-}]$ , entre lesquelles les ions argent se trouvent dans un environnement octaédrique légèrement déformé [8]. Les bandes situées à plus basses fréquences sont représentatives des modes de vibrations O-Te-O [9]. Le spectre de diffusion Raman de  $\text{Ag}_2\text{TeO}_3$  est principalement composé de trois raies qui sont situées à  $692$ ,  $645$  et  $614 \text{ cm}^{-1}$ . Il est identique à celui de  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$  [10], phase isotype du tellurite d'argent.

La structure cristalline de  $\alpha\text{-TeO}_2$  correspond à des enchaînements de pyramides tétraogonales  $[\text{TeO}_4/2]$  (cf Chap. I D, Fig. 10), celle de  $\text{Ag}_2\text{TeO}_3$  à des pyramides trigonales  $[\text{TeO}_3^{2-}]$  [8]. Lorsque  $R$  augmente, les spectres IR et Raman des verres  $[\text{TeO}_2\text{-}R \text{AgO}_{0,5}]$  peuvent être décrits comme correspondant au passage continu d'un spectre de type  $\alpha\text{-TeO}_2$  à celui de type  $\text{Ag}_2\text{TeO}_3$ .

Dans les spectres IR et Raman des verres oxygénés, les bandes à  $455$ ,  $655$  et  $760 \text{ cm}^{-1}$  caractérisent la présence d'entités  $[\text{TeO}_4/2]$ , alors que les bandes à  $650$  et  $710 \text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées à des modes de vibrations d'entités  $[\text{TeO}_3^{2-}]$ . Pour  $0,35 \leq R \leq 0,67$ , les spectres observés correspondent à la superposition des spectres de  $\text{TeO}_2$  et de  $\text{Ag}_2\text{TeO}_3$ . Ces résultats montrent que lorsque  $R$  augmente, des ruptures de liaisons Te-O-Te se produisent dans le réseau tridimensionnel de  $\alpha\text{-TeO}_2$  conduisant à la formation d'espèces pour lesquels

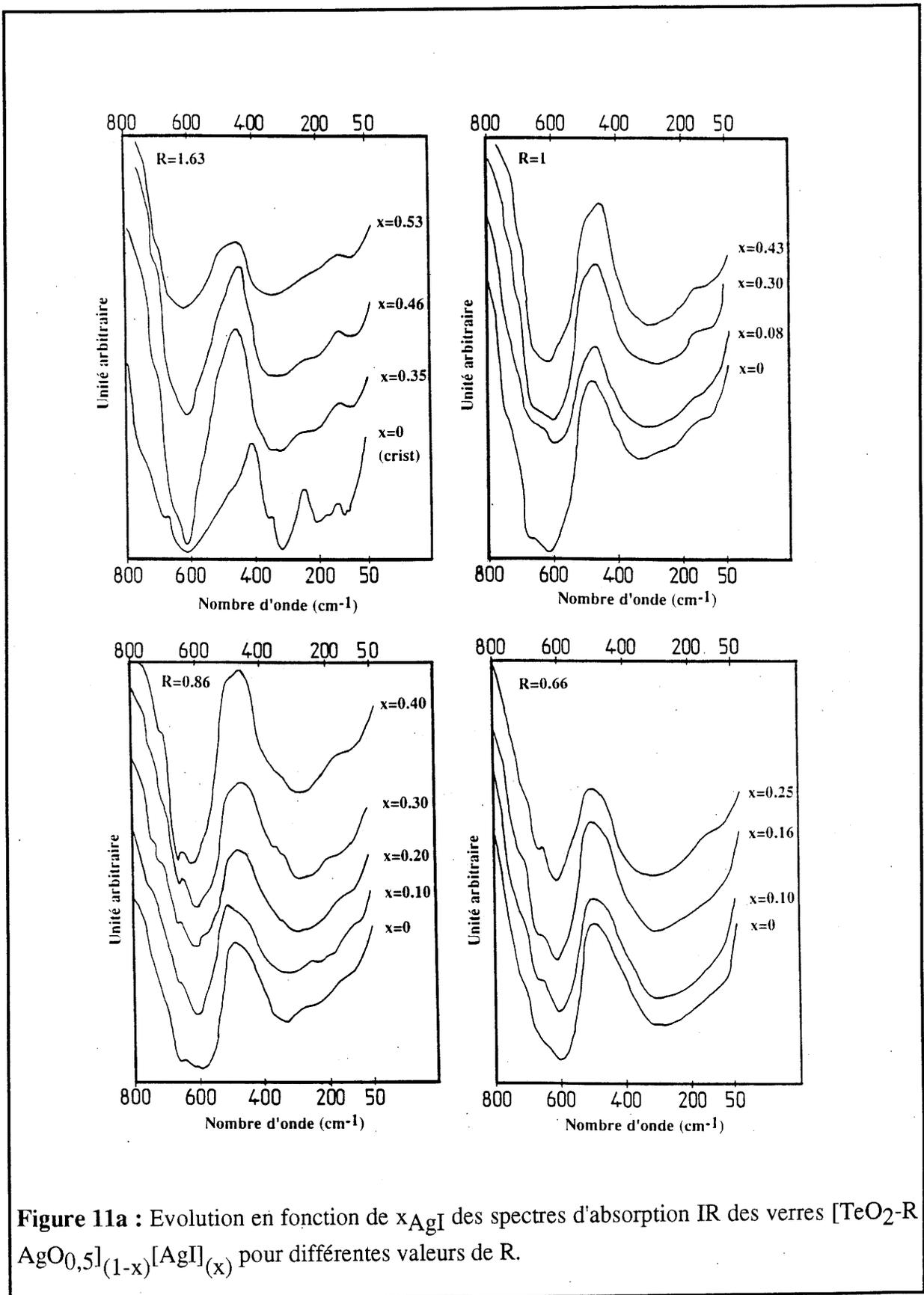
trois atomes d'oxygène sont pontants  $[O_{3/2}TeO^-]$  (cf. Annexe C). La présence de ces espèces peut être responsable de la position isolée de la bande à  $455\text{ cm}^{-1}$ . Le nombre de liaisons Te-O-Te rompues augmente avec R et l'on assiste progressivement à la formation d'entités  $[TeO_3^{2-}]$ . On note qu'en limite du domaine vitreux, pour  $R = 1$ , les spectres sont pratiquement les mêmes que ceux de la phase cristalline  $Ag_2TeO_3$  ( $R = 2$ ). Ce fait indique que la dépolymérisation est alors très importante, mais pas totale comme le montre la présence de vibrations caractéristiques d'unités  $[O_{3/2}TeO^-]$  que l'on observe à  $580\text{ cm}^{-1}$  (spectre IR) et  $455\text{ cm}^{-1}$  (spectre Raman).

Notre interprétation rejoint celles proposées par Yoko et al. pour les verres obtenus dans le système  $TeO_2-Li_2O$  [11] (cf. Annexe C).

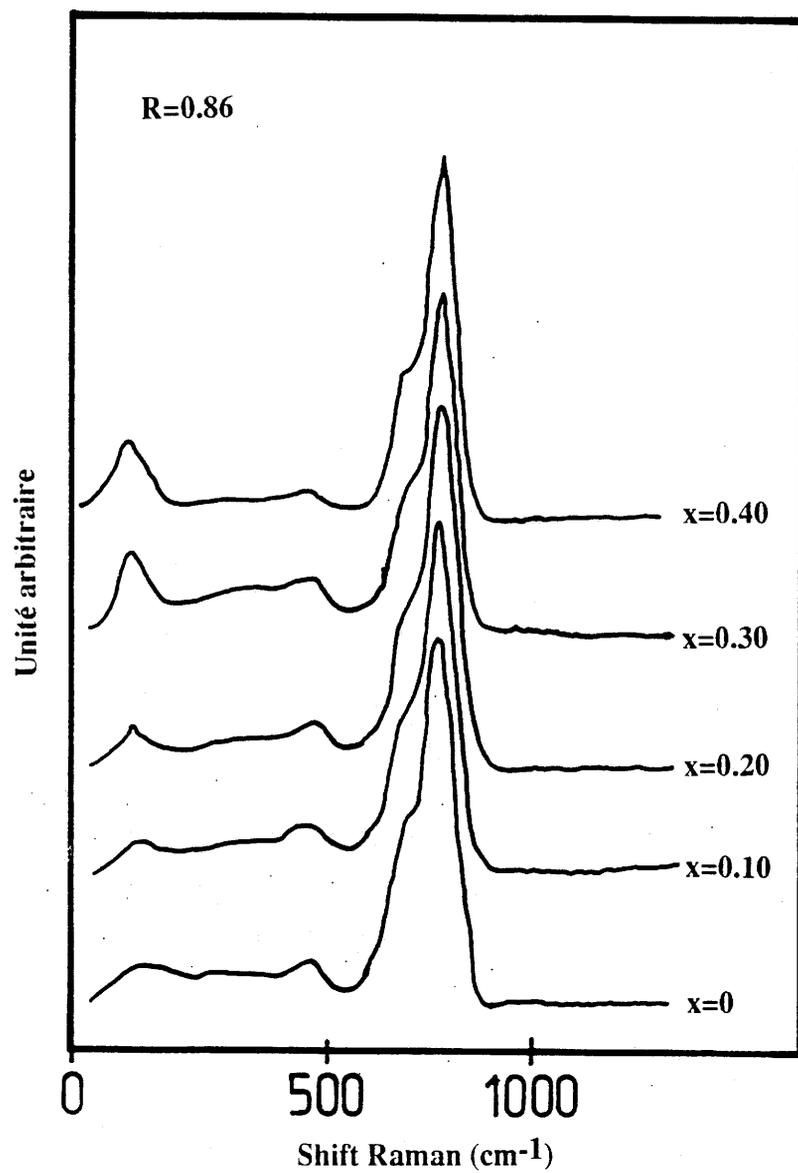
### III A IV 1 b Les verres oxyhalogénés $[TeO_2-R AgO_{0,5}]_{(1-x)}[AgI]_{(x)}$

La figure 11a montre l'évolution en fonction de  $x_{AgI}$  des spectres d'absorption IR de verres correspondant à  $R = 1,63, 1, 0,86$  et  $0,66$ . On note que, quelle que soit la valeur de R, l'introduction de AgI dans le binaire  $[TeO_2-R AgO_{0,5}]$  n'apporte pas de modification dans le domaine correspondant aux hautes fréquences ( $300-800\text{ cm}^{-1}$ ), pour le spectre des verres oxygénés. Le seul changement est l'apparition d'une nouvelle bande à  $110\text{ cm}^{-1}$ , dont l'intensité croît avec  $x_{AgI}$ . Cette bande peut être attribuée aux vibrations de la liaison argent-iode, elle est en effet observée pour  $\beta$ -AgI cristallisé [12].

La figure 11b montre l'évolution avec  $x_{AgI}$  des spectres de diffusion Raman des verres  $[TeO_2-0,86 AgO_{0,5}]_{(1-x)}[AgI]_{(x)}$  lorsque  $x_{AgI}$  augmente. Les conclusions sont les mêmes que celles de l'étude IR, le seul changement est l'apparition d'une nouvelle bande à  $110\text{ cm}^{-1}$ , attribuée également aux vibrations de la liaison argent-iode. Son intensité augmente avec le taux d'iodure d'argent introduit dans le verre.

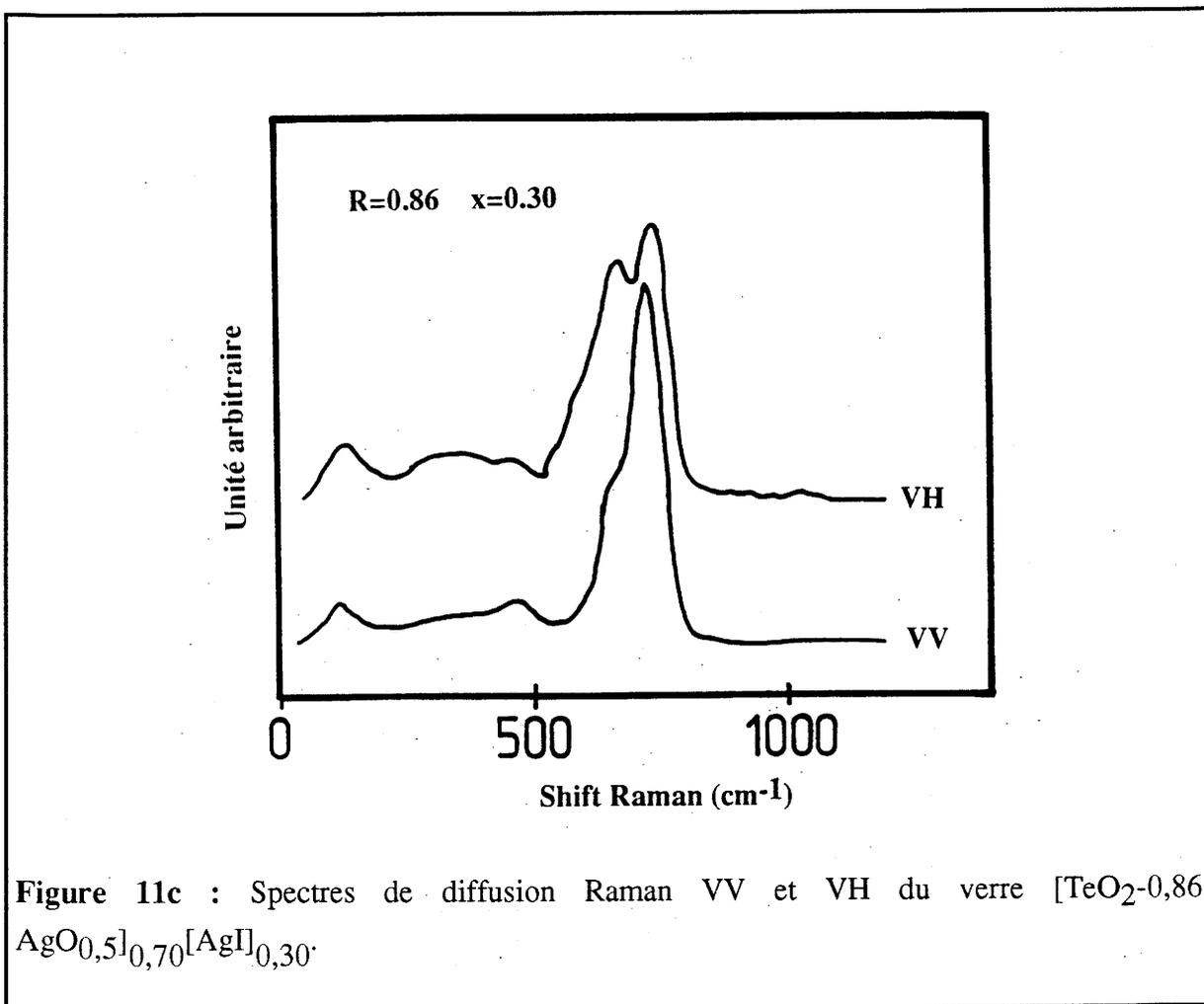


**Figure 11a :** Evolution en fonction de  $x_{AgI}$  des spectres d'absorption IR des verres  $[TeO_2-R AgO_{0,5}]_{(1-x)}[AgI]_{(x)}$  pour différentes valeurs de  $R$ .



**Figure 11b** : Evolution du spectre de diffusion Raman VV des verres  $[\text{TeO}_2\text{-}0,86\text{AgO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$  en fonction de  $x_{\text{AgI}}$ .

Les spectres VV et VH mettent non seulement en évidence l'existence d'un effet de polarisation des bandes à hautes fréquences comme dans le cas des verres  $[\text{TeO}_2\text{-R AgO}_{0,5}]$ , mais également la polarisation de la raie à  $110 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 11c). Ce résultat implique la présence au sein des verres d'ions  $\text{Ag}^+$  dans un environnement iodé de haute symétrie. Une interprétation plus approfondie des caractéristiques structurales liée à l'existence de la bande à  $110 \text{ cm}^{-1}$  sera développée dans la partie C de ce chapitre.



Les études IR et Raman montrent donc que, pour une valeur de R donnée, l'introduction de AgI au sein des verres  $[\text{TeO}_2\text{-R AgO}_{0,5}]$  perturbe peu le réseau vitreux du verre oxygéné. Cette conclusion rejoint celle des différents auteurs qui ont étudié les autres verres oxyhalogénés d'argent [4].

### III A IV 2 Etude RMN de $^{109}\text{Ag}$

Nous avons choisi pour cette étude les séries de verres  $[\text{TeO}_2\text{-R AgO}_{0,5}]_{(1-x)}$   $[\text{AgI}]_{(x)}$  correspondant à  $R = 1$  et  $0,86$ .

La figure 12 donne en fonction de  $x_{\text{AgI}}$  les spectres RMN normalisés de  $^{109}\text{Ag}$ , obtenus à température ambiante pour les deux valeurs de  $R$ . On observe dans chaque cas une seule raie fine de forme lorentzienne, dont la largeur à mi-hauteur ( $\nu_{1/2}$ ) diminue quand  $x_{\text{AgI}}$  augmente (Fig. 12).

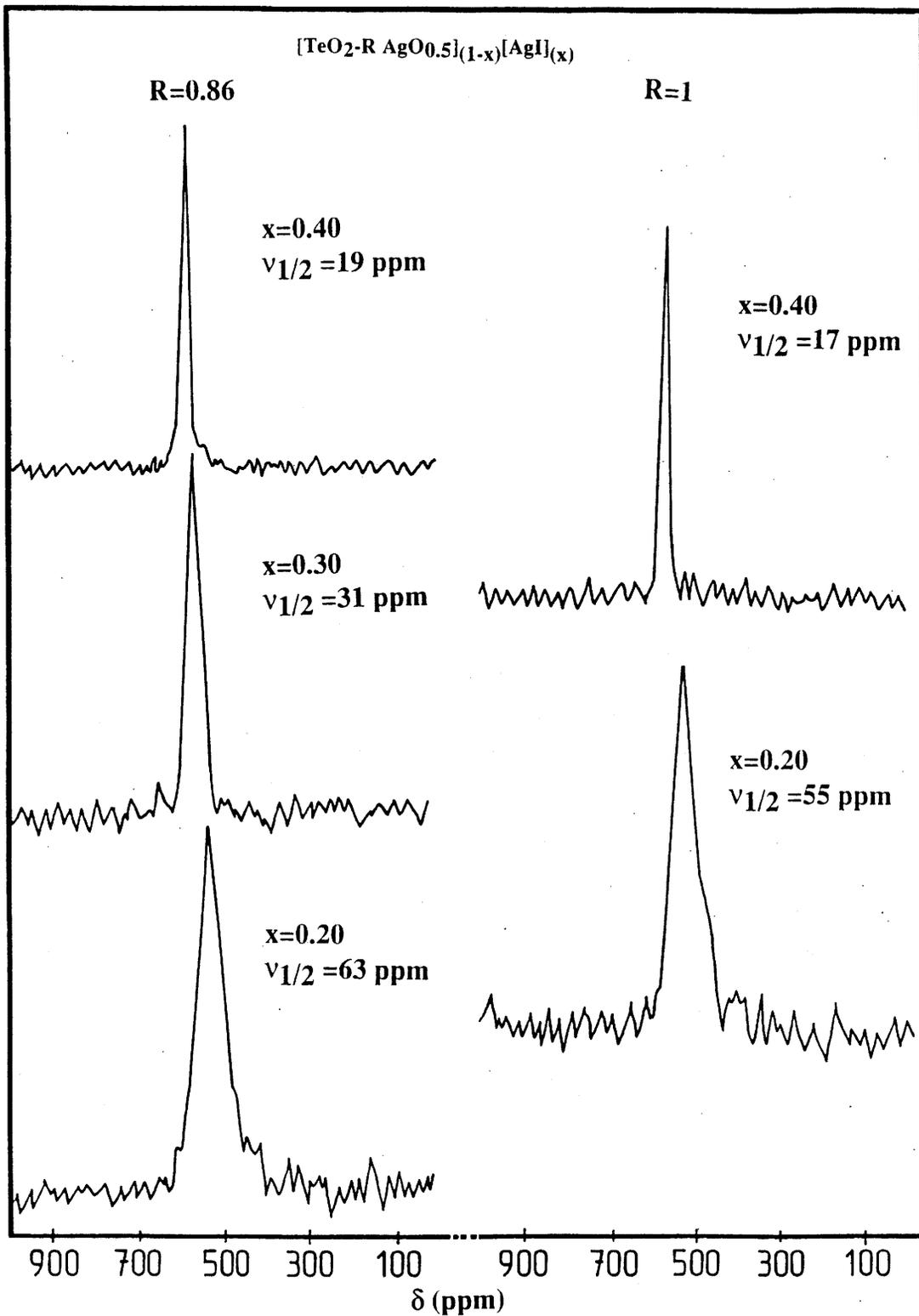
On observe un déplacement chimique isotrope en fonction du taux d'iodure présent. Celui-ci passe de  $\delta = 500$  ppm pour le verre le moins riche en iodure à  $\delta = 565$  ppm pour celui le plus riche et ceci quelle que soit la valeur de  $R$ .

L'étude RMN réalisée à température ambiante ne permet donc pas de distinguer la présence éventuelle dans les verres étudiés de plusieurs sous-groupes d'ions argent correspondant à des environnements différents.

Ces résultats confirment l'étude réalisée par RMN  $^{109}\text{Ag}$  des verres issus du système  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O-AgI}$ , à température ambiante [13].

### III A V Discussion et Conclusion

De nouveaux verres conducteurs de l'ion  $\text{Ag}^+$  ont été isolés au sein du système  $\text{TeO}_2\text{-AgO}_{0,5}\text{-AgI}$ . Le domaine vitreux présente de larges variations de composition mais s'étend préférentiellement vers  $\text{AgI}$ . La teneur en  $\text{AgI}$  est maximale pour les compositions correspondant aux valeurs du rapport  $R = \frac{\text{AgO}_{0,5}}{\text{TeO}_2}$  les plus élevées. Les compositions les plus riches en iodure correspondent aux conductivités de l'ion  $\text{Ag}^+$  les plus élevées mises en évidence jusqu'à présent.



**Figure 12** : Spectres RMN normalisés de  $^{109}\text{Ag}$  des verres  $[\text{TeO}_2\text{-R AgO}_{0.5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_x$  en fonction de  $x_{\text{AgI}}$ , correspondant à  $R = 0,86$  et  $1$ .

L'étude thermique de ces verres montre que :

- pour chaque valeur de R,  $T_g$  diminue lorsque  $x_{AgI}$  augmente.
- à taux d'iodure constant,  $T_g$  diminue lorsque R croît, donc, lorsque le nombre d'entités chargées augmente ; phénomène déjà observé pour d'autres verres oxyhalogénés d'argent [3].

Notons que l'extrapolation des valeurs de  $T_g$  à  $x_{AgI} = 1$  conduit pour l'iodure d'argent vitreux à une température de transition vitreuse proche de 0 °C, expliquant ainsi l'impossibilité d'obtenir vitreux l'iodure par hypertrempe à la température de 25 °C.

L'étude structurale des verres oxygénés  $[TeO_2-R AgO_{0,5}]$  et oxyiodés par spectroscopie IR et Raman a montré que :

- lorsque R augmente, le réseau tridimensionnel de  $\alpha$ - $TeO_2$  se dépolymérise progressivement avec la formation d'entités chargées  $[O_{3/2}TeO^-]$  puis  $[TeO_3^{2-}]$ .
- quelle que soit la valeur de R, l'introduction de AgI dans le verre oxygéné se manifeste par la formation de liaison Ag-I sans modification sensible du réseau oxygéné.

Cette étude conduirait donc à l'existence dans ces verres de deux sous-réseaux : l'un formé d'entités tellurite dans lequel l'argent possède un environnement oxygéné, l'autre constitué d'ions  $Ag^+$  entouré d'ions  $I^-$ . Cependant, la spectroscopie RMN de  $^{109}Ag$ , à température ambiante, ne révèle qu'un seul type d'ions argent.

L'étude des propriétés électriques met en évidence le rôle particulier joué par les ions argent introduits dans ces matériaux sous forme d'oxyde face à ceux introduits sous forme d'iodure à savoir :

- pour R donné  $\sigma_{25\text{ °C}}$  augmente toujours de façon régulière avec  $x_{AgI}$ .
- lorsque R augmente,  $x_{AgI}$  constant,  $\sigma_{25\text{ °C}}$  croît dans le domaine  $x_{AgI} \leq 0,20$  mais diminue pour  $x_{AgI} \geq 0,20$ .

Compte tenu des résultats structuraux il est tentant, comme l'on suggéré antérieurement d'autres auteurs d'envisager un mécanisme de conduction ionique qui se ferait au travers d'un continuum de "AgI" [14]. Cette conduction serait due à la participation non

seulement d'ions présentant un environnement iodé mais aussi, pour une certaine part, à des ions  $\text{Ag}^+$  dans un environnement oxygéné. De ce fait, nous aurions dû atteindre des valeurs de conductivité ionique plus élevées pour les fortes valeurs de R, or ce n'est pas le cas. Il semblerait donc que pour  $x_{\text{AgI}} \geq 0,20$ , la formation d'entités chargées au sein du réseau oxygéné augmentant avec R ne permette pas la participation des ions  $\text{Ag}^+$  environnés d'oxygène à la conduction.

L'ensemble des propriétés des verres à base de  $\text{TeO}_2$  montre donc qu'ils s'apparentent aux autres verres oxyiodés d'argent étudiés par les auteurs antérieurs. L'existence du doublet électronique non liant du tellure n'apporte donc pas de différences significatives pour ces matériaux.

Afin de tenter de mettre en évidence une différence de participation au mécanisme de transport des ions argent préférentiellement environnés d'iode ou d'oxygène; nous avons cherché à remplacer ce cation dans l'un ou l'autre de ces deux environnements par un ion peu mobile. Ceci nous a conduit à l'étude des verres obtenus à partir du système  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_{0,5}\text{-AgI}$ .

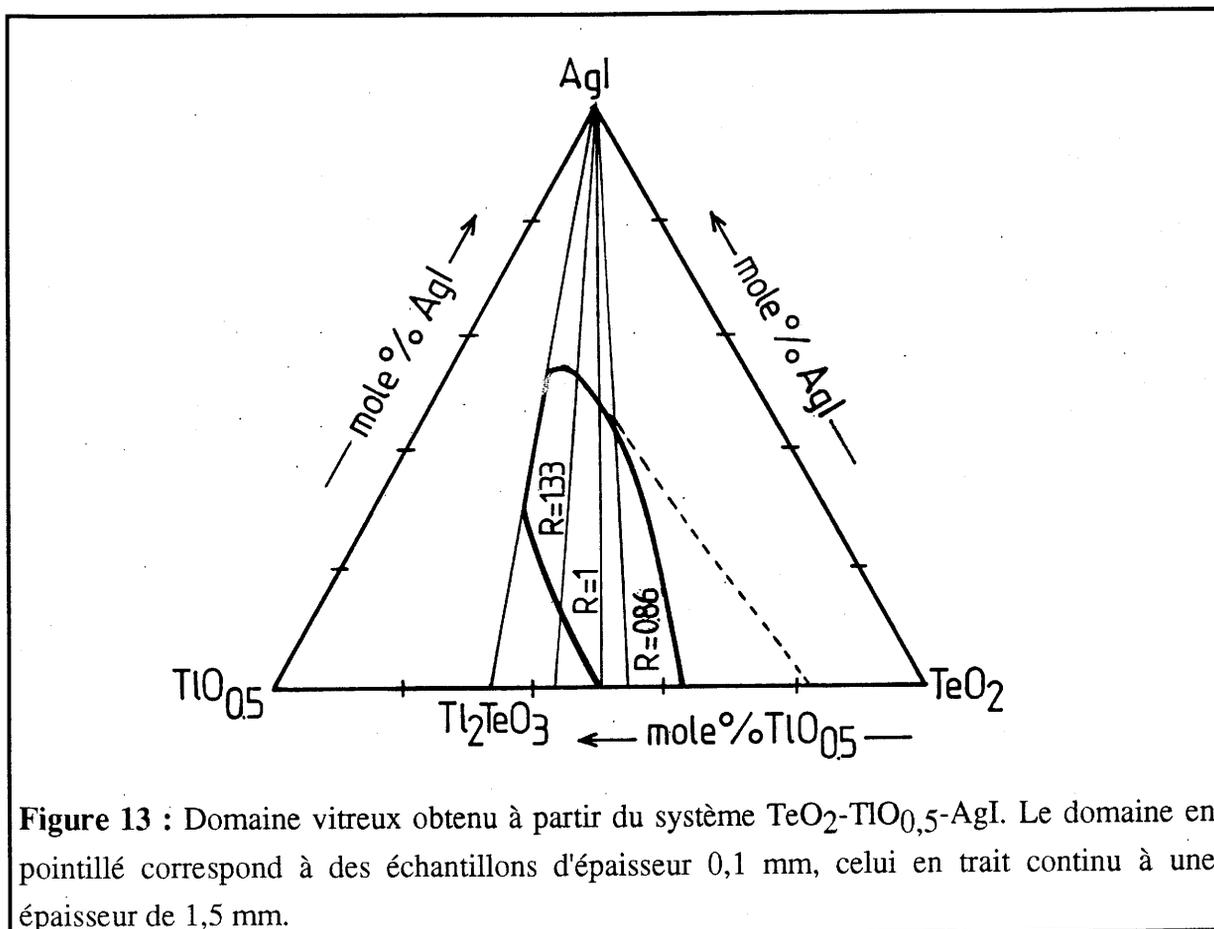
## III B Les verres issus du système $\text{TeO}_2\text{-TlO}_{0,5}\text{-AgI}$

### III B I Le domaine vitreux

Les différents mélanges de  $\text{Tl}_2\text{TeO}_3$ ,  $\text{TeO}_2$  et  $\text{AgI}$  ont été portés à  $600\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 15h. Cette température permettait la fusion de toutes les compositions du système sans qu'il y ait oxydation du thallium. En effet, dans ces conditions, la recristallisation des verres à toujours mis en évidence la formation de phases oxygénées contenant  $\text{Tl}^+$  mais jamais  $\text{Tl}^{3+}$ .

La technique de trempe retenue était celle décrite au chapitre II.

La figure 13 représente le domaine vitreux obtenu. Il présente de grandes analogies avec celui correspondant au système  $[\text{TeO}_2\text{-R AgO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_x$  (Fig. 1).



Le domaine vitreux obtenu pour le binaire [TeO<sub>2</sub>-R TlO<sub>0,5</sub>] correspond aux résultats annoncés par d'autres auteurs [2, 15]. En revanche, il diffère des résultats récemment annoncés par Sekiya et al pour lesquels le domaine s'étendrait jusqu'à la composition de la phase Tl<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> [11].

Les verres obtenus, de couleur jaune, sont insensibles à la lumière solaire sauf, pour les compositions les plus riches en iodure pour lesquels, on observe un noircissement en surface des échantillons correspondant à une réduction des ions Ag<sup>+</sup>. Ces verres sont stables vis-à-vis de l'humidité de l'air.

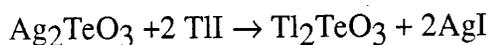
Nous avons analysé par diffraction des rayons X, les phases obtenues après la cristallisation des différentes compositions vitreuses issues du système Tl<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub>-AgI. Les seules phases observées étaient suivant les compositions vitreuses :

soit AgI, Tl<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> et Tl<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

soit AgI, Tl<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et TeO<sub>2</sub>

Nous n'avons jamais observé la formation ni de TlI ni de Ag<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>. Le système constitué par le mélange des phases cristallines tellurite de thallium et AgI est donc plus stable que celui correspondant au mélange tellurite d'argent et à TlI. Ceci provient de la différence d'acidité des ions mis en jeu.

Par ailleurs, l'expérience montre que partant d'un mélange de tellurite d'argent et d'iodure de thallium en proportion 1-2, on obtient après fusion puis cristallisation le mélange des deux phases Tl<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> et AgI.



Ce résultat peut s'expliquer par la différence d'acidité entre Ag<sup>+</sup> et Tl<sup>+</sup> et de basicité entre I<sup>-</sup> et TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> : l'acide le plus fort s'associant à la base la plus forte.

Ces résultats suggèrent qu'au sein des verres oxyhalogénés, l'ion Tl<sup>+</sup> doit adopter préférentiellement un environnement oxygéné et l'ion Ag<sup>+</sup> un environnement iodé. Les propriétés électriques et les études structurales que nous verrons par la suite montrent qu'il en est bien ainsi.

Dans le chapitre précédent, les variations des différentes propriétés en fonction du taux d'iodure pour les valeurs de R correspondant à 1,33, 1 et 0,86 ayant donné des résultats significatifs, l'étude des compositions vitreuses du système  $[\text{TeO}_2\text{-R TiO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$  a été reconduite pour les mêmes valeurs de R. Le but de ce travail était de comparer les propriétés électriques et structurales des deux systèmes.

## III B II Propriétés thermiques et masses spécifiques

### III B II 1 Propriétés thermiques

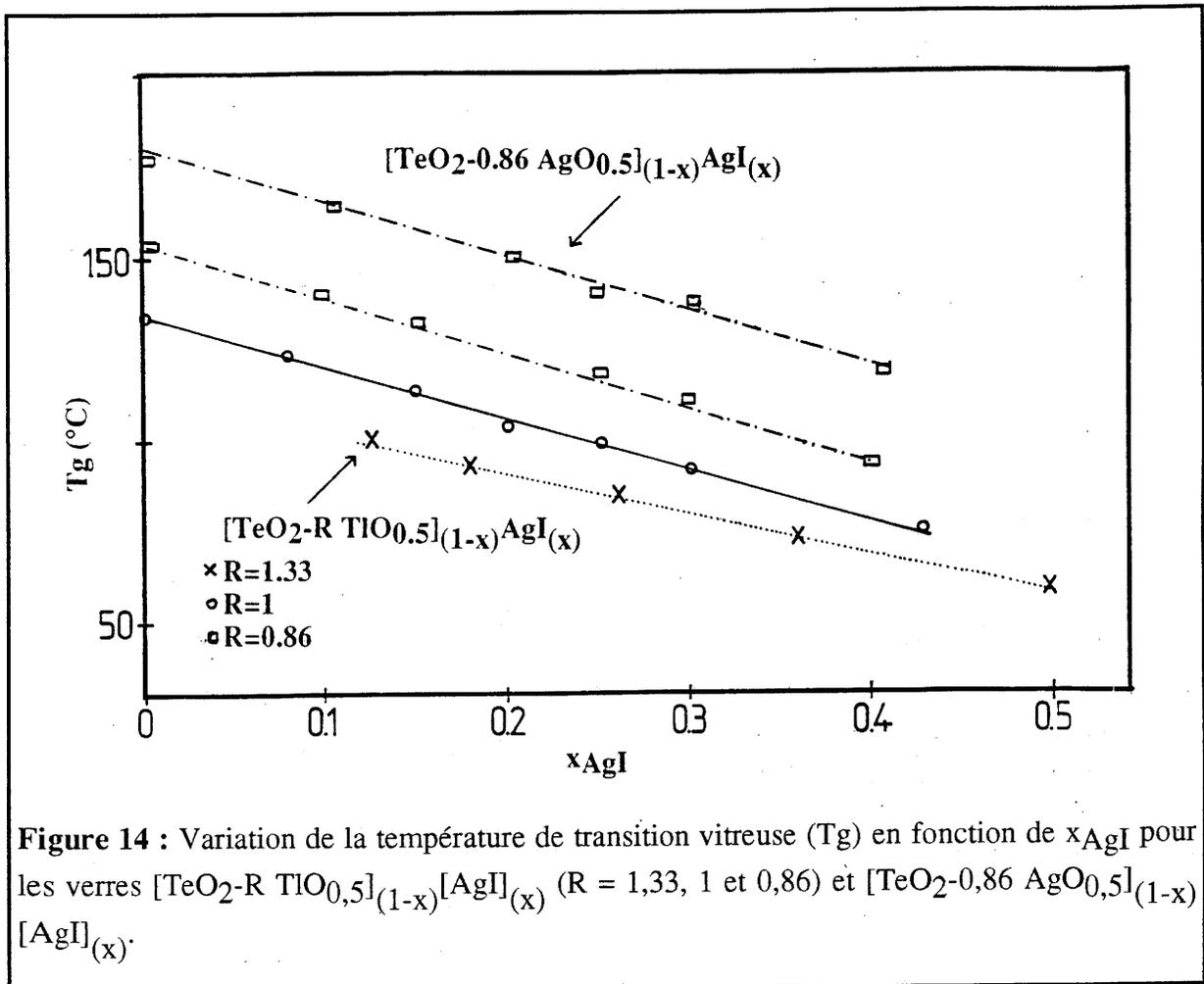
Le tableau V donne les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), de cristallisation ( $T_c$ ) et de fusion ( $T_f$ ) pour différentes compositions vitreuses du système  $\text{TeO}_2\text{-TiO}_{0,5}\text{-AgI}$ .

| $R = \frac{\text{TiO}_{0,5}}{\text{TeO}_2}$ | $x_{\text{AgI}}$ | $T_g$ (°C) | $T_c$ (°C) | $T_f$ (°C) |
|---|------------------|------------|------------|------------|
| 1,33  | 0,12             | 100        | 138        | 261        |
|   | 0,25             | 85         | 127        | 221        |
|   | 0,36             | 75         | 120        | 216        |
| 1   | 0,10             | 105        | 148        | 244        |
|   | 0,43             | 75         | 117        | 202        |
| 0,86  | 0,10             | 138        | 202        | 260        |
|   | 0,30             | 118        | 155        | 223        |
|   | 0,40             | 95         | 127        | 221        |

**Tableau V :** Températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), de cristallisation ( $T_c$ ) et de fusion ( $T_f$ ) pour les verres  $[\text{TeO}_2\text{-R TiO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$  correspondant à différentes valeurs de R et  $x_{\text{AgI}}$ .

La figure 14 décrit la variation de  $T_g$  en fonction de  $x_{\text{AgI}}$  pour les trois valeurs de R retenues. A titre de comparaison, nous avons représenté sur cette figure la variation de  $T_g$  pour les verres  $[\text{TeO}_2\text{-0,86 AgO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$ . Des variations analogues sont observées pour les deux systèmes. Les remarques qui peuvent être faites sur ces compositions ne

contenant que l'iodure d'argent sont les mêmes que celles avancées précédemment (cf. Chap. III A II 1). On note cependant, que dans le cas des verres comportant du thallium, les valeurs de  $T_g$  sont toujours plus faibles pour un même taux d'iodure. Ce résultat peut se justifier par le fait que la température de fusion de  $Tl_2TeO_3$  est toujours inférieure à celle de  $Ag_2TeO_3$ .

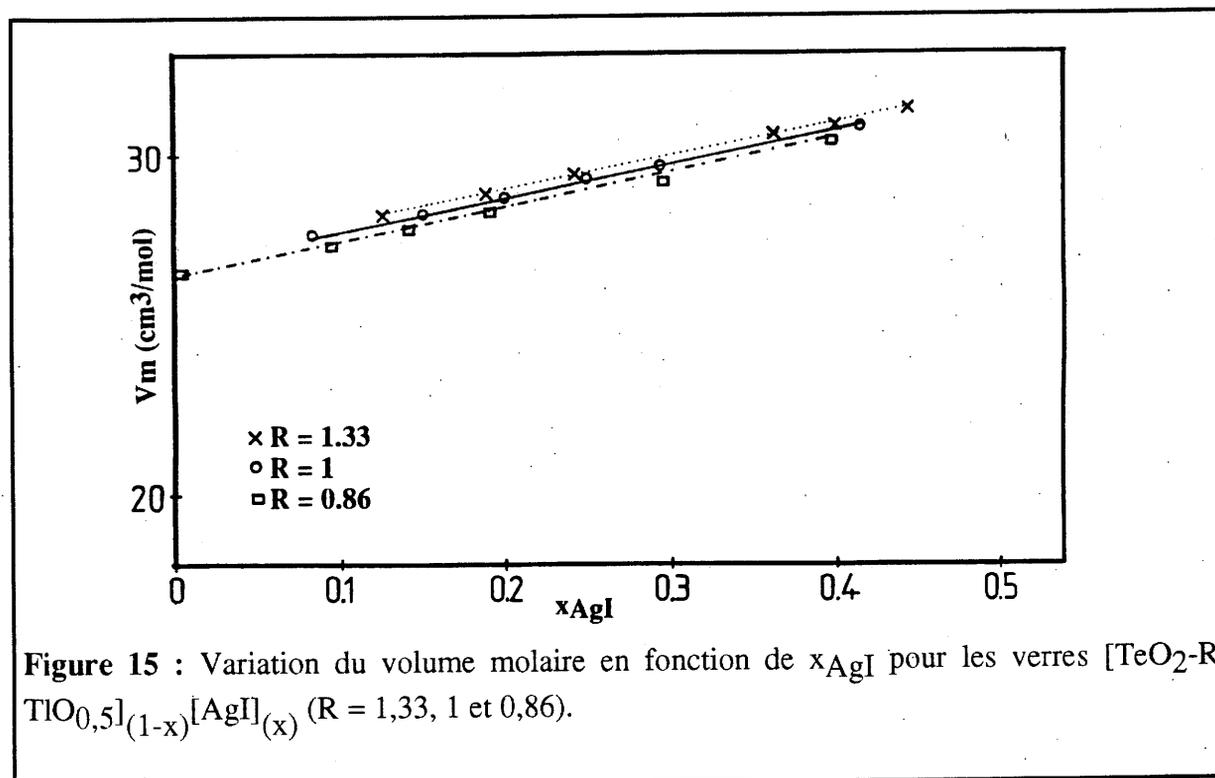


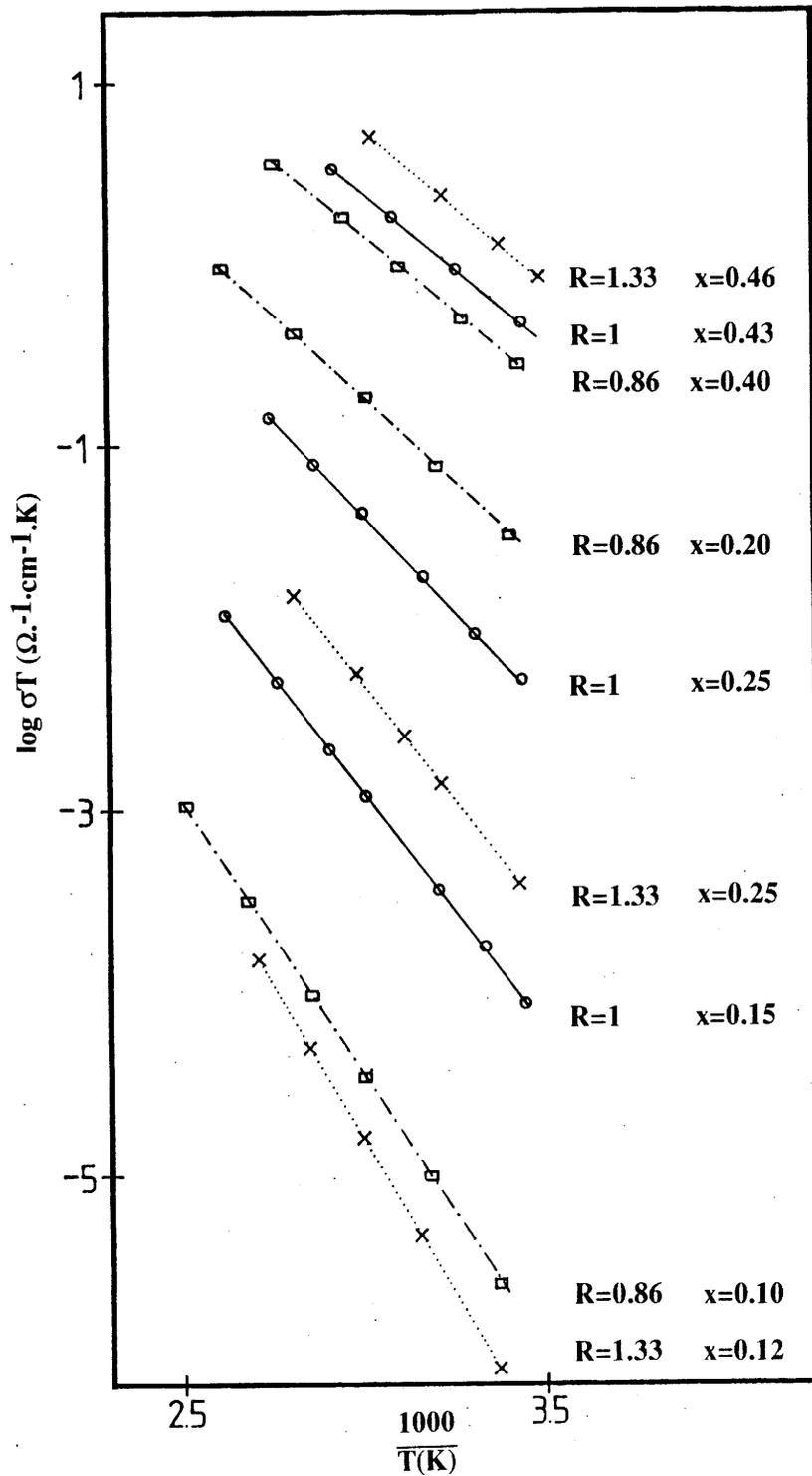
### III B II 1 Masses spécifiques et volumes molaires

Le tableau VI donne les masses spécifiques des différentes compositions vitreuses étudiées. De façon analogue au système  $TeO_2-Ag_2O-AgI$ , pour une valeur de  $R$  donnée, les masses spécifiques diminuent avec le taux d'iodure d'argent alors que les volumes molaires augmentent (Fig. 15).

| $R = \frac{\text{TiO}_{0,5}}{\text{TeO}_2}$ | $x_{\text{AgI}}$ | $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) | $\sigma$ 25°C<br>( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) <sup>-1</sup> | $\Delta E_{\sigma}$<br>(eV) | $\sigma_0$<br>( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) <sup>-1</sup> ·K |
|---|------------------|-----------------------------|---|-----------------------------|---|
| 1,33  | 0,12             | 7,05                        | $3,29 \cdot 10^{-9}$  | 0,66                        | $1,38 \cdot 10^5$   |
|   | 0,25             | 6,89                        | $2,39 \cdot 10^{-3}$  | 0,50                        | $1,69 \cdot 10^5$   |
|   | 0,50             | 6,56                        | $2,39 \cdot 10^{-3}$  | 0,33                        | $5,37 \cdot 10^5$   |
| 1   | 0,08             | 6,95                        | $4,57 \cdot 10^{-9}$  | 0,68                        | $4,26 \cdot 10^5$   |
|   | 0,20             | 6,80                        | $5,62 \cdot 10^{-6}$  | 0,47                        | $1,47 \cdot 10^5$   |
|   | 0,43             | 6,56                        | $2,14 \cdot 10^{-6}$  | 0,33                        | $2,39 \cdot 10^5$   |
| 0.86  | 0,10             | 6,81                        | $1 \cdot 10^{-8}$   | 0,58                        | $1,90 \cdot 10^4$   |
|   | 0,25             | 6,69                        | $3,16 \cdot 10^{-5}$  | 0,40                        | $5,49 \cdot 10^4$   |
|   | 0,40             | 6,57                        | $1,28 \cdot 10^{-3}$  | 0,33                        | $1,44 \cdot 10^5$   |

**Tableau VI** : Masses spécifiques et paramètres de conductivité pour quelques verres de composition  $[\text{TeO}_2\text{-R TiO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$  correspondant à différentes valeurs de R et de  $x_{\text{AgI}}$ .





**Figure 16 :** Variation de la conductivité en fonction de la température réciproque pour les verres  $[\text{TeO}_2\text{-R TiO}_{0,5}]_{(1-x)} [\text{AgI}]_{(x)}$  correspondant à différentes valeurs de R et de  $x_{\text{AgI}}$ .

### III B III Propriétés électriques

#### III B III 1 Nombre de transport

Le tableau VII répertorie les nombres de transport relatifs aux ions  $Tl^+$  et  $Ag^+$  pour différents échantillons vitreux. Dans le cas de  $Tl^+$  la valeur obtenue est nulle. En revanche elle est proche de l'unité pour l'argent. Ce résultat montre que, comme pour les verres précédemment étudiés, la conduction ionique est essentiellement due aux ions  $Ag^+$ , les ions  $Tl^+$  restant immobiles.

| $R = \frac{TlO_{0,5}}{TeO_2}$ | $x_{AgI}$ | $E^{\circ}_{exp} Ag$ | $E^{\circ}_{th} Ag$ | $E^{\circ}_{exp} Tl$ | $E^{\circ}_{th} Tl$ | $t_{Ag}$ | $t_{Tl}$ |
|-------------------------------|-----------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------|----------|
| 1,33                          | 0,25      | 0,681                | 0,687               | 0                    | 0,869               | 0,991    | 0        |
| 1                             | 0,43      | 0,683                | 0,687               | 0                    | 0,869               | 0,994    | 0        |
| 0,86                          | 0,30      | 0,682                | 0,687               | 0                    | 0,869               | 0,992    | 0        |

**Tableau VII :** Nombre de transport obtenu pour les verres du système  $TeO_2$ - $TlO_{0,5}$ - $AgI$ .

#### III B III 2 Propriétés de conduction

Dans tous les cas,  $\log \sigma T$  obéit à la loi d'Arrhénius  $\sigma T = \sigma_0 \exp(-\frac{\Delta E}{kT})$  (Fig. 16).

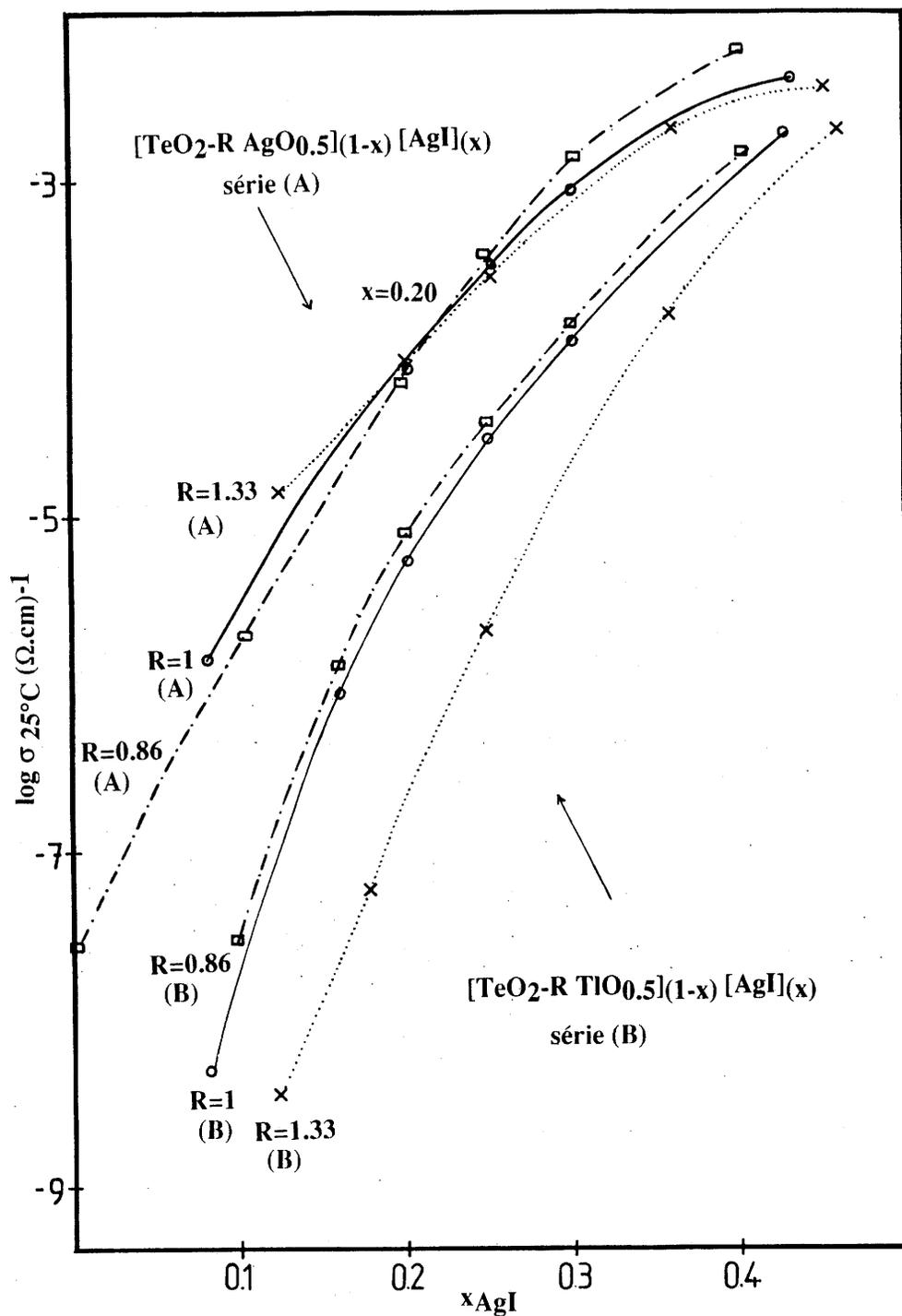
Le tableau VI indique les valeurs de  $\sigma_{25^\circ C}$ , de  $\sigma_0$  et de l'énergie d'activation  $\Delta E$  pour quelques compositions.

Dans la suite de ce travail, les verres des systèmes étudiés seront nommés de la façon suivante :

*verres de la série (A) :  $[TeO_2-R AgO_{0,5}]_{(1-x)}[AgI]_{(x)}$ .*

*verres de la série (B) :  $[TeO_2-R TlO_{0,5}]_{(1-x)}[AgI]_{(x)}$ .*

Comme pour les verres de la série A, quelle soit la valeur de R,  $\log \sigma_{25^\circ C}$  augmente avec  $x_{AgI}$  (Fig. 17) alors que l'énergie d'activation diminue (Fig. 18). Pour les deux systèmes la variation de  $\log \sigma_{25^\circ C}$  est analogue à celle de l'énergie d'activation en fonction de  $x_{AgI}$ .



**Figure 17:** Variation de  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$  en fonction de  $x_{\text{AgI}}$  pour les verres de la série (A)  $[\text{TeO}_2\text{-R AgO}_{0.5}]_{(1-x)} [\text{AgI}]_{(x)}$  et (B)  $[\text{TeO}_2\text{-R TiO}_{0.5}]_{(1-x)} [\text{AgI}]_{(x)}$  correspondant à différentes valeurs de R.

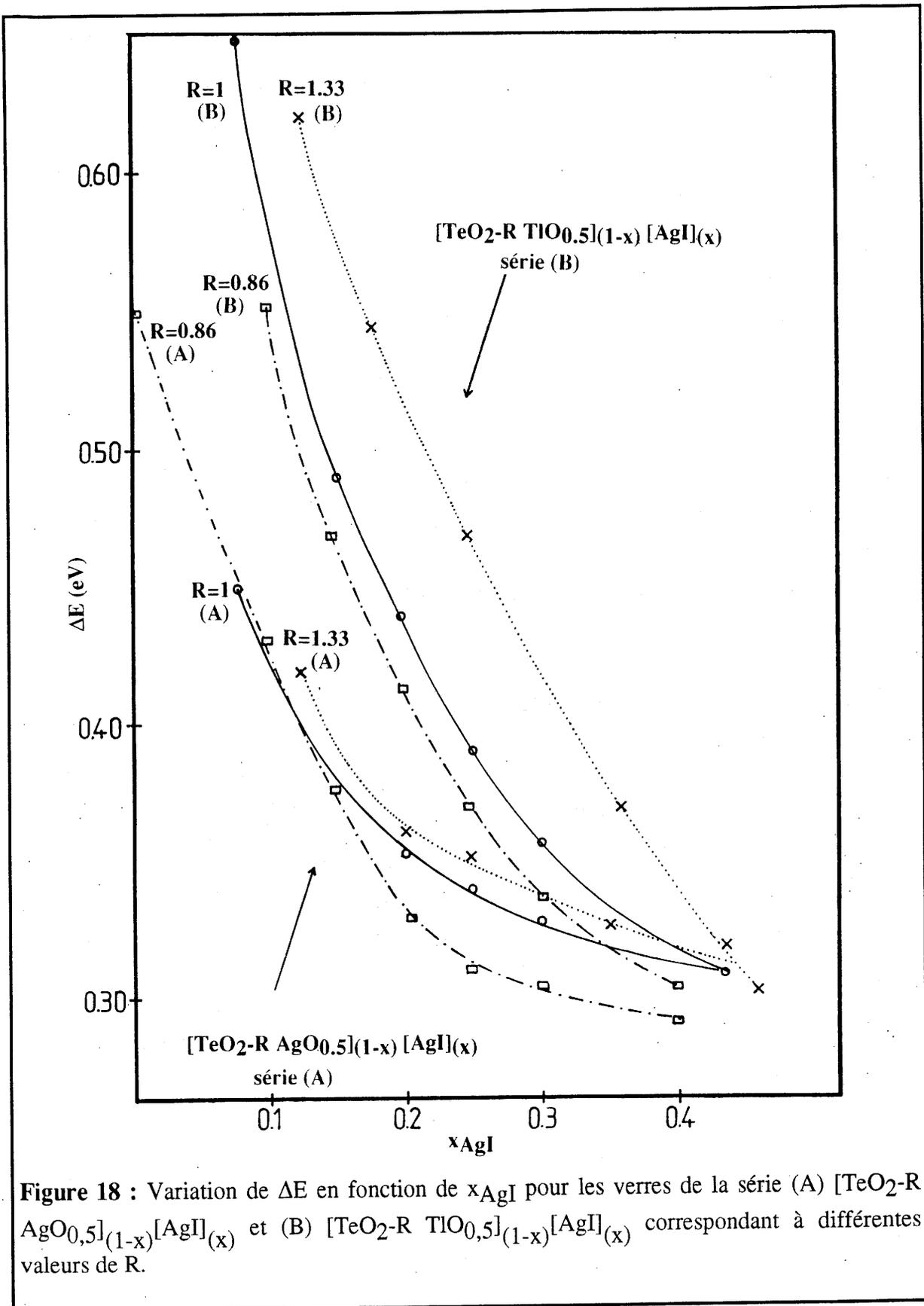


Figure 18 : Variation de  $\Delta E$  en fonction de  $x_{AgI}$  pour les verres de la série (A)  $[TeO_2-R AgO_{0.5}]_{(1-x)} [AgI]_{(x)}$  et (B)  $[TeO_2-R TiO_{0.5}]_{(1-x)} [AgI]_{(x)}$  correspondant à différentes valeurs de  $R$ .

Les valeurs du terme pré-exponentiel pour les verres de la série B (Tableau VI) sont du même ordre de grandeur que celles des verres de la série A (Tableau II).

La comparaison des valeurs de  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$  en fonction de  $x_{\text{AgI}}$  pour les verres des deux séries A et B (Fig. 17) conduit aux remarques suivantes :

- quelle que soit la valeur de R, pour un taux d'iodure constant, la conductivité ionique est toujours nettement plus élevée pour les verres de la série A que pour celle de la série B.
- quelle que soit la valeur de  $x_{\text{AgI}}$  pour les verres de la série B,  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$  augmente quand R diminue. Pour les verres de la série A, une telle variation n'était observée que pour  $x \geq 0,20$  (cf Chap III A III 2).

Afin d'interpréter ces résultats, l'étude structurale de ces verres a été entreprise.

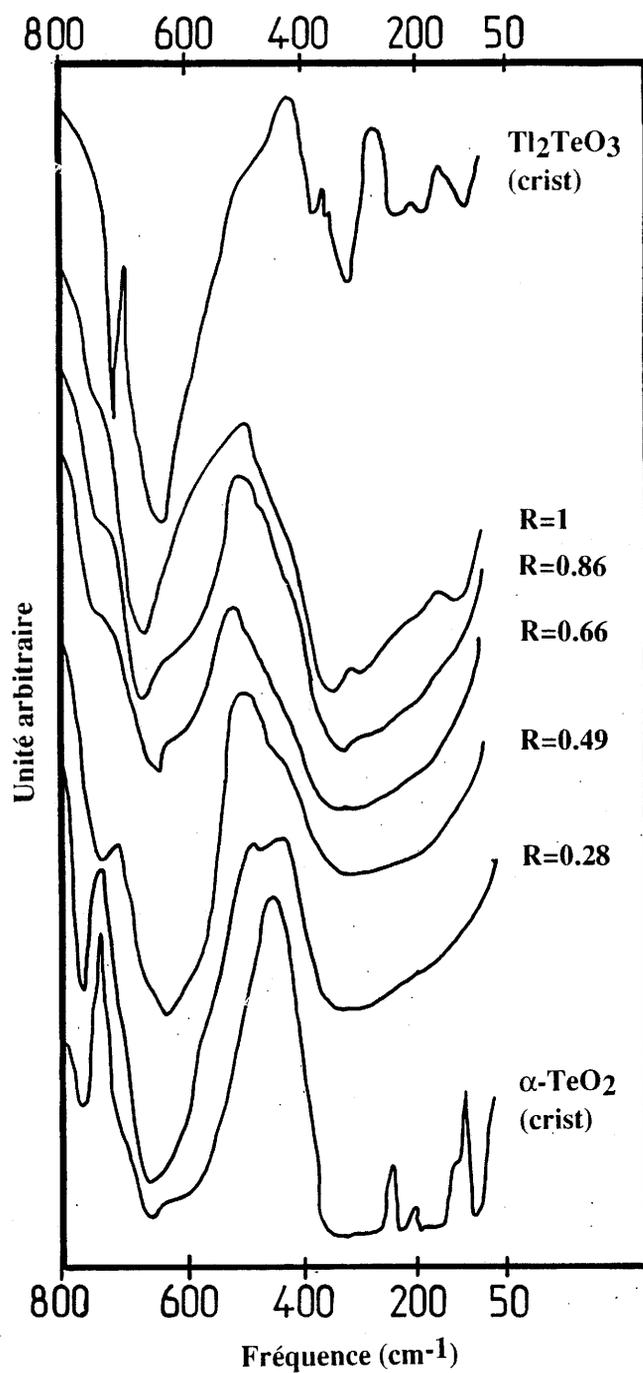
### III B IV Etudes Structurales

#### *III B IV 1 Etudes par spectroscopie d'absorption IR et de diffusion*

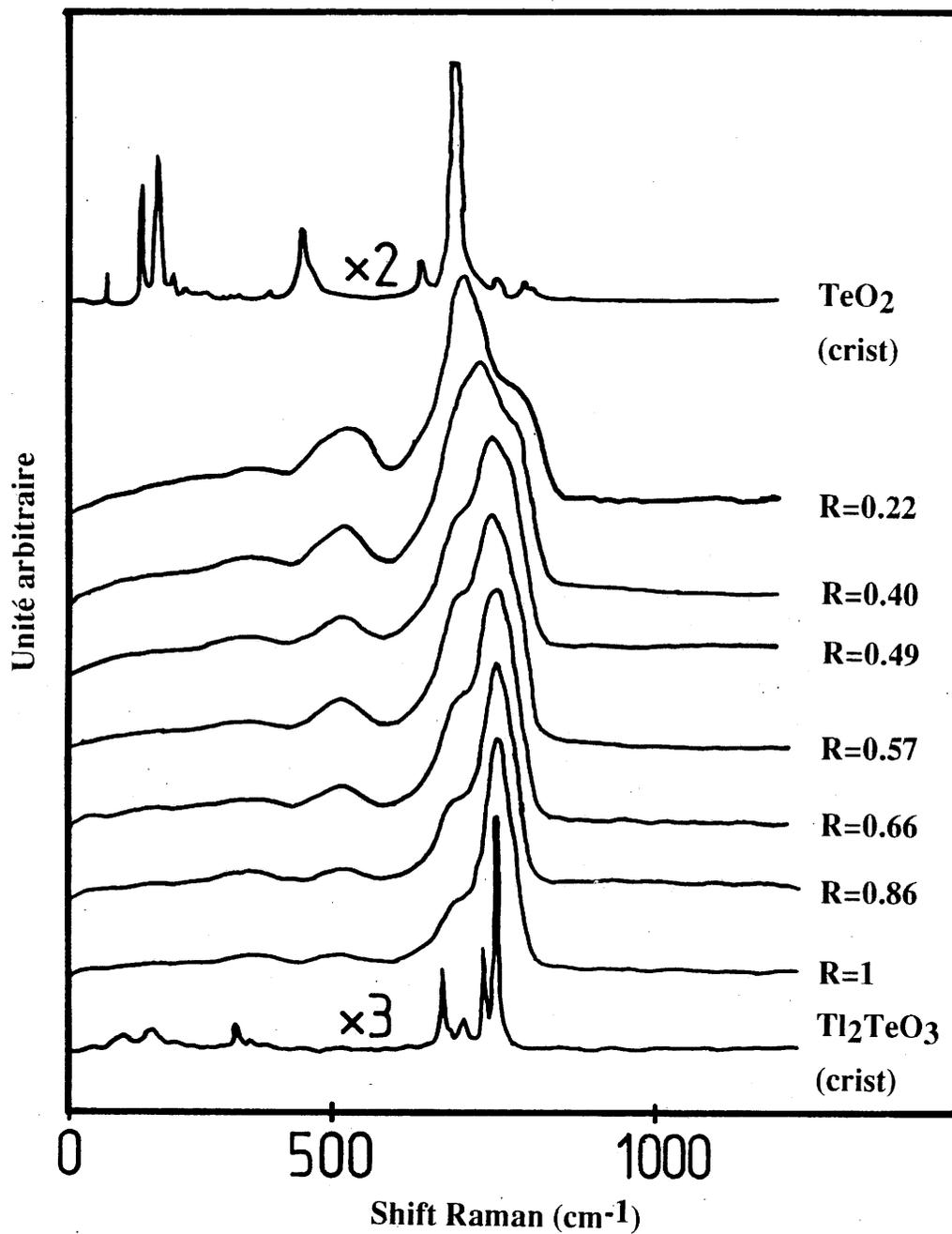
#### *Raman*

##### III B IV 1 a Les verres $[\text{TeO}_2\text{-R TlO}_{0,5}]$

Les spectres d'absorption IR et de diffusion Raman (VV) des verres oxygénés  $[\text{TeO}_2\text{-R TlO}_{0,5}]$  et ceux des phases cristallines  $\alpha\text{-TeO}_2$  et  $\text{Tl}_2\text{TeO}_3$  sont représentés à la figure 19a et 19b.



**Figure 19a :** Spectres d'absorption IR des verres  $[\text{TeO}_2\text{-R TlO}_{0,5}]$  et des phases cristallines  $\alpha\text{-TeO}_2$  et  $\text{Tl}_2\text{TeO}_3$ .



**Figure 19b** : Spectres de diffusion Raman VV des verres [TeO<sub>2</sub>-R TlO<sub>0,5</sub>] et des phases cristallines α-TeO<sub>2</sub> et Tl<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>.

*Evolution des spectres VV et VH de diffusion Raman avec R (Fig. 19b) :*

-pour les faibles valeurs de R ( $R = \frac{\text{TiO}_{0,5}}{\text{TeO}_2} \leq 0,40$ ), les spectres de diffusion Raman des verres peuvent être décrits comme étant l'enveloppe du spectre de la phase cristalline  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> (cf Chapitre III A IV 1).

-pour les valeurs de R comprises entre 0,40 et 0,57, l'intensité des trois bandes à 450 (A<sub>1</sub>), 650 (A<sub>1</sub>) et 760 (E) cm<sup>-1</sup> diminue alors qu'apparaît une nouvelle bande, qui lorsque R augmente, se déplace de 680 à 720 cm<sup>-1</sup>.

-pour  $0,57 \leq R \leq 0,86$ , la bande à 760 cm<sup>-1</sup> a quasiment disparu, le spectre est alors dominé par deux bandes l'une à 720 cm<sup>-1</sup> et l'autre à 650 cm<sup>-1</sup>.

-pour  $R \geq 0,86$ , les spectres s'apparentent à celui de Ti<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>. Pour la composition R = 1, les raies larges, centrées à 650 et 720 cm<sup>-1</sup>, constituent les enveloppes des raies fines de Ti<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> cristallisé, situées respectivement à 634, 645, 671, 705 et à 725 cm<sup>-1</sup>. Notons cependant que la bande à 450 cm<sup>-1</sup> n'a pas totalement disparu.

La comparaison des spectres correspondant aux deux compositions [TeO<sub>2</sub>-0.66 TiO<sub>0,5</sub>] et [TeO<sub>2</sub>-0.66 AgO<sub>0,5</sub>], permet d'associer l'existence de la bande à 280 cm<sup>-1</sup> à la présence de liaisons Ti-O (Fig. 19c).

Différents essais d'enregistrement de spectres de polarisation croisée (VH) ont été effectués. Seul celui correspondant à la composition [TeO<sub>2</sub>-0,57 TiO<sub>0,5</sub>] a pu être exploité. Dans ce cas, la comparaison des spectres VV et VH (Fig. 19d) montre une exaltation des bandes à 760 cm<sup>-1</sup> et 660 cm<sup>-1</sup> (VH) masquant la raie à 720 cm<sup>-1</sup> (VV), ce qui signifie que la première est dépolarisée alors que les deux dernières sont polarisées. Dans le domaine des basses fréquences, l'effet de polarisation n'existe que pour la bande à 450 cm<sup>-1</sup>, la bande à 280 cm<sup>-1</sup> étant dépolarisée. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de l'étude du système TeO<sub>2</sub>-AgO<sub>0,5</sub> (cf. Chapitre III A IV 1 a).

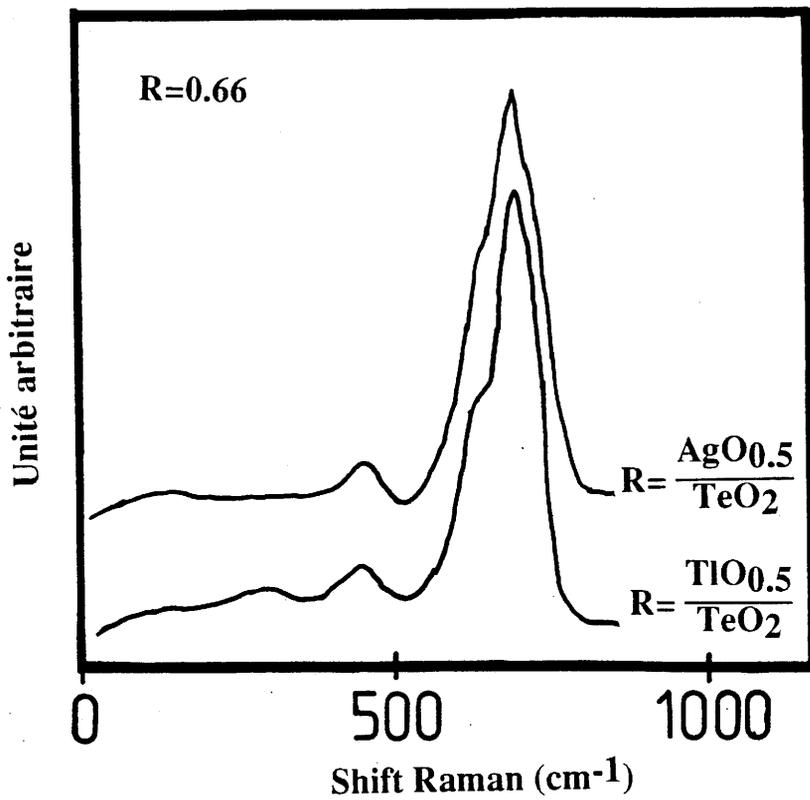


Figure 19c : Spectres de diffusion Raman VV des verres [TeO<sub>2</sub>-0,66 AgO<sub>0,5</sub>] et [TeO<sub>2</sub>-0,66 TiO<sub>0,5</sub>].

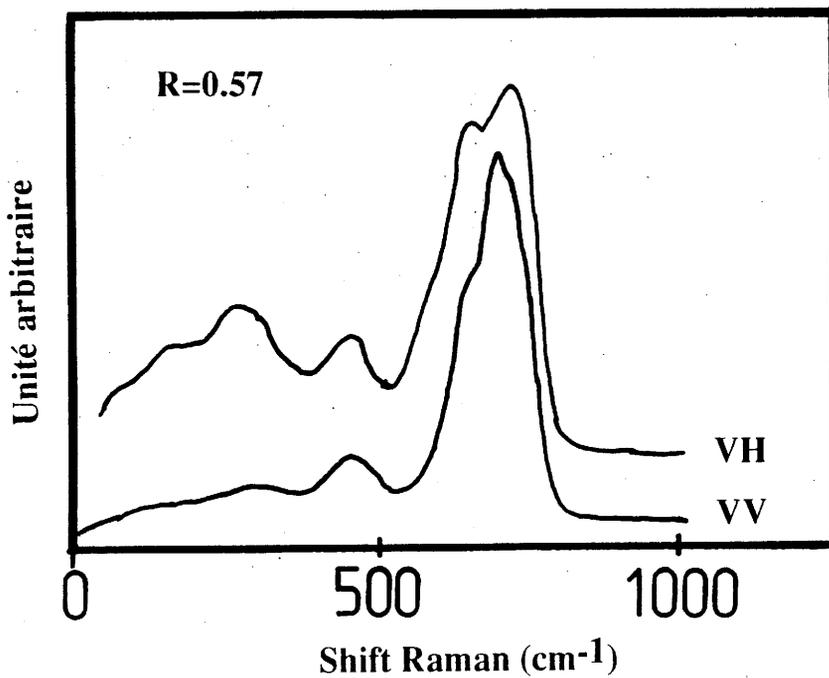


Figure 19d : Spectres de diffusion Raman VVet VH du verre [TeO<sub>2</sub>-0,57 TiO<sub>0,5</sub>].

*Evolution des spectres d'absorption infrarouge avec R (Fig 19a) :*

Les spectres IR de ces matériaux présentent des bandes mal résolues. Cependant, leur évolution s'interprète comme celle des spectres de diffusion Raman lorsque R augmente :

- disparition des modes E et A<sub>2</sub> respectivement situés à 770 et 600 cm<sup>-1</sup>
- apparition, pour des valeurs élevées de R, d'un nouveau spectre qui peut être décrit comme celui correspondant à Tl<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>.

La structure cristalline de Tl<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> a été étudiée par Frit et al. [16]. Cette structure comporte des pyramides trigonales [TeO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, entre lesquelles se placent les atomes de thallium en coordinence trois ou quatre. On sait que α-TeO<sub>2</sub> comporte des bipyramides trigonales [TeO<sub>4/2</sub>].

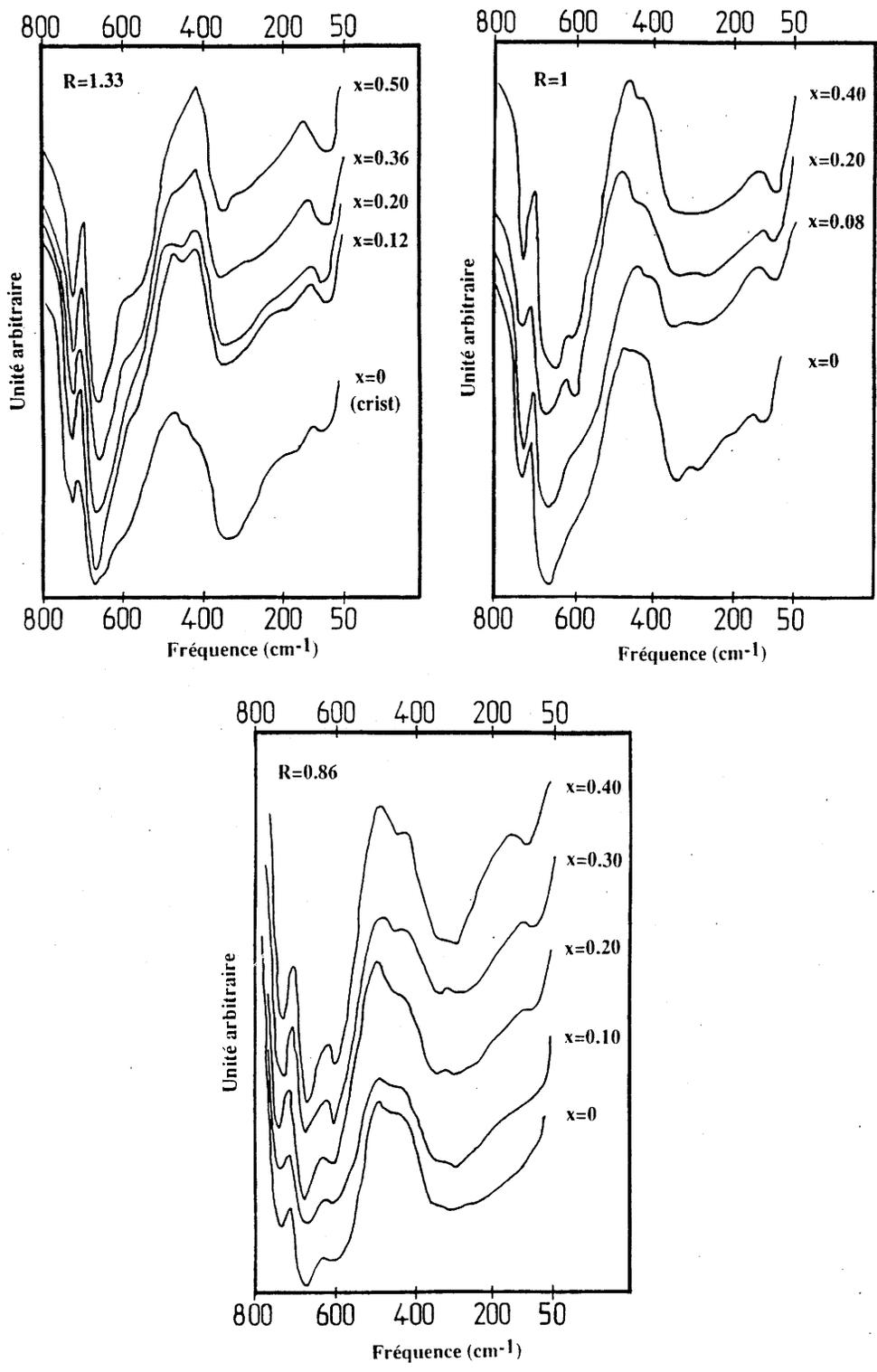
Pour les verres oxygénés, les bandes à 455, 655 et 760 cm<sup>-1</sup>, sont caractéristiques de la présence d'unités [TeO<sub>4/2</sub>], alors que celles à 280, 650 et 720 cm<sup>-1</sup> correspondent aux entités [TeO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>. La présence de ces deux types de groupements est observée pour les valeurs de R comprises entre 0,4 et 0,66.

L'évolution des spectres des verres du binaire [TeO<sub>2</sub>-R TlO<sub>0,5</sub>] peut donc s'interpréter comme le passage continu d'un spectre de type TeO<sub>2</sub> vers celui de type Tl<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>.

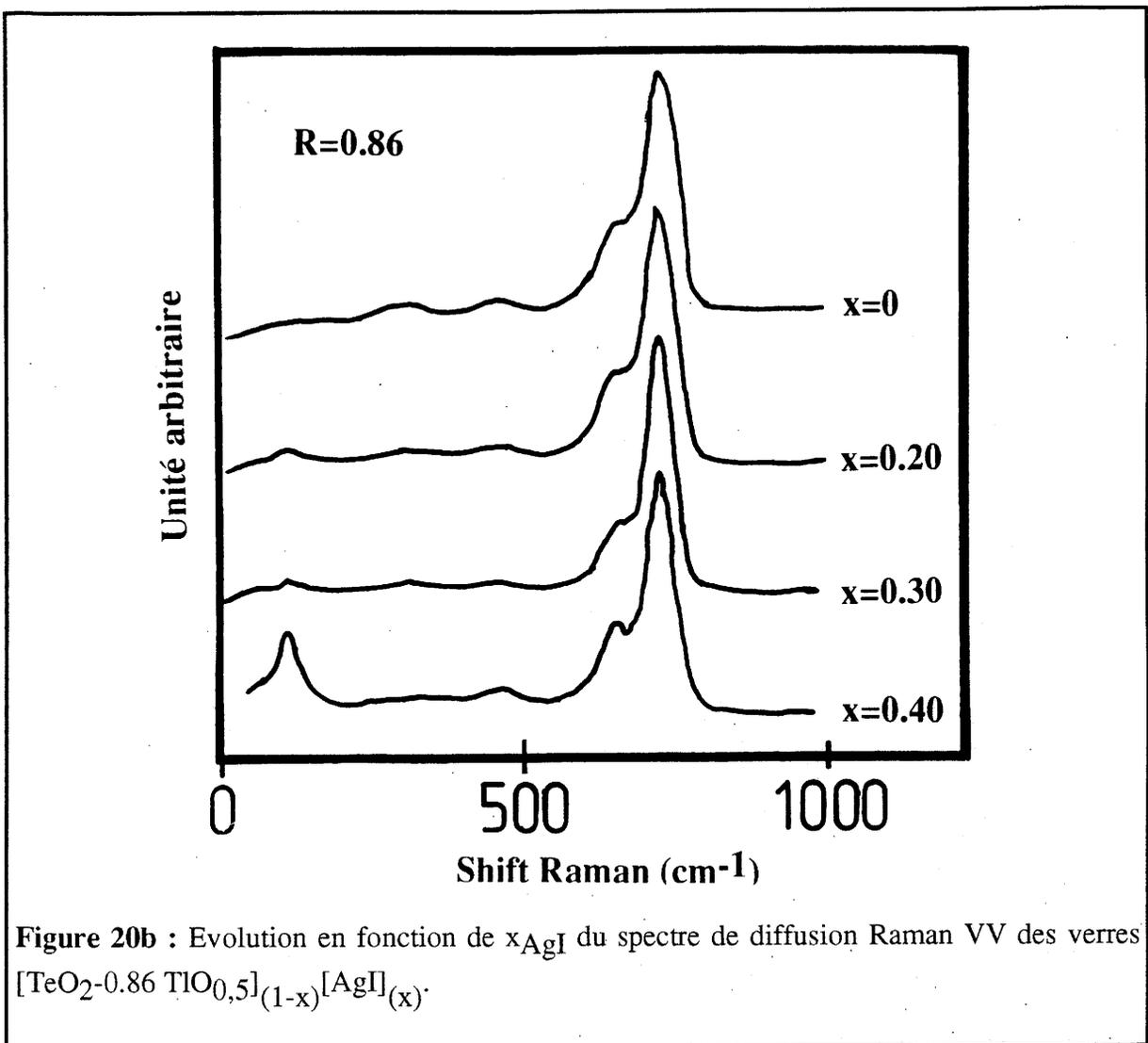
Ces résultats correspondent à ceux obtenus pour le binaire [TeO<sub>2</sub>-R AgO<sub>0,5</sub>], la structure des verres [TeO<sub>2</sub>-R TlO<sub>0,5</sub>] est donc principalement constituée par des entités [O<sub>3/2</sub>TeO<sup>-</sup>] et [TeO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>.

III B IV 1 b Les verres oxyhalogénés [TeO<sub>2</sub>-R TlO<sub>0,5</sub>]<sub>(1-x)</sub>[AgI]<sub>(x)</sub>

La figure 20a présente l'évolution en fonction de x<sub>AgI</sub> du spectre IR des verres correspondant aux valeurs de R égales à 1,33, 1 et 0,86. La figure 20b montre l'évolution du spectre de diffusion Raman pour R = 0,86 en fonction de x<sub>AgI</sub>.



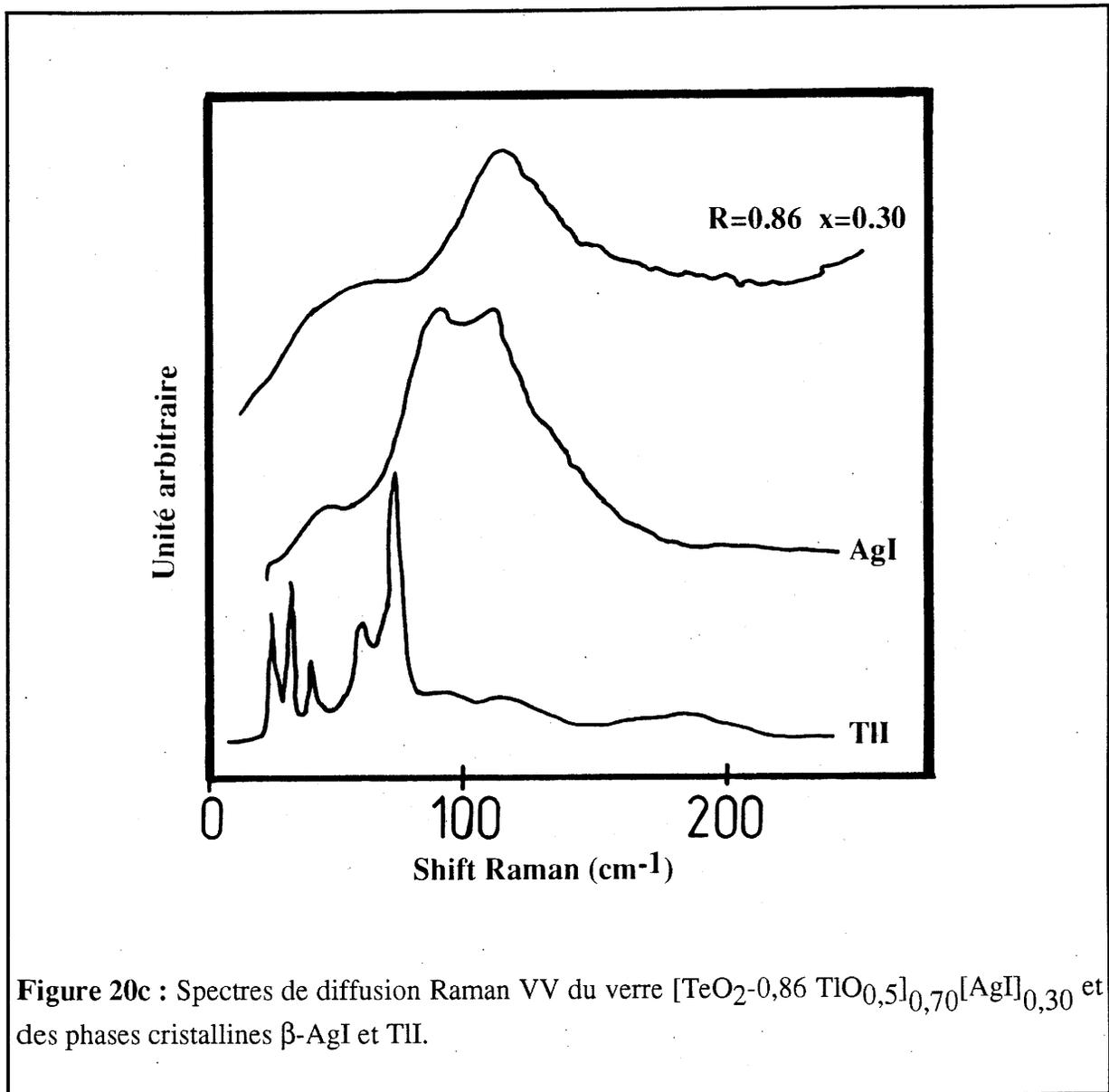
**Figure 20a :** Evolution en fonction de  $x_{AgI}$  du spectre d'absorption IR des verres  $[TeO_2-R TiO_{0,5}]_{(1-x)}[AgI]_{(x)}$  pour différentes valeurs de  $R$  ( $= 1,33 ; 1$  et  $0,86$ ).



Quelle que soit la valeur de R les spectres IR ne sont pas modifiés dans le domaine de hautes fréquences 600-800  $\text{cm}^{-1}$ . La bande qui apparaît à 100  $\text{cm}^{-1}$ , et dont l'intensité augmente avec le taux d'iodure présent est attribuée à des vibrations Ag-I [17]. Le mode de vibration à 100  $\text{cm}^{-1}$  est nettement plus visible sur les spectres de diffusion Raman (Fig. 20b).

La figure 20c permet d'établir la comparaison du spectre du verre  $[\text{TeO}_2-0,86 \text{TiO}_{0,5}]_{0,70}[\text{AgI}]_{0,30}$  avec ceux des poudres cristallines  $\beta\text{-AgI}$  et  $\text{TlI}$ . On note que pour AgI trois bandes sont détectées (40, 85 et 110  $\text{cm}^{-1}$ ), alors que pour TlI six raies apparaissent (23, 30, 38, 57,5, 65 et 70  $\text{cm}^{-1}$ ). Des études antérieures faites sur la variété würtzite de AgI ont

permis d'attribuer les raies à 40 et 85  $\text{cm}^{-1}$  à des processus multiphonons et celle à 110  $\text{cm}^{-1}$  à des vibrations Ag-I [17, 18]. La présence de vibrations Tl-I étant exclue dans le verre (Fig. 20c), la raie observée à 110  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée à la présence de liaisons Ag-I. Ce résultat confirme que l'ion argent dans ces verres est préférentiellement entouré d'iode ; le thallium étant entouré d'ions oxygène.



**Figure 20c :** Spectres de diffusion Raman VV du verre  $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{TiO}_{0,5}]_{0,70}[\text{AgI}]_{0,30}$  et des phases cristallines  $\beta\text{-AgI}$  et TlI.

La comparaison des spectres VV et VH enregistrés pour la composition vitreuse  $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{TiO}_{0,5}]_{0,70}[\text{AgI}]_{0,30}$  (Fig. 20d) montre que la bande à  $110 \text{ cm}^{-1}$  est polarisée.

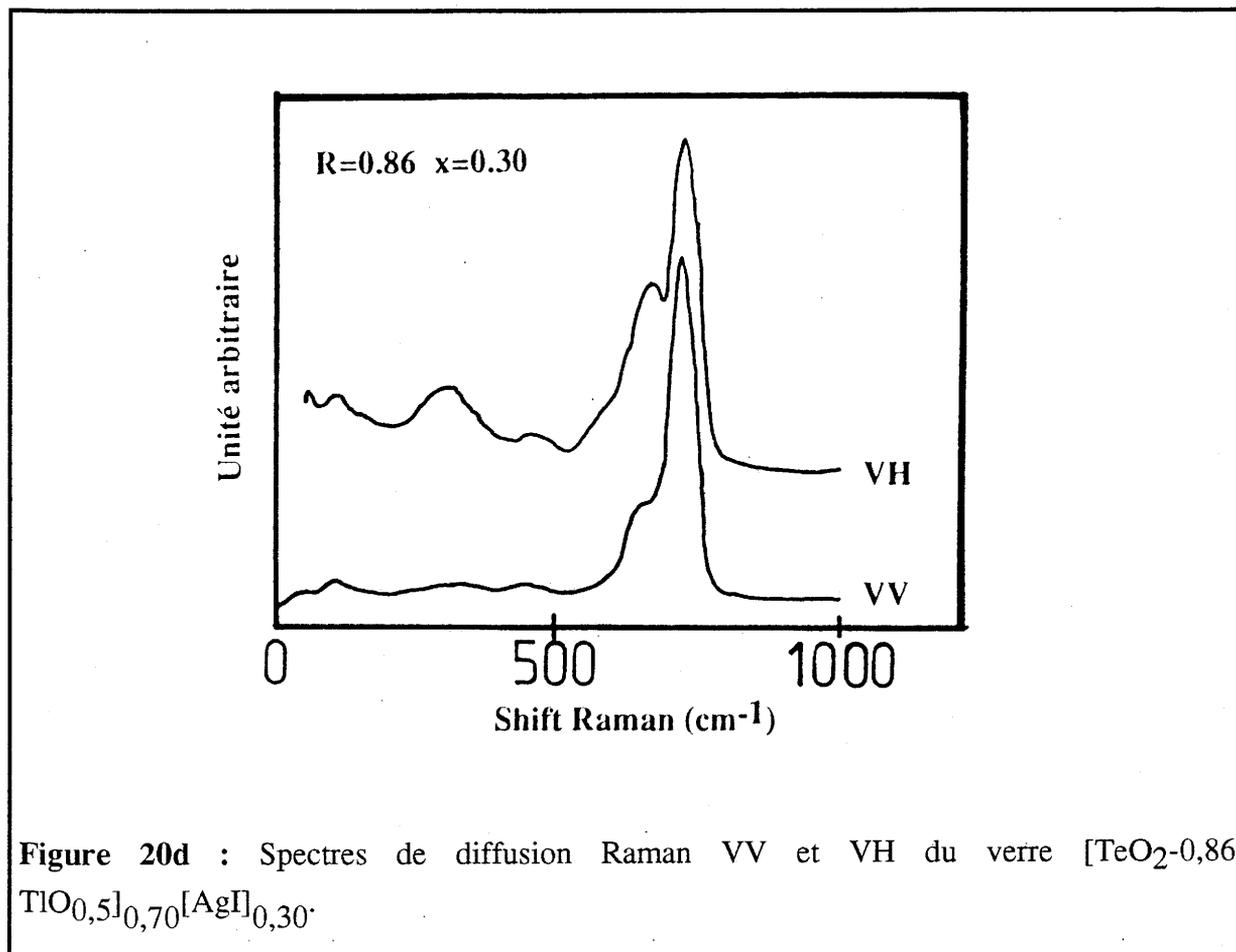


Figure 20d : Spectres de diffusion Raman VV et VH du verre  $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{TiO}_{0,5}]_{0,70}[\text{AgI}]_{0,30}$ .

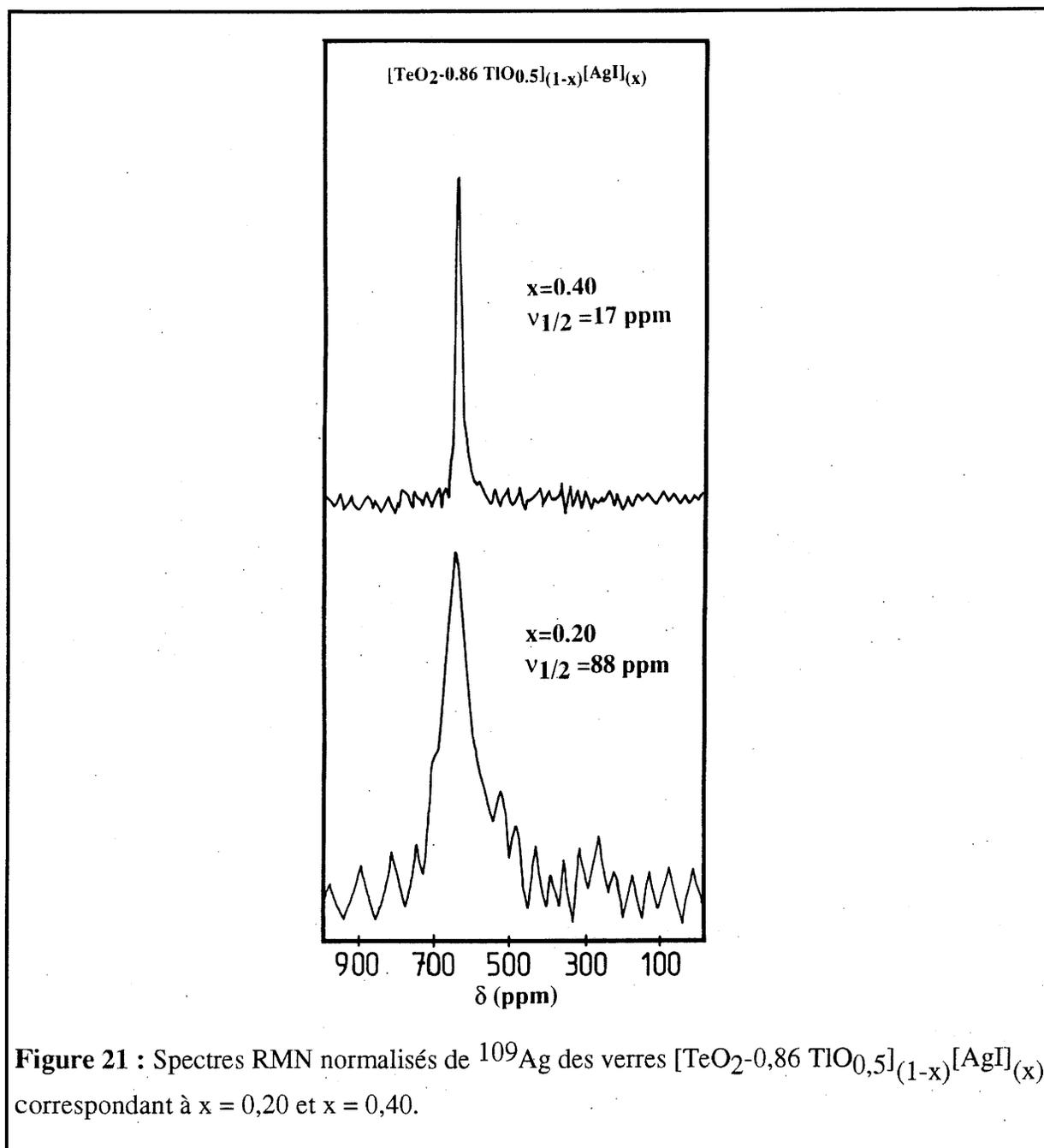
La conclusion de cette étude structurale est donc la même que celle de l'étude des verres de la série A : l'introduction de AgI n'apporte pas de modifications sensibles du réseau oxygéné vitreux  $[\text{TeO}_2\text{-}R \text{TiO}_{0,5}]$ . L'étude confirme, par ailleurs, que pour les verres de la série B, l'environnement du thallium est préférentiellement oxygéné et celui de l'argent iodé.

### III A IV 2 Etude RMN de $^{109}\text{Ag}$

L'étude a porté sur les verres  $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{TiO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$  pour les valeurs de  $x = 0,20$  et  $x = 0,40$ . La figure 21 représente les spectres RMN normalisés de  $^{109}\text{Ag}$  obtenus, ainsi que la largeur à mi-hauteur ( $\nu_{1/2}$ ).

Les courbes sont de forme lorentzienne. On observe que lorsque le taux d'iodure augmente, le déplacement chimique isotrope reste constant (642 ppm), alors que la largeur à mi-hauteur ( $\nu_{1/2}$ ) diminue.

Le fait que le déplacement chimique soit constant implique que l'environnement de l'argent est le même quelque soit la quantité d'ions  $I^-$  présents dans le verre tout au moins pour les valeurs de  $x_{AgI} \geq 0,20$ .



**III C Comparaison des résultats des verres  
de la série A  $[\text{TeO}_2\text{-R AgO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$   
à ceux de la série B  $[\text{TeO}_2\text{-R TiO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$ .  
Conclusions.**

### III C I Comparaison sur le plan structural

#### *III C I 1 Apport de la spectroscopie IR et Raman*

##### *Les verres oxygénés*

Pour les deux systèmes étudiés, les verres présentent une grande analogie structurale. Dans les deux cas, ils sont principalement caractérisés par la présence de trois types d'entités oxygénées :  $[\text{TeO}_4/2]$ ,  $[\text{O}_{3/2}\text{TeO}^-]$  et  $[\text{TeO}_3^{2-}]$ , la coordinence du tellure passant de 4 à 3 lorsque la valeur de R augmente. Cette analogie peut expliquer que les domaines vitreux soient les mêmes.

##### *Les verres oxyiodés*

Dans les deux séries de verres, les spectres IR et Raman qui caractérisent les verres oxygénés se retrouvent sans changements importants pour les verres oxyiodés. La structure vitreuse oxygénée est donc peu sensible à l'iodure d'argent introduit dans les mélanges de départ.

Pour les deux systèmes oxyiodés, les spectres Raman présentent à  $110\text{ cm}^{-1}$  une raie polarisée attribuée à la présence de liaisons Ag-I. Un résultat analogue a été observé dans le cas de l'étude Raman de verres issus des systèmes  $\text{M}_x\text{O}_y\text{-Ag}_2\text{O-AgI}$  (où  $\text{M}_x\text{O}_y = \text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) [4, 19-21]. A partir de la comparaison des spectres relatifs aux variétés allotropiques de l'iodure d'argent avec ceux correspondant aux verres oxyiodés d'argent, les auteurs ont pu attribuer la bande à  $110\text{ cm}^{-1}$  aux modes d'élongation des liaisons  $\text{Ag}^+\text{-I}^-$  appartenant à des

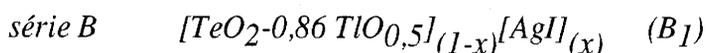
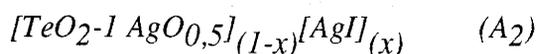
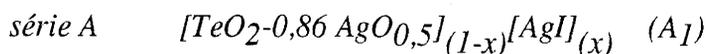
groupements pseudo-tétraédriques de type  $\text{AgI}_4$  [19-21]. Notre étude confirme l'existence de tels groupements au sein des deux séries de verres à base de  $\text{TeO}_2$ .

Le résultat des études par spectroscopie IR et Raman montre donc la présence au sein des verres oxyiodés des mêmes entités oxygénées que celles rencontrées dans les verres oxygénés  $\text{TeO}_2\text{-MO}_{0.5}$  ( $M = \text{Ag}$  ou  $\text{Tl}$ ), avec à proximité, d'autres entités contenant des ions  $\text{Ag}^+$  dont l'environnement serait préférentiellement ou totalement constitué d'ions  $\text{I}^-$  ( $\text{AgI}_4$ ).

Dans le cas des verres contenant l'ion  $\text{Tl}^+$ , celui-ci est préférentiellement situé dans un environnement oxygéné.

### III C I 2 Apport de la RMN de $^{109}\text{Ag}$

La figure 22 permet la comparaison des variations du déplacement chimique  $\delta$  en fonction de  $x_{\text{AgI}}$  pour les deux séries de verres :



La bibliographie donne pour le déplacement chimique de  $^{109}\text{Ag}$  :

- 690 et 720 ppm respectivement pour  $\alpha\text{-AgI}$  et  $\beta\text{-AgI}$  [22]. Dans le cas de  $\beta\text{-AgI}$ , le résultat a été confirmé.

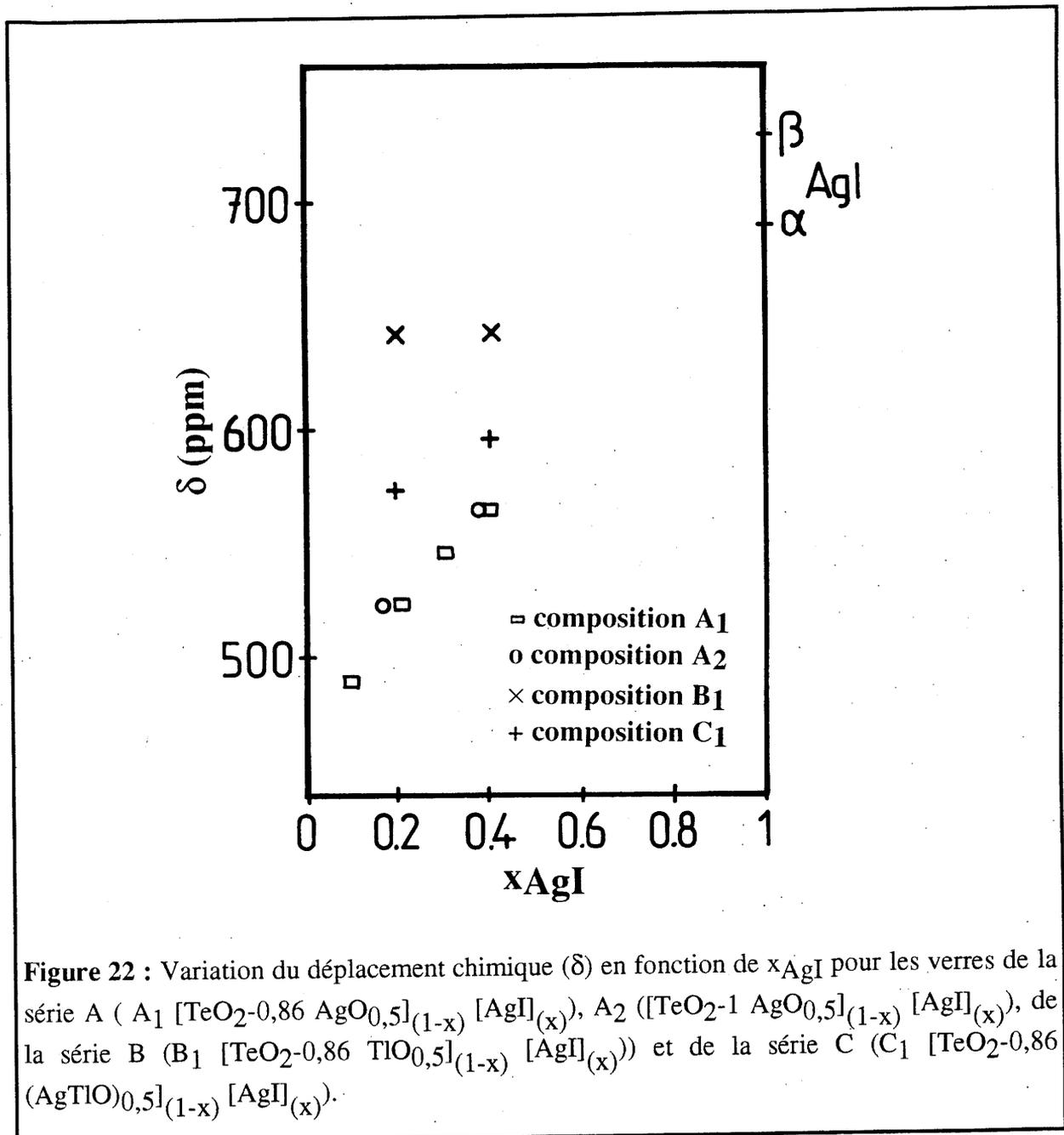
- 300 et 400 ppm pour un environnement oxygéné dans les verres  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$  [13].

La connaissance du déplacement chimique de  $^{109}\text{Ag}$  dans les verres oxygénés  $[\text{TeO}_2\text{-R AgO}_{0.5}]$  pour  $R = 0,86$ , n'a pas été possible. En effet, malgré des périodes d'accumulations très longues (minimum quatre jours), la raie de résonance de  $^{109}\text{Ag}$  n'a pas pu être nettement différenciée du bruit de fond. Nous retiendrons donc les valeurs bibliographiques de  $\delta$  citées précédemment pour un environnement oxygéné de l'argent.

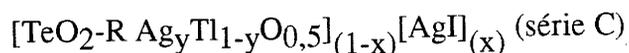
Pour les verres de la série A ( $\text{A}_1$  et  $\text{A}_2$ ), le déplacement chimique augmente de  $\delta = 490$  à  $565$  ppm, lorsque  $x_{\text{AgI}}$  varie de  $0,10$  à  $0,40$ . D'après les résultats bibliographiques ci-

dessus, cette augmentation traduit le fait que l'environnement moyen de l'argent comporte de plus en plus d'iode lorsque la quantité de AgI introduit augmente.

Pour le verre de composition B<sub>1</sub>, le déplacement chimique est égal à 640 ppm et n'évolue pas pour  $x_{\text{AgI}} \geq 0,20$ . L'invariance de  $\delta$  et sa valeur élevée montre que l'argent dans ces verres est essentiellement iodé, ce qui confirme par ailleurs les autres études structurales faites sur la série B.



Il nous a paru intéressant d'étudier la variation du déplacement chimique, en fonction de  $x_{\text{AgI}}$ , dans des verres de compositions intermédiaires entre ceux de la série A et ceux de la série B, tels que leur composition soit :



Dans ces verres, on s'attend à trouver un environnement mixte oxyiodé de l'ion argent dont la teneur en oxygène est fonction de  $y$ .

Pour cette étude, nous avons retenu la valeur  $R = 0,86$  et  $y = 0,50$ . La composition du verre  $C_1$  sera donc  $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{Ag}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{O}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$ .

La figure 23 présente les spectres obtenus pour les valeurs 0,20 et 0,40 de  $x_{\text{AgI}}$  ainsi que les largeurs à mi-hauteur. L'évolution de  $\delta$  en fonction de  $x_{\text{AgI}}$  est aussi représenté sur la figure 22.

On note que le déplacement chimique des verres  $C_1$  augmente avec  $x_{\text{AgI}}$ . Les valeurs correspondantes sont intermédiaires entre celles obtenues pour les verres des séries A et B traduisant que l'environnement de  $\text{Ag}^+$  comporte une proportion plus grande d'iode que dans le cas des verres de la série A. Pour une valeur donnée de  $x_{\text{AgI}}$  et de  $R$  ( $R = 0,86$ ),  $\delta$  augmente avec la valeur du rapport  $\frac{\text{Tl}_{0,5}}{\text{Ag}_{0,5}}$ .

Pour les verres des séries A, B, et C, la largeur mi-hauteur diminue quand le taux d'iodure croît. Nous reviendrons sur ce point au chapitre IV.

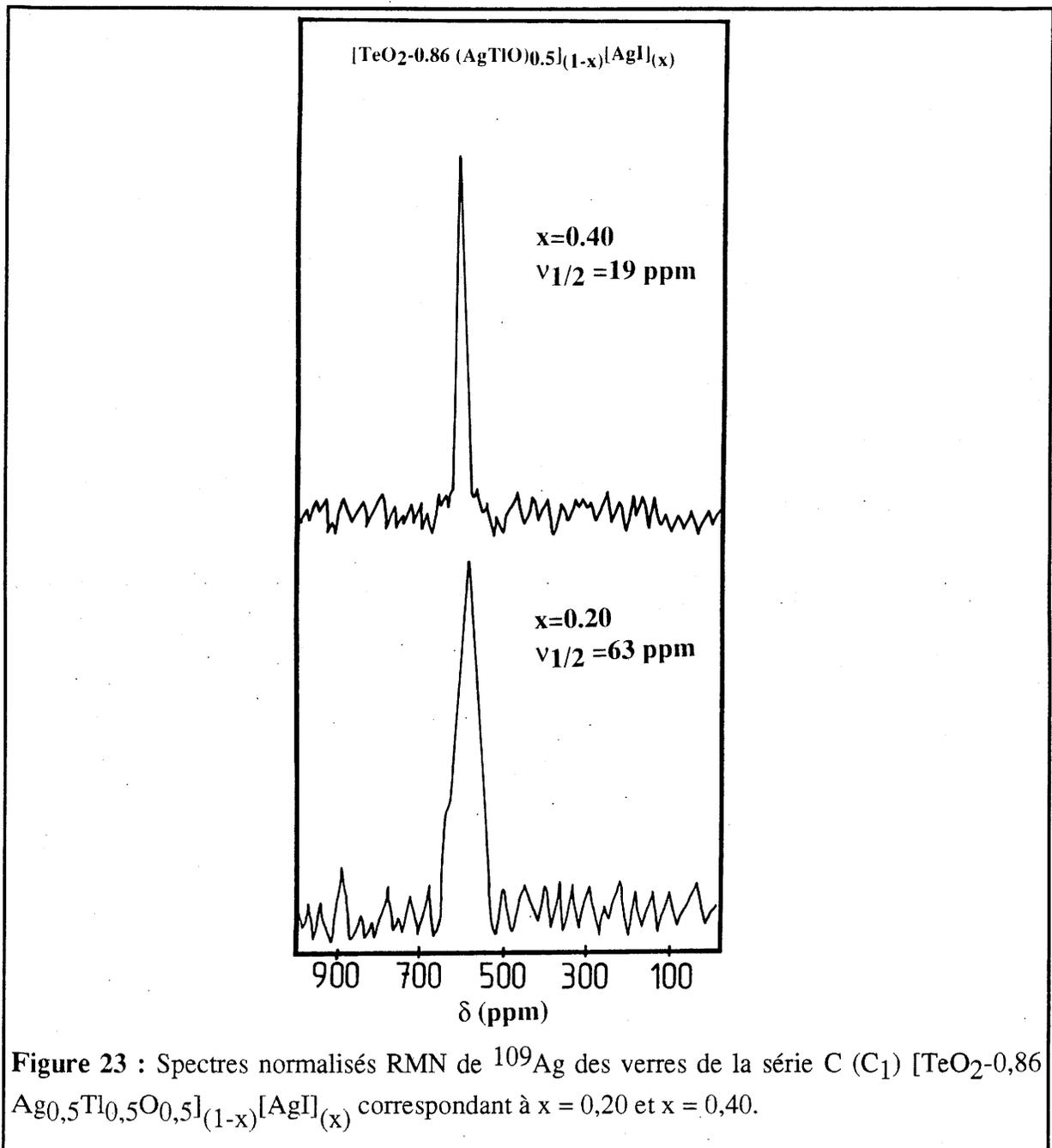
### III C I 3 Conclusion

Pour les verres de la série B  $[\text{TeO}_2\text{-R TlO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$ , l'étude structurale par spectroscopie IR et Raman a montré que le thallium était dans un environnement oxygéné et l'argent dans un environnement iodé pour  $x_{\text{AgI}} \geq 0,20$ . Ce résultat est confirmé par ailleurs par la nature des phases obtenues lors de la cristallisation de ces verres. Les résultats de l'étude RMN sont en parfait accord avec cette conclusion.

L'évolution du déplacement chimique lorsque l'on passe de la série B, à la série C puis à la série A, montre que l'argent se substitue partiellement ou totalement au thallium dans son environnement oxygéné.

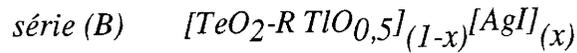
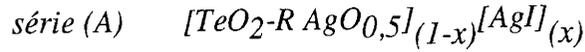
Dans les verres de la série A, les ions  $\text{Ag}^+$  auraient deux types d'environnements l'un oxygéné, l'autre iodé. L'existence dans le verre d'ions  $\text{Ag}^+$  entouré d'ions  $\text{I}^-$  est par ailleurs confirmée par l'étude Raman dès  $x_{\text{AgI}} \approx 0,20$ .

Par ailleurs, un seul pic apparaît sur les spectres RMN effectués à température ambiante. L'existence éventuelle de deux sous-groupes d'ions  $\text{Ag}^+$  de mobilité différente n'a donc pas pu être mise en évidence.



### III C II Comparaison des propriétés de transport

Comme nous l'avons déjà vu (Fig. 17 et 18), les variations en fonction de  $x_{\text{AgI}}$  de  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$  et  $\Delta E$  présentent de grandes analogies pour les verres des deux séries (A) et (B) : quelque soit R,  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$  augmente avec  $x_{\text{AgI}}$  et  $\Delta E$  diminue.

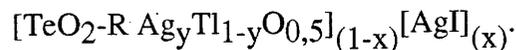


Cependant pour un même taux d'iodure, la conductivité des verres de la série B est toujours inférieure à celle de la série A.

Pour les verres de la série A, la conductivité augmente quand R diminue uniquement pour  $x_{\text{AgI}} \geq 0,20$ . Il n'en est pas de même, pour les taux d'iodure inférieurs où la conductivité augmente avec R, c'est à dire lorsque le nombre des ions argent liés aux entités oxygénées augmente. Cette remarque peut s'expliquer par la participation aux propriétés de transport des ions  $\text{Ag}^+$  ayant un environnement oxygéné. Cependant, celle-ci n'est pas équivalente selon que l'argent soit préférentiellement environné d'oxygène ou d'iode. En effet, ceci est parfaitement illustré par la variation de  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$  en fonction de la concentration totale en ions argent (cf Fig. 5).

En revanche, pour les verres de la série B, la conductivité augmente quand R diminue et ceci quelque soit le taux d'iodure  $x_{\text{AgI}}$  (Fig. 17). Ce résultat montre que la présence d'entités oxygénées chargées tel que  $\text{TeO}_3^{2-}$  par exemple, dont le nombre augmente avec R, a une influence néfaste sur les propriétés de transport des ions  $\text{Ag}^+$ , bien que les ions  $\text{Ag}^+$  ne soient pas liés à ces entités.

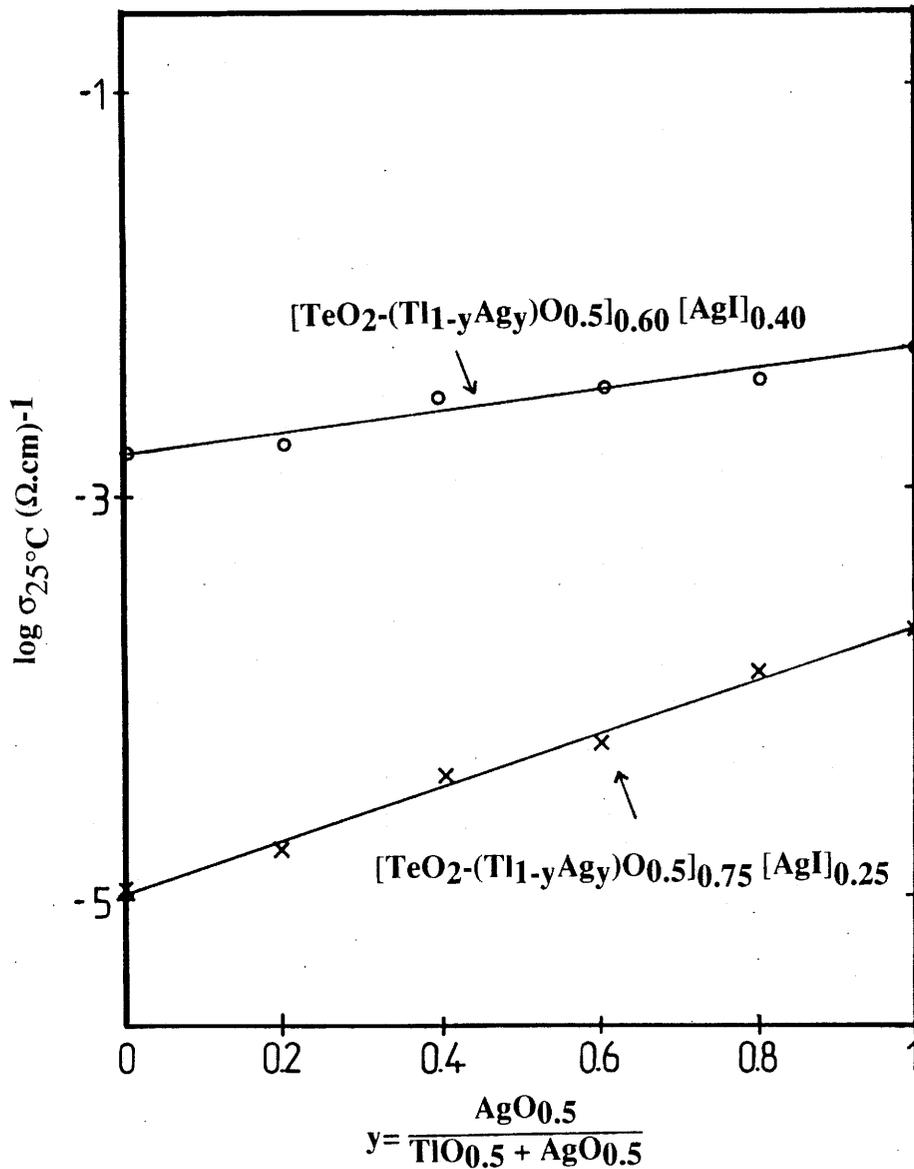
Comme pour les études structurales, il était intéressant d'étudier la variation de  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$  en fonction de y à taux d'iodure constant, pour les verres de la série C de composition :



La figure 24 montre les résultats obtenus pour les compositions correspondant à  $R = 1$  pour  $x_{\text{AgI}} : 0,25$  et  $0,40$ . Dans les deux cas, une augmentation de  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$  avec y est observée. Cette variation traduit bien la participation des ions  $\text{Ag}^+$  ayant un environnement

oxygéné à la conduction. On remarque également que l'augmentation est plus rapide dans le cas où  $x_{\text{AgI}}$  est le plus faible. Donc, la contribution à la conduction des ions argent environnés d'oxygène est d'autant plus grande que le taux d'iodure est plus faible.

Par ailleurs, il est important de noter que la variation linéaire de  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$  avec  $y$  traduit l'absence d'effet de cations mixtes.



**Figure 24 :** Variation de  $\log \sigma$  à  $25^\circ\text{C}$  en fonction de  $y$  pour les verres de la série C  $[\text{TeO}_2 - \text{R} \text{Tl}_{1-y}\text{Ag}_y\text{O}_{0.5}]_{(1-x)} [\text{AgI}]_{(x)}$  correspondant à la valeur  $R = 1$  avec  $x = 0,25$  et  $x = 0,40$ .

### III C III Conclusions

Les verres  $[\text{TeO}_2\text{-R AgO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$  s'apparentent aux autres familles de verres oxyhalogénés d'argent étudiés par les auteurs antérieurs.

Ces verres comportent des entités oxygénées dans lesquelles la coordinence du tellure diminue progressivement de 4 à 3 lorsque R augmente.

Pour des valeurs de  $x_{\text{AgI}}$  suffisamment élevées ( $x_{\text{AgI}} \approx 0,20$ ) les verres contiennent à proximité des entités oxygénées, des ions  $\text{Ag}^+$  dans des environnements iodés. La présence de groupements  $\text{AgI}_4$  semble probable.

La conductivité ionique augmente régulièrement avec  $x_{\text{AgI}}$ . Elle met en jeu préférentiellement les ions argent ayant un environnement halogéné, les ions argent liés aux entités oxygénées participant dans une moindre mesure aux processus de conduction.

Il est possible de substituer des ions thallium partiellement ou totalement aux ions argent liés aux entités oxygénées. Lorsque la substitution est totale l'argent se trouve dans un environnement iodé.

Pour une valeur de  $x_{\text{AgI}}$  suffisamment élevée ( $x_{\text{AgI}} \approx 0,20$ ), le modèle du "Cluster Bypass" peut s'appliquer aux verres tellurites : des amas comportant des entités oxygénées tels que  $[\text{TeO}_4/2]$ ,  $[\text{O}_{3/2}\text{TeO}^-]$  et  $[\text{TeO}_3^{2-}]$  seraient entourés d'un tissu connectif constitué d'ions  $\text{Ag}^+$  tétraiodocoordinnés, dont l'importance augmente avec  $x_{\text{AgI}}$ . La conduction des ions est préférentiellement assurée le long de chemins privilégiés localisés dans le continuum de AgI.

Pour les faibles taux d'iodure, les études structurales ne nous permettent pas de conclure quant à l'environnement iodé ou oxyiodé de l'argent.

Il était logique, compte tenu de nos résultats, de chercher à substituer également le thallium à l'argent dans son environnement iodé. L'intérêt d'une telle étude était renforcée par l'existence dans le binaire AgI-TII d'un eutectique "profond" (cf Chap I D II) nous laissant espérer l'existence de verres entièrement iodés.

### III D Références

- [1] H. W. Sun, B. Tanguy, J. M. Réau, J. J. Videau, J. Portier, et P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, **70**, 141 (1987).
- [2] N. Mochida, K. Takakashi, K. Nakata et S. Shibusawa, *Yoggo-Kyokai-Shi.*, **86**, 317 (1978).
- [3] T. Minami, K. Imazawa et M. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, **42**, 469 (1980).
- [4] R. Mercier, M. Tachez, J. P. Malugani et C. Rousselot, *Mat. Chem. Phys.*, **23**, 13 (1989).
- [5] B. Ayrault, E. A. Decamps, F. Abba, Y. Marqueton et M. Durand, *Solid state Comm.*, **11**, 639 (1972).
- [6] A. S. Pine et G. Dresselhaus, *Phys. Rev.*, **B5**, 408 (1972).
- [7] Y. Dimitriev, V. Dimitrov et M. Arnaudov, *J. Mat. Sci.*, **18**, 1353 (1983).
- [8] R. Masse, J. C. Guitel et I. Torjman, *Mat. Res. Bull.*, **15**, 431 (1980).
- [9] M. Arnaudov, V. Dimitrov, Y. Dimitriev et L. Markova, *Mat. Res. Bull.*, **17**, 1121 (1982).
- [10] T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsaka et M. Tinowa, *J. Non-Cryst. Solids*, **144**, 128 (1992).
- [11] T. Yoko, K. Kamiya, K. Tanaka, H. Yamada et S. Sakka, *Nippon Seram. KyoKai Gaku Ronb.*, **97**, 289 (1989).
- [12] G. L. Bottger et A. L. Geddes, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3000 (1967).
- [13] M. Villa, G. Chiodelli, A. Magistris et G. Licheri, *J. Chem. Phys.*, **85**, 2392 (1986).
- [14] M. D. Ingram, *Phil. Mag.* **60**, 729 (1989).
- [15] V. Kozhukharov, M. Marinov, I. Gugov, H. Burger et W. Wogel, *J. Mater. Science*, **18**, 1557 (1983).
- [16] B. Frit et D. Mercurio, *Rev. Chim. Min.*, **17**, 19 (1980).
- [17] G. L. Bottger et C. V. Damsgard, *J. Chem. Phys.*, **57**, 1215 (1972).
- [18] R. C. Hanson, T. A. Fjeldly et M. D. Hocheimer, *Phys. Stat. Solid.*, **B70**, 567 (1975).
- [19] G. Carini, M. Cutroni, A. Fontana, G. Mariotto et F. Rocca, *Phys. Rev.*, **B29**, 3567 (1984).

- [20] A. Fontana et F. Roca, *Phys. Rev.*, **B36**, 9279 (1987).
- [21] M. C. R. Shastry et K. J. Rao, *Solid State Ionics*, **44**, 289 (1991).
- [22] K. B. Becker et E. V. Goldammer, *J. Chem. Phys.*, **48**, 193 (1980).

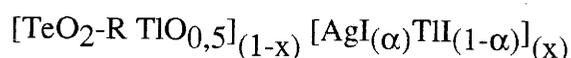
## **Chapitre IV**

**Les verres obtenus à partir du système**

**TeO<sub>2</sub>-TiO<sub>0,5</sub>-AgI-TlI**

## A Domaines vitreux et propriétés des verres

Comme nous l'avons fait pour les deux systèmes étudiés précédemment nous exprimerons la composition des verres issus des fontes de mélanges  $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-AgI-TII}$  par la formule :



où R représente le rapport  $\frac{\text{TlO}_{0,5}}{\text{TeO}_2}$ .

### IV A I Domaine vitreux

Les verres ont été obtenus à partir de mélanges en proportions déterminées de  $\text{Tl}_2\text{TeO}_3$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{AgI}$  et  $\text{TII}$ . Ces mélanges portés à fusion à  $400^\circ\text{C}$ , durant 12h, ont été refroidis rapidement par la technique du marteau et de l'enclume (cf. Chap II I 2). Les échantillons vitreux se présentaient sous forme de pastilles ( $e = 1,5 \text{ mm}$ ,  $\phi = 1,5 \text{ mm}$ ).

Bien que des verres existent pour différentes valeurs de  $\alpha$ , notre étude a principalement porté sur ceux pour lesquels  $\alpha = 0,75$ . Cette valeur qui correspond à la composition de l'eutectique le plus riche en iodure d'argent du système  $\text{AgI-TII}$  (Fig 1) [1] nous a permis d'obtenir les verres les plus riches en iodure.

La figure 2 représente le domaine vitreux obtenu et permet de le comparer avec celui du système ne comportant que  $\text{AgI}$  ( $\alpha = 1$ ). Etant donné la température ( $25^\circ\text{C}$ ) à laquelle étaient refroidies les fontes, il ne nous a pas été possible d'obtenir un domaine vitreux s'étendant jusqu'à  $x = 1$ . En effet, dès  $x \geq 0,90$ , les températures de transition vitreuse sont inférieures à  $25^\circ\text{C}$ .

Ainsi que nous l'espérons la substitution partielle de  $\text{TII}$  à  $\text{AgI}$  augmente considérablement l'étendue du domaine vers les compositions très riches en iodure. C'est pour la valeur  $R = 1$  que le taux maximal d'iodure est atteint ( $[\text{TeO}_2\text{-TlO}_{0,5}]_{0,18} [\text{AgI}_{0,75}\text{TII}_{0,25}]_{0,82}$ ).

Ces verres sont de couleur jaune-vert. Ils sont stables vis à vis de l'air humide et de la lumière.

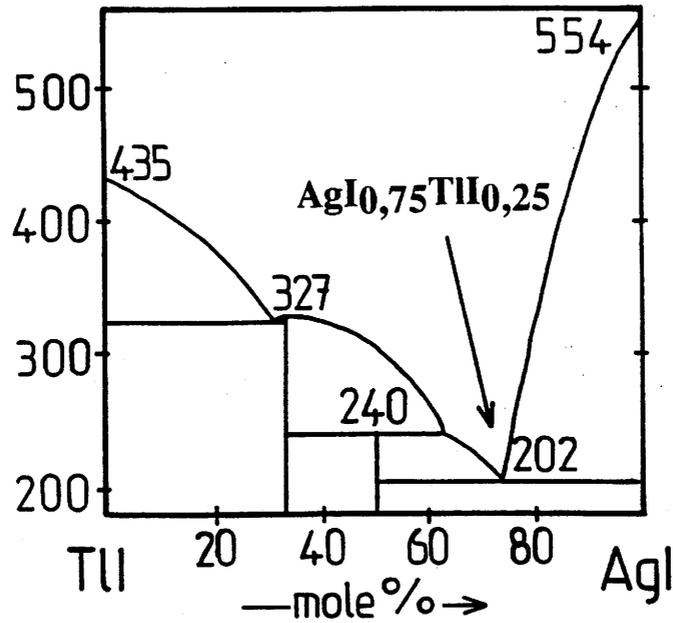


Figure 1 : Diagramme de phases AgI-TlI [1].

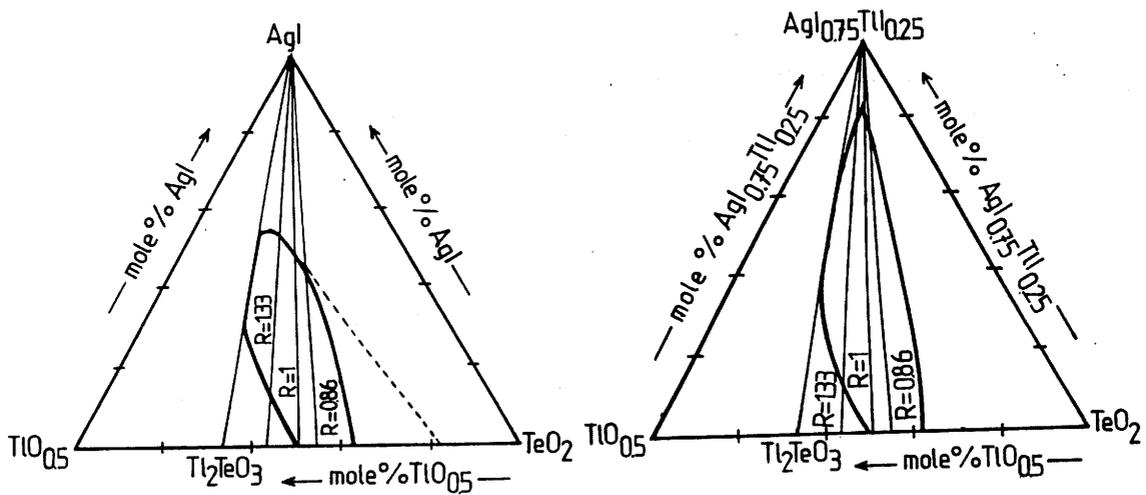


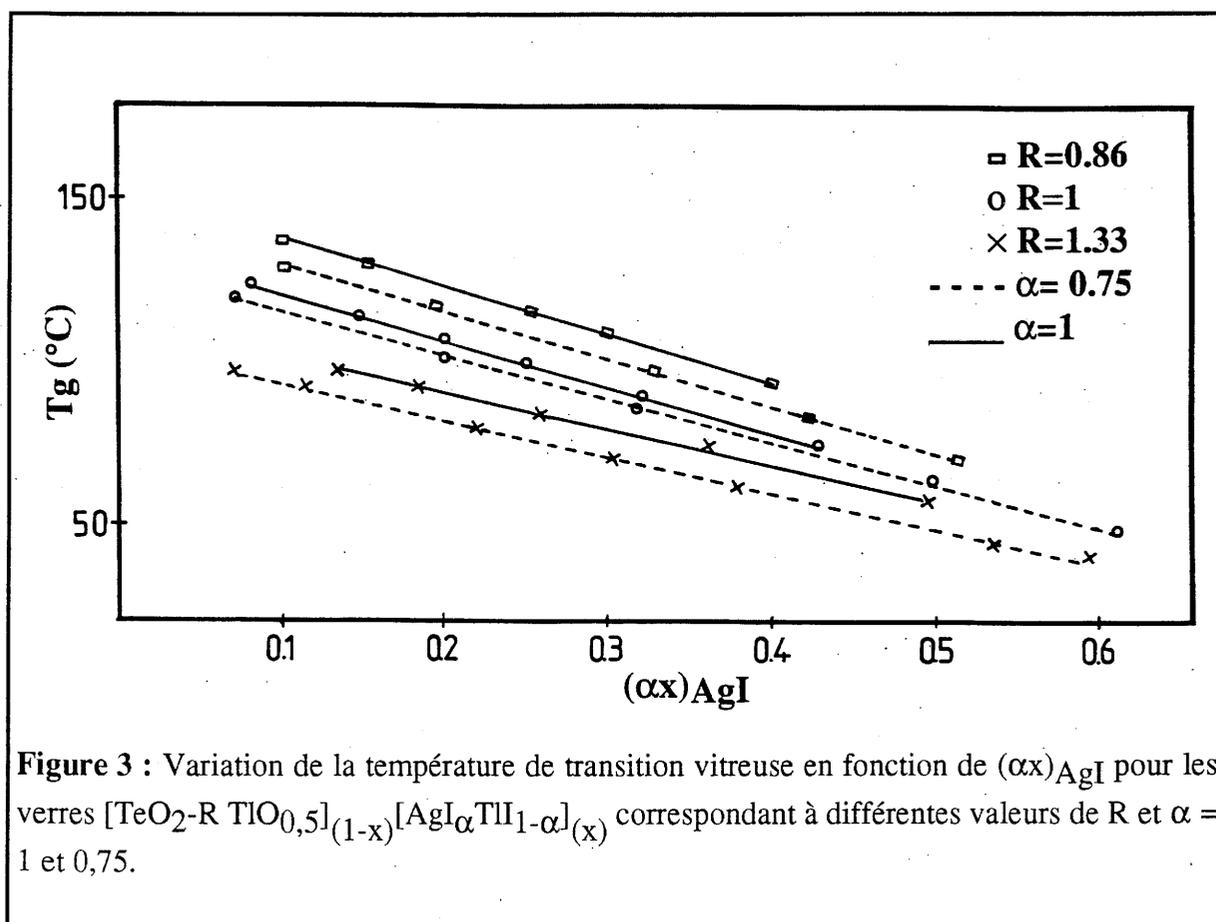
Figure 2 : Domaine vitreux obtenu dans le pseudo-ternaire  $\text{TeO}_2\text{-TlO}_{0,5}\text{-AgI}_{0,75}\text{TlI}_{0,25}$  et à titre de comparaison celui du ternaire  $\text{TeO}_2\text{-TlO}_{0,5}\text{-AgI}$  ( $\alpha = 1$ ).

## IV A II Propriétés thermiques et masses spécifiques

### IV A II 1 Propriétés thermiques

La figure 3 montre les variations de  $T_g$  en fonction de  $(\alpha x)_{AgI}$  pour les verres  $[TeO_2-R TiO_{0,5}]_{(1-x)}[AgI_{0,75}TlI_{0,25}]_{(x)}$  correspondant à différentes valeurs de  $R$  ( 1,33, 1 et 0,86). Nous y avons également reporté les valeurs de  $T_g$  relatives aux verres  $[TeO_2-R TiO_{0,5}]_{(1-x)}[AgI]_{(x)}$  correspondant aux mêmes valeurs de  $R$ .

L'introduction du mélange  $AgI_{0,75}TlI_{0,25}$  à la place de  $AgI$  dans le binaire  $[TeO_2-R TiO_{0,5}]$  entraîne une diminution de  $T_g$ . Pour les deux systèmes ( $\alpha = 1$  et  $\alpha = 0,75$ ), les valeurs de  $T_g$  diminuent quand  $R$  augmente. Cette variation est due à la présence dans les verres d'entités oxygénées de moins en moins condensées quand  $R$  croît (cf. Chap. III B IV 1). Ce fait est un caractère général [2].



**Figure 3 :** Variation de la température de transition vitreuse en fonction de  $(\alpha x)_{AgI}$  pour les verres  $[TeO_2-R TiO_{0,5}]_{(1-x)}[AgI_{\alpha}TlI_{1-\alpha}]_{(x)}$  correspondant à différentes valeurs de  $R$  et  $\alpha = 1$  et  $0,75$ .

## *IV A II 2 Masses spécifiques*

Quelle que soit la composition vitreuse, les masses spécifiques diminuent avec le taux d'iodure (Tableau I). Un résultat analogue a été observé dans le cas des verres correspondant à  $\alpha = 1$  (cf. Chap. III B II 2).

## **IV A III Propriétés électriques**

### *IV A III 1 Nombre de transport*

Les résultats obtenus mettent en évidence que seul les ions  $\text{Ag}^+$  participent à la conduction (Tableau II).

### *IV A III 2 Propriétés de conduction*

La variation de  $\log \sigma T$  en fonction de la température réciproque suit une loi d'Arrhénius (Fig. 4). Les paramètres de conductivité sont rassemblés au tableau I pour différentes compositions.

Les propriétés électriques des verres  $[\text{TeO}_2\text{-R TiO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}(\alpha)\text{TII}(1-\alpha)]_{(x)}$ , pour une température donnée, dépendent des paramètres R,  $\alpha$  et x.

#### **Étude de la variation de $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$ en fonction $(\alpha x)_{\text{AgI}}$**

L'étude de la variation de  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$  en fonction  $(\alpha x)_{\text{AgI}}$  a été réalisée en fixant deux paramètres, le troisième étant variable. Pour chacune des valeurs de R (1,33 ; 1 et 0,86), nous avons pris :

- $\alpha = 1$  et  $\alpha = 0,75$  : x étant variable d'une extrémité à l'autre du domaine vitreux.
- x fixé :  $\alpha$  variant entre 0 et 1.

| $R = \frac{\text{TlO}_{0,5}}{\text{TeO}_2}$ | $\alpha$ | x    | $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) | $\sigma_{25^\circ\text{C}}$<br>( $\Omega\cdot\text{cm}$ ) <sup>-1</sup> | $\Delta E_\sigma$ (eV) | $\sigma_0$<br>( $\Omega\cdot\text{cm}$ ) <sup>-1</sup> .K |
|---|----------|------|-----------------------------|---|------------------------|---|
| 1,33  | 0,30     | 0,50 | 6,82                        | 1,12 10 <sup>-7</sup>   | 0,61                   | 6,91 10 <sup>5</sup>                                      |
|   | 0,60     | 0,50 | 6,60                        | 1,99 10 <sup>-4</sup>   | 0,41                   | 5,01 10 <sup>5</sup>                                      |
|   | 0,80     | 0,50 | 6,50                        | 2,45 10 <sup>-3</sup>   | 0,35                   | 6,02 10 <sup>5</sup>                                      |
|   | 0,75     | 0,15 | 6,94                        | 2,04 10 <sup>-9</sup>   | 0,69                   | 2,81 10 <sup>5</sup>                                      |
|   | 0,75     | 0,39 | 6,70                        | 1,20 10 <sup>-4</sup>   | 0,40                   | 2,08 10 <sup>5</sup>                                      |
|   | 0,75     | 0,79 | 6,31                        | 1,25 10 <sup>-2</sup>   | 0,17                   | 1,38 10 <sup>4</sup>                                      |
| 1   | 0,10     | 0,43 | 6,95                        | 5,37 10 <sup>-10</sup>  | 0,75                   | 7,76 10 <sup>5</sup>                                      |
|   | 0,50     | 0,43 | 6,73                        | 1,34 10 <sup>-5</sup>   | 0,43                   | 7,41 10 <sup>4</sup>                                      |
|   | 0,80     | 0,43 | 6,60                        | 1,25 10 <sup>-3</sup>   | 0,33                   | 1,41 10 <sup>5</sup>                                      |
|   | 0,75     | 0,10 | 6,86                        | 1,25 10 <sup>-10</sup>  | 0,78                   | 5,75 10 <sup>5</sup>                                      |
|   | 0,75     | 0,43 | 6,65                        | 7,94 10 <sup>-4</sup>   | 0,32                   | 6,02 10 <sup>4</sup>                                      |
|   | 0,75     | 0,82 | 6,38                        | 3,50 10 <sup>-2</sup>   | 0,18                   | 1,12 10 <sup>4</sup>                                      |
| 0,86  | 0,60     | 0,40 | 6,61                        | 9,54 10 <sup>-5</sup>   | 0,33                   | 7,58 10 <sup>5</sup>                                      |
|   | 0,70     | 0,40 | 6,60                        | 5,75 10 <sup>-4</sup>   | 0,35                   | 1,41 10 <sup>5</sup>                                      |
|   | 0,80     | 0,40 | 6,59                        | 1,17 10 <sup>-3</sup>   | 0,38                   | 1,31 10 <sup>5</sup>                                      |
|   | 0,75     | 0,12 | 6,76                        | 1,17 10 <sup>-10</sup>  | 0,68                   | 1,09 10 <sup>4</sup>                                      |
|   | 0,75     | 0,44 | 6,52                        | 2,08 10 <sup>-3</sup>   | 0,26                   | 1,54 10 <sup>4</sup>                                      |
|   | 0,75     | 0,69 | 6,47                        | 2,00 10 <sup>-2</sup>   | 0,18                   | 1,02 10 <sup>4</sup>                                      |

**Tableau I** : Masses spécifiques et paramètres de conductivité pour quelques verres de composition  $[\text{TeO}_2\text{-R TlO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}_\alpha\text{TlI}_{1-\alpha}]_x$  correspondant à différentes valeurs de R, de  $x_{\text{AgI}}$  et de  $\alpha$ .

| $R = \frac{\text{TlO}_{0,5}}{\text{TeO}_2}$ | $\alpha$ | x    | $E^\circ_{\text{th Ag}}$ | $E^\circ_{\text{exp Ag}}$ | $E^\circ_{\text{th Tl}}$ | $E^\circ_{\text{exp Tl}}$ | $t_{\text{Ag}}$ | $t_{\text{Tl}}$ |
|---|----------|------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|
| 1,33  | 0,40     | 0,50 | 0,687                    | 0,681                     | 0,869                    | 0                         | 0,991           | 0               |
|   | 0,75     | 0,30 | 0,687                    | 0,682                     | 0,869                    | 0                         | 0,992           | 0               |
| 1   | 0,40     | 0,43 | 0,687                    | 0,683                     | 0,869                    | 0                         | 0,993           | 0               |
|   | 0,75     | 0,65 | 0,687                    | 0,682                     | 0,869                    | 0                         | 0,992           | 0               |
| 0,86  | 0,60     | 0,40 | 0,687                    | 0,993                     | 0,869                    | 0                         | 0,993           | 0               |
|   | 0,75     | 0,55 | 0,687                    | 0,681                     | 0,869                    | 0                         | 0,991           | 0               |

**Tableau II** : Nombre de transport pour quelques compositions vitreuses  $[\text{TeO}_2\text{-R TlO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}_\alpha\text{TlI}_{1-\alpha}]_x$ .

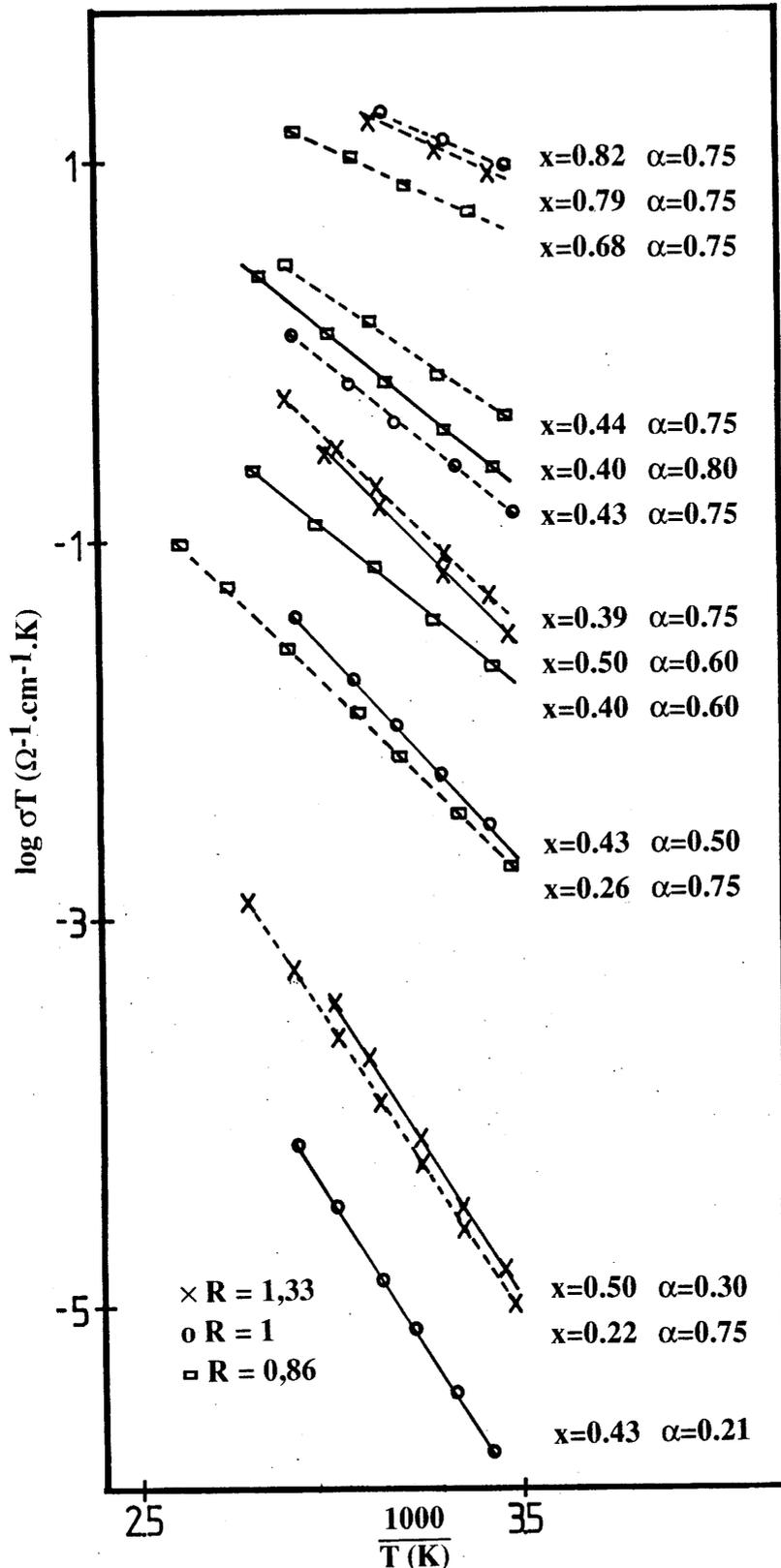
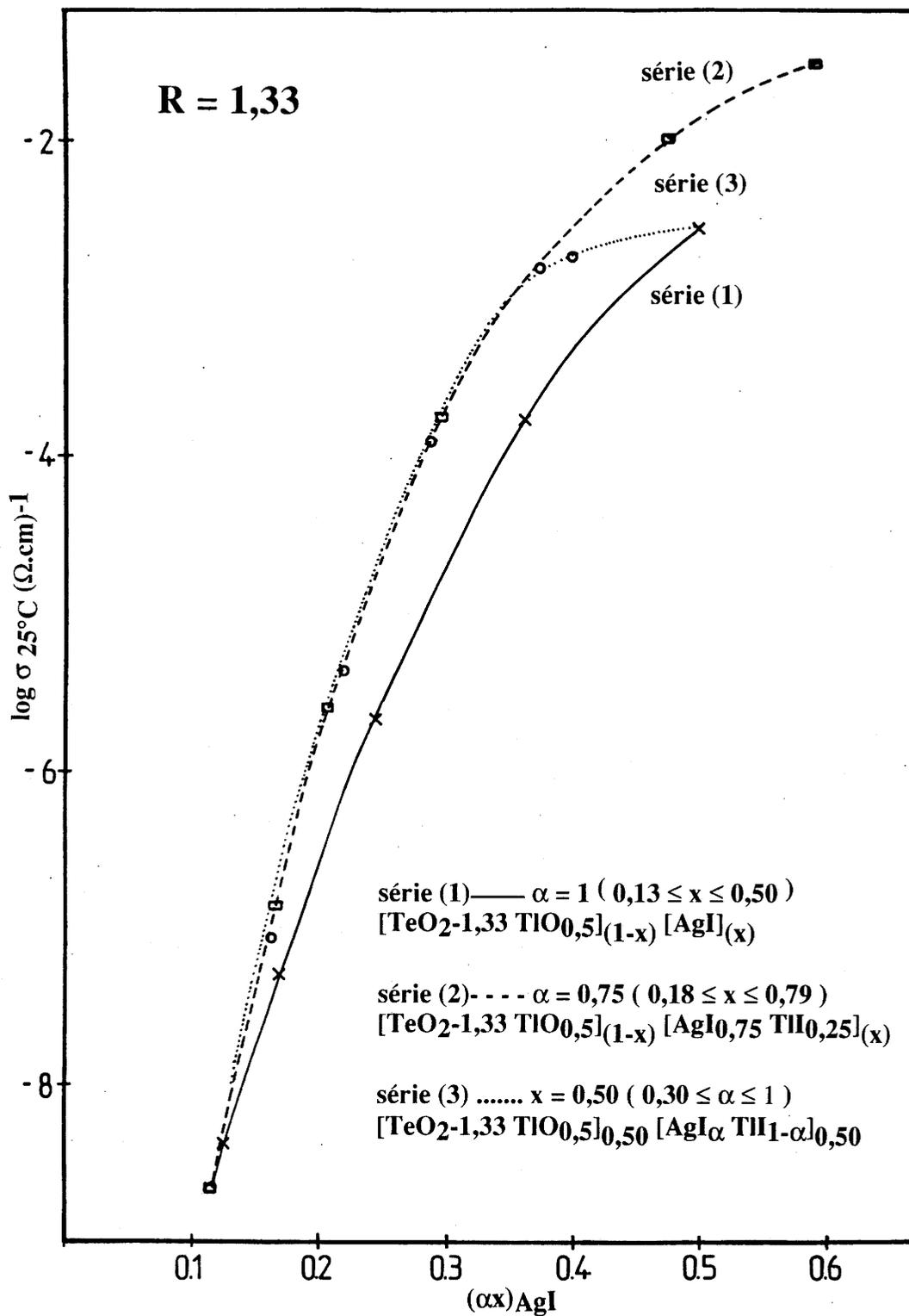


Figure 4 : Variation de la conductivité avec la température pour les verres  $[\text{TeO}_2\text{-R TiO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}(\alpha)\text{TlI}(1-\alpha)]_x$  correspondant à différentes valeurs de R , de x et de  $\alpha$ .



**Figure 5a :** Variation de  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$  en fonction de  $(\alpha x)_{\text{AgI}}$  pour les verres des séries (1), (2) et (3) relatifs à la valeur de R égale à 1,33.

Le tableau III présente les séries retenues pour l'étude.

| [TeO <sub>2</sub> -R TlO <sub>0,5</sub> ] <sub>(1-x)</sub> [AgI(α)TlI(1-α)] <sub>(x)</sub> |              |                 |       |
|--|--------------|-----------------|-------|
| $R = \frac{TlO_{0,5}}{TeO_2}$  | α            | x               | série |
| 1,33   | 1            | 0,13 ≤ x ≤ 0,50 | (1)   |
|  | 0,75         | 0,18 ≤ x ≤ 0,79 | (2)   |
|  | 0,30 ≤ α ≤ 1 | 0,50            | (3)   |
| 1  | 1            | 0,08 ≤ x ≤ 0,43 | (1)   |
|  | 0,75         | 0,10 ≤ x ≤ 0,82 | (2)   |
|  | 0,20 ≤ α ≤ 1 | 0,43            | (3)   |
| 0,86   | 1            | 0,10 ≤ x ≤ 0,40 | (1)   |
|  | 0,75         | 0,12 ≤ x ≤ 0,68 | (2)   |
|  | 0,30 ≤ α ≤ 1 | 0,40            | (3)   |

**Tableau III :** Compositions des différentes séries retenues

Les figures 5a, 5b et 5c représentent les résultats obtenus pour l'étude de la variation de  $\log \sigma_{25^\circ C}$  en fonction de  $\alpha x_{AgI}$  respectivement pour  $R = 1,33, 1$  et  $0,86$ .

On note que quelle que soit la valeur de  $R$ , la conductivité augmente avec le taux d'iodure d'argent de façon sensiblement analogue pour chacune des séries (1), (2) et (3).

Pour l'analyse de l'influence des différents paramètres de composition sur les résultats nous retiendrons la valeur de  $R = 1$  qui présente pour  $\alpha = 0,75$  le plus large domaine vitreux allant d'un verre entièrement oxygéné à un verre très riche en iodure ( $0 \leq x \leq 0,82$ ).

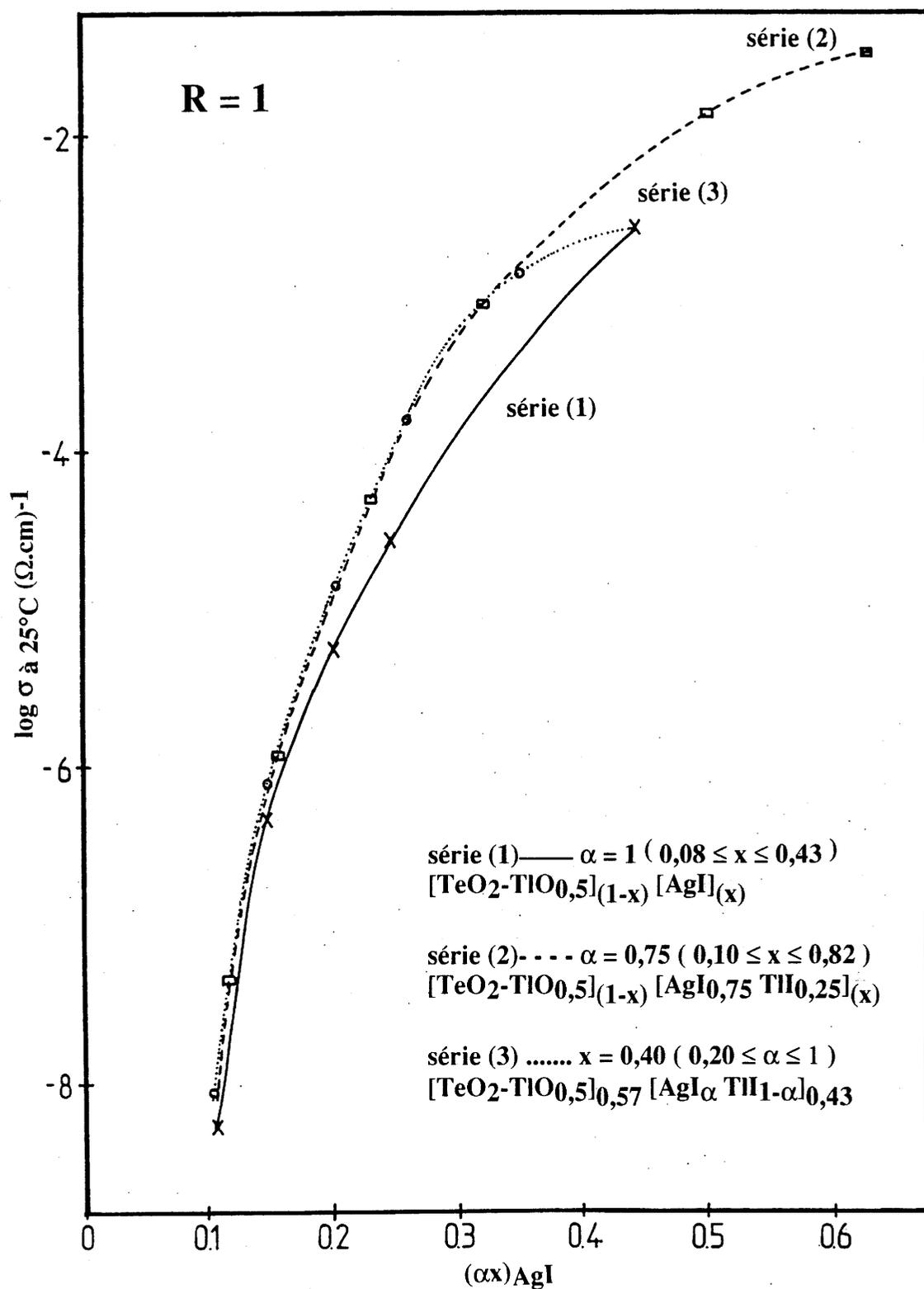
*i influence de la présence de TlI sur les valeurs de  $\sigma_{25^\circ C}$  (R fixé) (Fig. 5b)*

-pour  $(\alpha x)_{AgI} \leq 0,18$  les valeurs de conductivité de ces verres sont très proches, par exemple :

série (1) [TeO<sub>2</sub>-TlO<sub>0,5</sub>]<sub>0,85</sub>[AgI]<sub>0,15</sub>  $\sigma_{25^\circ C} = 4,90 \cdot 10^{-7} (\Omega.cm)^{-1}$

série (3) [TeO<sub>2</sub>-TlO<sub>0,5</sub>]<sub>0,57</sub>[AgI]<sub>0,15</sub>[TlI]<sub>0,28</sub>  $\sigma_{25^\circ C} = 5,10 \cdot 10^{-7} (\Omega.cm)^{-1}$

Pour ces faibles taux d'iodure d'argent, le remplacement du tellurite de thallium par l'iodure de thallium n'a pas d'influence sur les valeurs de la conductivité. La limite supérieure de  $(\alpha x)_{AgI}$  pour laquelle cela se produit dépend de la valeur de  $R$  comme le montre la comparaison des courbes 5a, 5b et 5c.



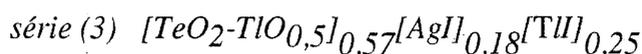
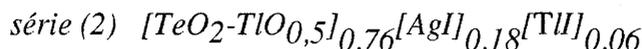
**Figure 5b :** Variation de  $\log \sigma_{25^{\circ}\text{C}}$  en fonction de  $(\alpha x)_{\text{AgI}}$  pour les verres des séries (1), (2) et (3) relatifs à la valeur de R égale à 1.

-pour  $(\alpha x)_{\text{AgI}} \geq 0,18$  la conductivité des verres de la série (3) est supérieure à celle de la série (1). Le rapport de leur conductivité  $\frac{\sigma_3}{\sigma_1}$  est maximum pour  $(\alpha x)_{\text{AgI}} \approx 0,32$ . La valeur de  $\alpha$  (série (3)) correspondante ( $\alpha = 0,75$ ) est celle de la composition de l'eutectique du système AgI-TII (Fig. 1). Pour  $(\alpha x)_{\text{AgI}} \geq 0,18$ , l'introduction de TII augmente donc la conductivité ionique des verres  $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-AgI}$ , bien que le thallium ne soit pas mobile. Cette augmentation de conductivité correspond à une mobilité plus grande des ions  $\text{Ag}^+$  au sein d'un éventuel sous-réseau (AgI-TII), la taille de  $\text{Tl}^+$  entraînant des goulots d'étranglements plus larges pour les porteurs de charge. Nous reviendrons par la suite sur cette interprétation.

*ii comparaison des résultats relatifs aux trois séries*

-  $(\alpha x)_{\text{AgI}} \leq 0,18$

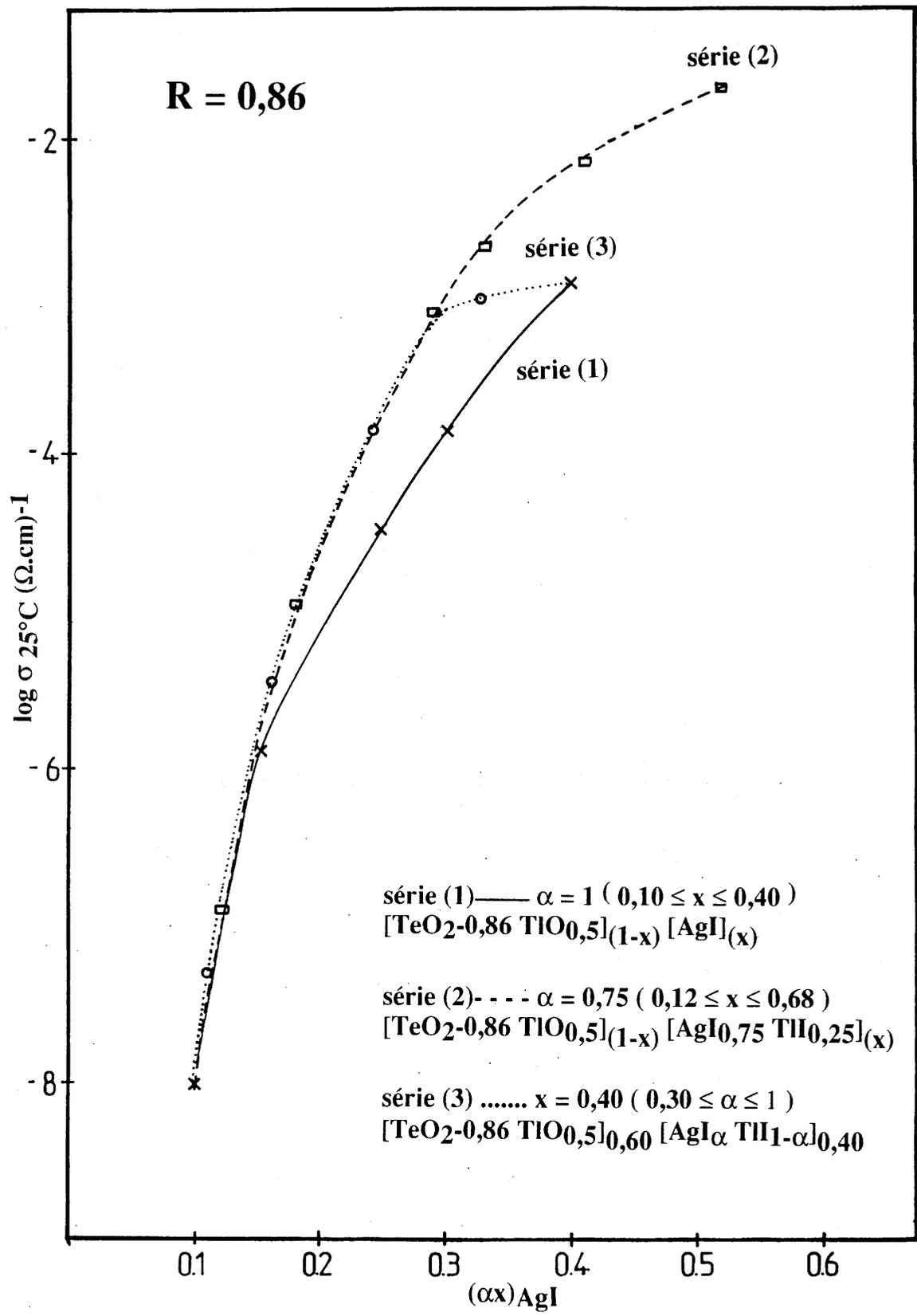
Pour un même  $(\alpha x)_{\text{AgI}}$  donné, les propriétés électriques des séries (2) et (3) sont très proches bien que la composition en TII de la série (2) soit inférieure à celle de la série (3), par exemple :



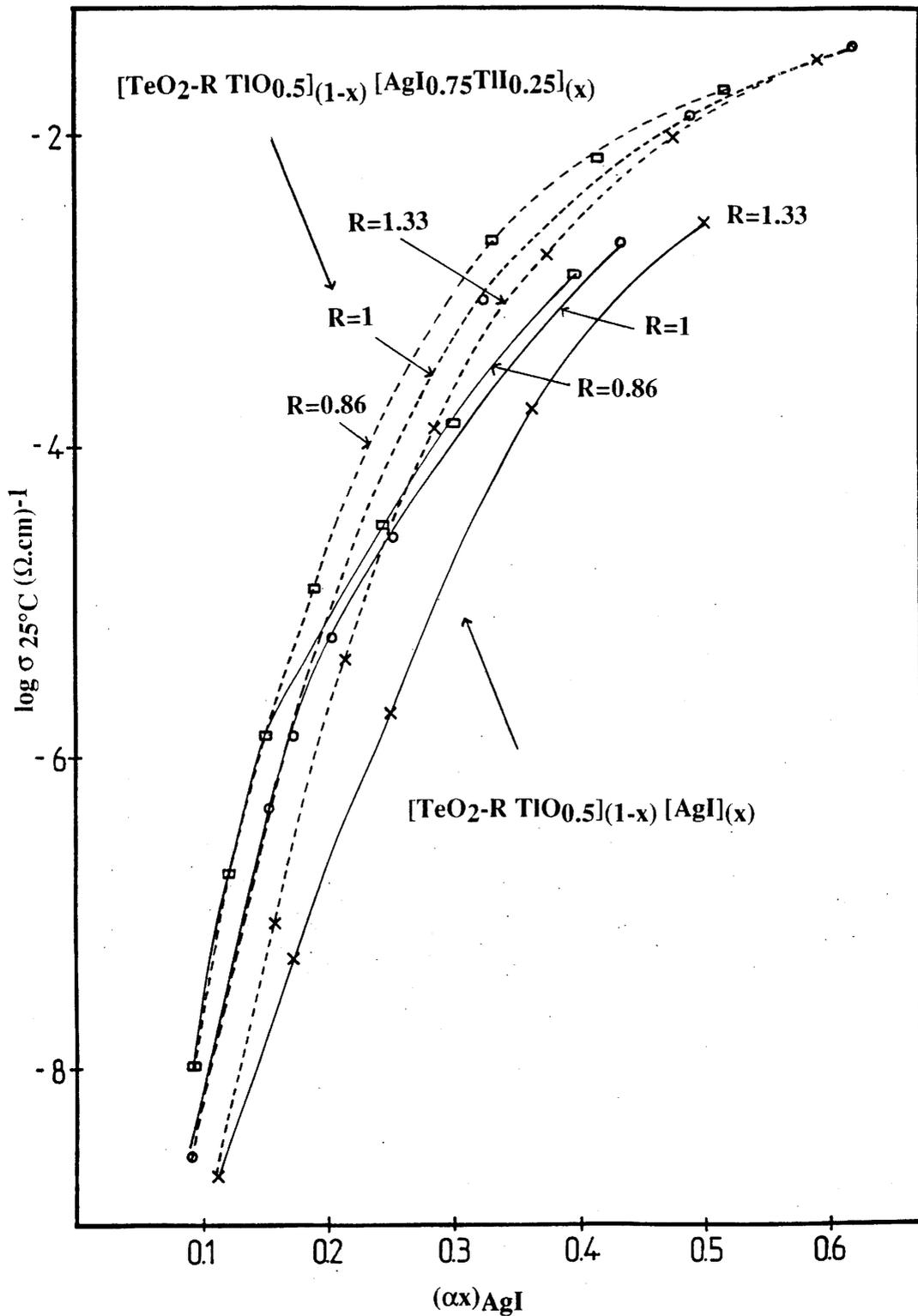
- pour  $0,18 \leq (\alpha x)_{\text{AgI}} \leq 0,32$ , les conductivités des verres de la série (2) et (3) sont très proches et supérieures à celles de la série (1). Ce résultat montre que la présence d'une faible quantité de TII suffit à augmenter la conductivité ionique des verres ne comportant que AgI.

- pour  $0,32 \leq (\alpha x)_{\text{AgI}} \leq 0,43$ , les conductivités des verres de la série (2) sont supérieures à celles de la série (3) bien que le taux de TII présent soit plus élevé.

Ce résultat montre l'intérêt de substituer TII à  $[\text{TeO}_2\text{-R TlO}_{0,5}]$  dans les verres de la série (1). Il met également en évidence, tout au moins pour des taux en AgI élevés, l'importance de l'introduction des deux iodures dans le rapport  $\frac{\text{AgI}}{\text{TII}} = 3$  correspondant à la composition eutectique du système AgI-TII.



**Figure 5c :** Variation de  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$  en fonction de  $(\alpha x)_{\text{AgI}}$  pour les verres des séries (1), (2) et (3) relatifs à la valeur de R égale à 0,86.



**Figure 6 :** Variation de  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$  en fonction de  $(\alpha x)_{\text{AgI}}$  des verres  $[\text{TeO}_2\text{-R TiO}_{0.5}]_{(1-x)} [\text{AgI}(\alpha)\text{TlI}(1-\alpha)]_{(x)}$  correspondant à  $\alpha = 1$  et  $0,75$  et aux trois valeurs de  $R$ .

- pour  $(\alpha x)_{\text{AgI}} \geq 0,32$ , l'utilisation de la composition eutectique  $\text{AgI}_{0,75}\text{TlI}_{0,25}$  permet d'agrandir le domaine vitreux et d'atteindre des valeurs de conductivité ionique très élevées :

$$\sigma_{25^\circ\text{C}} = 3,5 \cdot 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1} \text{ pour le verre } [\text{TeO}_2\text{-TlO}_{0,5}]_{0,18} [\text{AgI}_{0,75}\text{TlI}_{0,25}]_{0,82}$$

### **Influence de la valeur de R sur la conductivité**

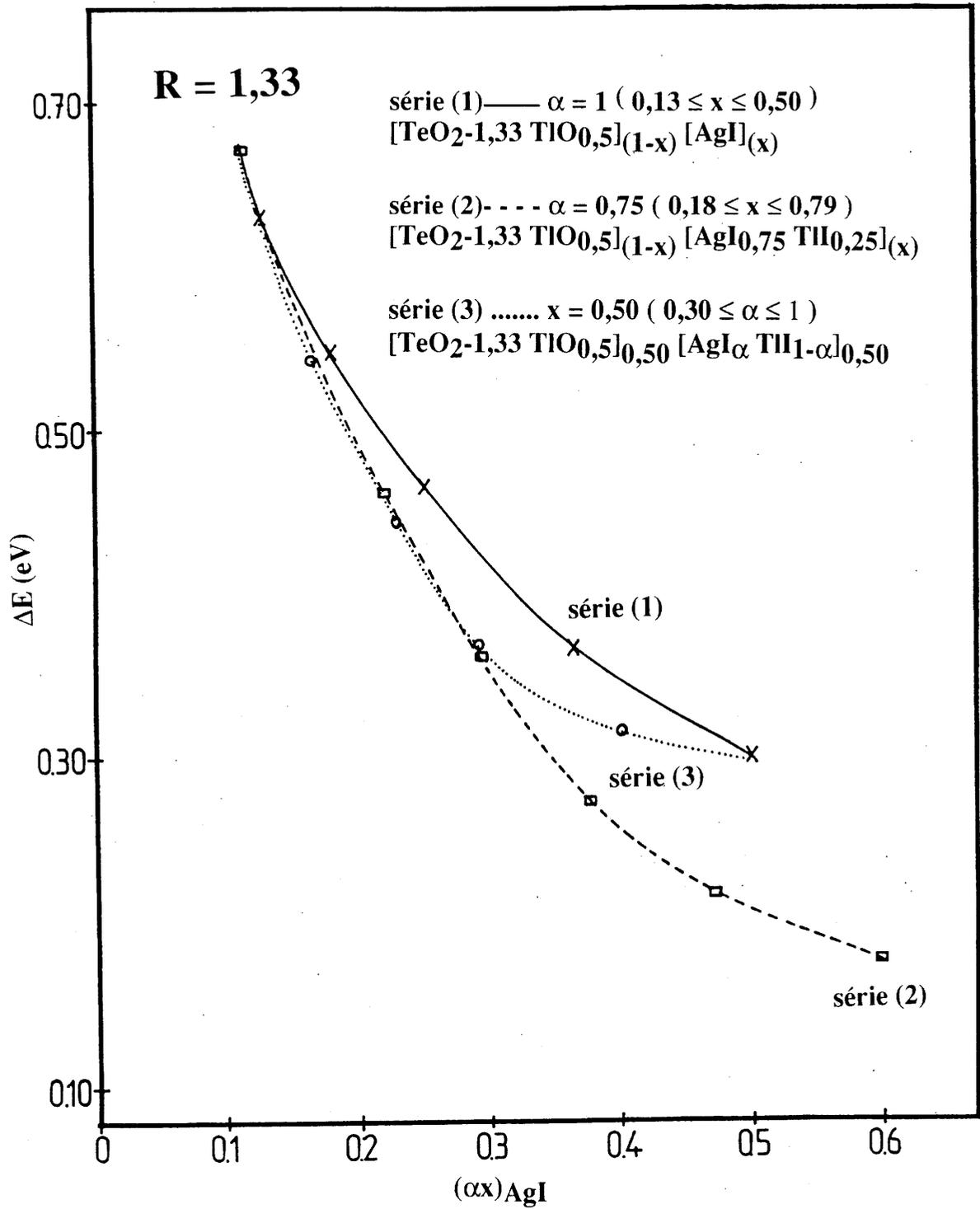
La figure 6 représente pour différentes valeurs de R et  $\alpha$  (= 1 et 0,75), la variation de  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$  en fonction  $(\alpha x)_{\text{AgI}}$ . On note que pour un  $(\alpha x)_{\text{AgI}}$  donné, la conductivité est d'autant plus élevée que R est petit.

Dans le cas où  $\alpha = 1$ , nous avons montré que cette variation était due à la présence dans les verres d'entités oxygénées d'autant plus chargées que R augmente (cf. Chap. III C II). Il en est de même pour  $\alpha = 0,75$ .

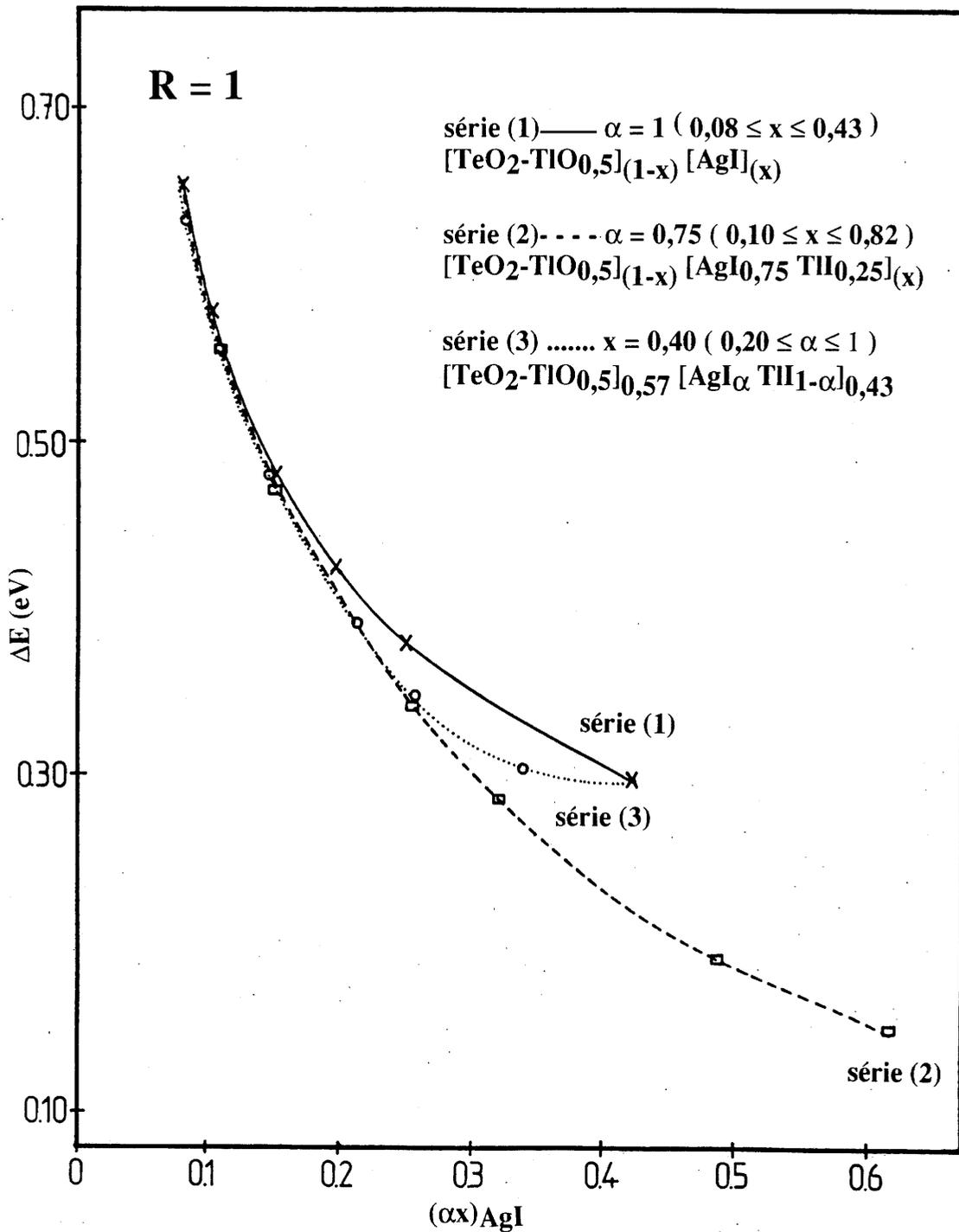
### **Variation des énergies d'activation en fonction de $(\alpha x)_{\text{AgI}}$**

La figure 7a, 7b et 7c représente les résultats obtenus respectivement pour  $R = 1,33$ , 1 et 0,86. Quelle que soit la valeur de R, les courbes présentent la même allure ; l'énergie d'activation diminue lorsque le taux d'iodure d'argent augmente.

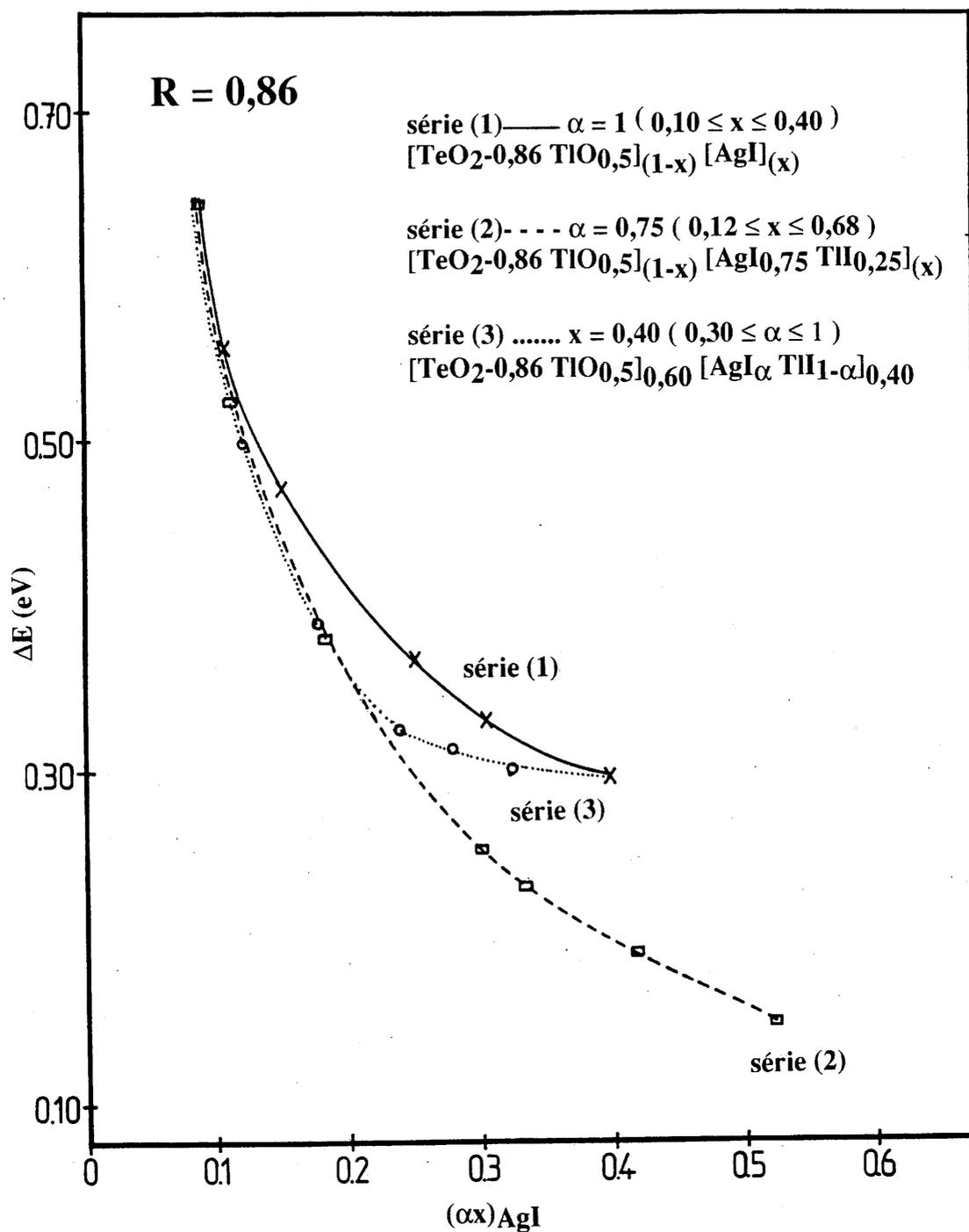
Les valeurs des facteurs pré-exponentiel (tableau I) de ces verres sont du même ordre de grandeur que ceux des verres précédemment étudiés à base de  $\text{TeO}_2$ .



**Figure 7a :** Variation de l'énergie d'activation en fonction de  $(\alpha x)_{\text{AgI}}$  pour les verres des séries (1), (2) et (3) relatifs à la valeur de R égale à 1,33.



**Figure 7b :** Variation de l'énergie d'activation en fonction de  $(\alpha x)_{\text{AgI}}$  pour les verres des séries (1), (2) et (3) relatifs à la valeur de R égale à 1.



**Figure 7c :** Variation de l'énergie d'activation en fonction de  $(\alpha x)_{\text{AgI}}$  pour les verres des séries (1), (2) et (3) relatifs à la valeur de R égale à 0,86.

## IV A IV Etudes Structurales

### IV A IV 1 Etudes par spectroscopie d'absorption IR et de diffusion

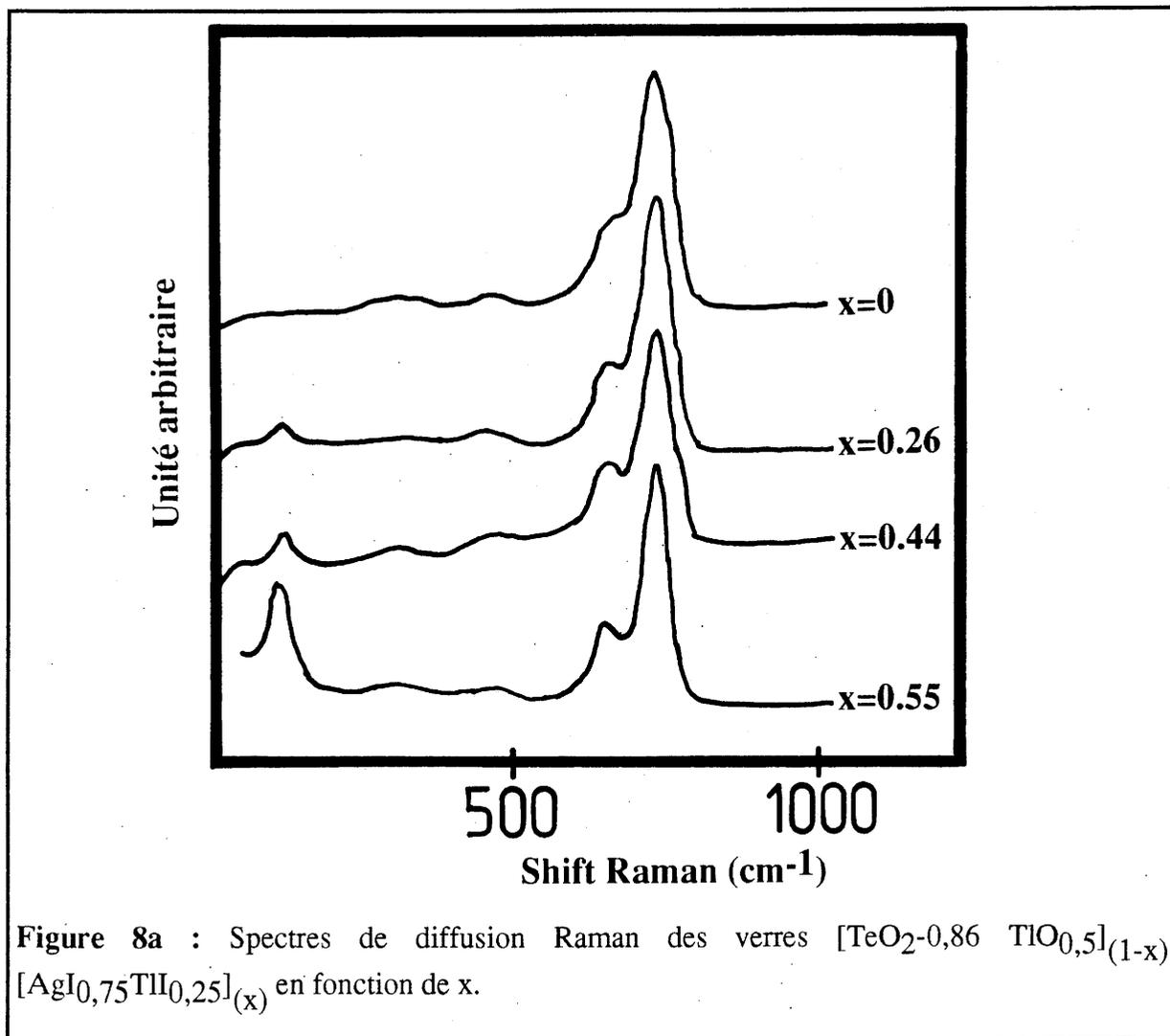
#### Raman

##### Etude par diffusion Raman

L'étude a été réalisée sur les verres de la série (2) (cf. tableau III) pour  $R = 0,86$ ,  $\alpha = 0,75$ , les valeurs de  $x$  retenues étant : 0,26, 0,44 et 0,55.

Les spectres obtenus sont reportés à la figure 8a ainsi que celui relatif à  $x = 0$ .

La différence essentielle entre ces spectres est l'apparition pour  $x \neq 0$  d'une bande à  $110 \text{ cm}^{-1}$  dont l'intensité augmente avec  $x$ .



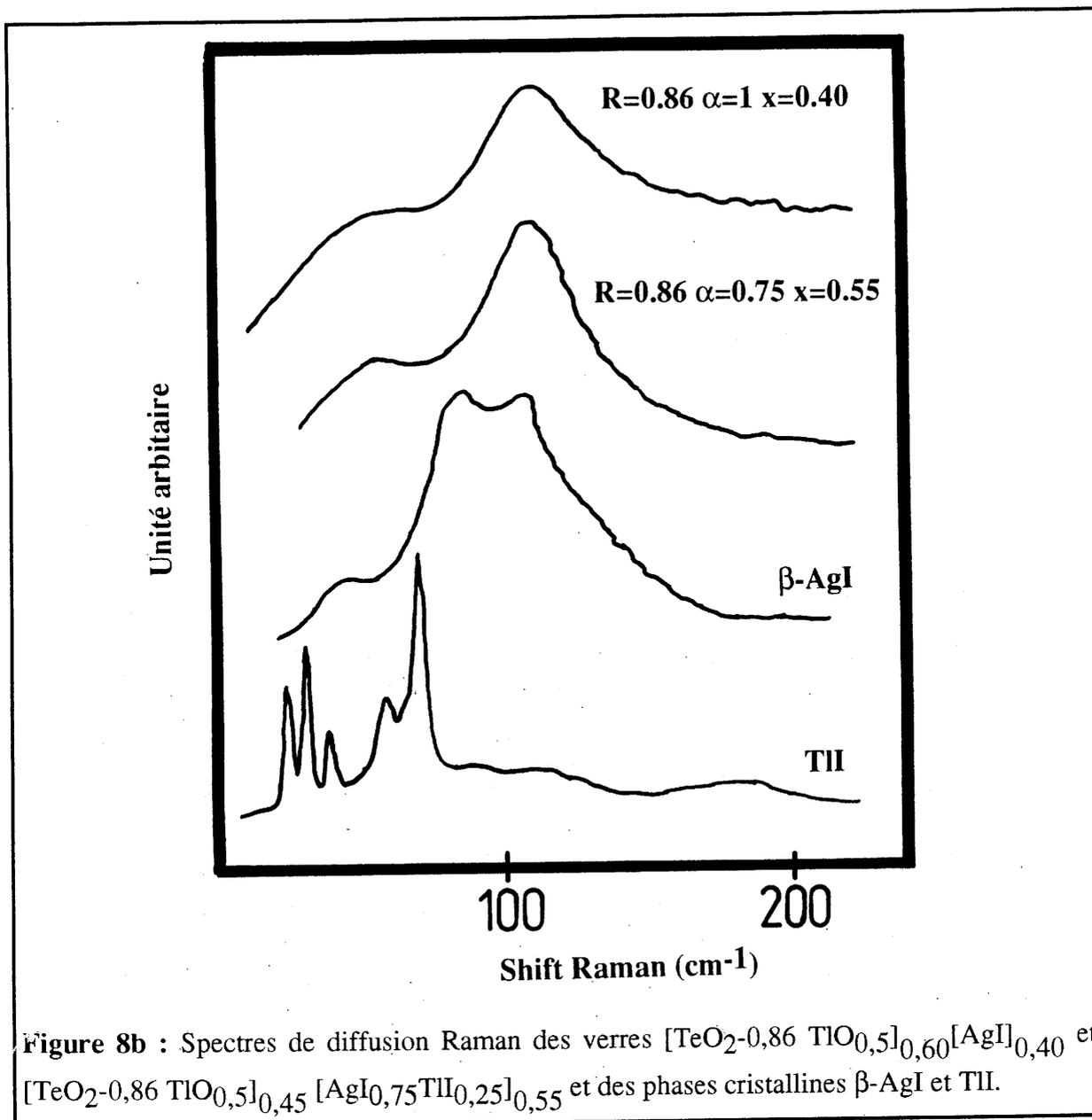
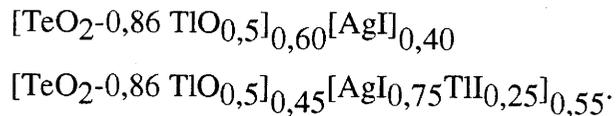


Figure 8b : Spectres de diffusion Raman des verres  $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{TiO}_{0,5}]_{0,60}[\text{AgI}]_{0,40}$  et  $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{TiO}_{0,5}]_{0,45}[\text{AgI}_{0,75}\text{TII}_{0,25}]_{0,55}$  et des phases cristallines  $\beta\text{-AgI}$  et TII.

Ces spectres montrent donc que pour les verres oxyhalogénés  $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{TiO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}_{0,75}\text{TII}_{0,25}]_{(x)}$  les bandes caractéristiques des groupements oxygénés présentes dans le verre  $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{TiO}_{0,5}]$  : par exemple  $[\text{O}_{3/2}\text{TeO}^-]$  et  $[\text{TeO}_3^{2-}]$  ne sont pas modifiées. Ce résultat est identique à celui de l'étude des verres  $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{TiO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$  et traduit l'absence d'interactions notables entre les iodures et les groupements oxygénés.

Comme pour les verres que nous avons étudiés précédemment et qui ne comportent que de l'iodure d'argent, on observe une seule bande à  $110 \text{ cm}^{-1}$ . Ce résultat est surprenant compte tenu de la présence de TII.

La figure 8b présente les spectres Raman obtenus dans le domaine  $0-200 \text{ cm}^{-1}$  pour les iodures  $\beta\text{-AgI}$  et TII ainsi que pour deux verres présentant le même taux d'iodure :



La comparaison de ces spectres conduit à attribuer la bande à  $110 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas des verres comportant AgI-TII à des vibrations Ag-I comme nous l'avons fait pour les verres ne comportant que de l'iodure d'argent (cf. Chap. III B IV)

Comme dans les études Raman des systèmes précédents, un effet de polarisation a été mis en évidence pour les spectres VV et VH des verres comportant les deux iodures AgI-TII. La figure 8c donne les spectres correspondant à la composition  $[\text{TeO}_2-0,86 \text{ TiO}_{0,5}]_{0,74}[\text{AgI}_{0,75}\text{TII}_{0,25}]_{0,26}$ . Nous retrouvons la polarisation de la bande à  $110 \text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée à des entités de type  $\text{AgI}_4$ .

L'étude par diffusion Raman des phases  $\text{M}\text{Ag}_4\text{I}_5$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$  et  $\text{NH}_4$ ) a été réalisée par Gallagher et al. [3, 4]. Ces auteurs ont également observé la présence dans le spectre d'une seule bande à  $110 \text{ cm}^{-1}$  qu'ils ont attribuée à la présence d'entités de type  $\text{AgI}_4$ , ils n'observent pas de bande caractéristique de liaisons M-I. Ces résultats sont en parfait accord avec les nôtres.

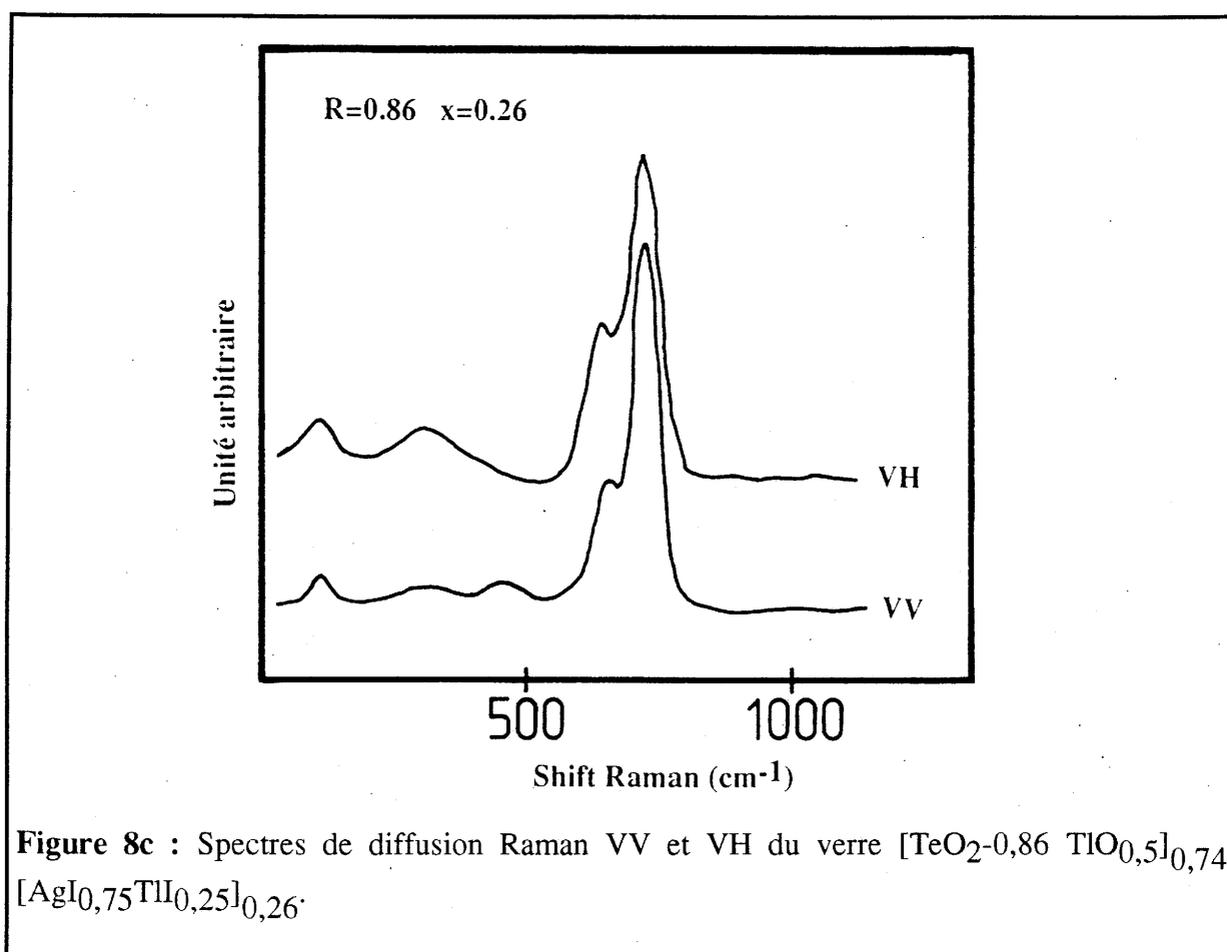
#### *Etude par absorption IR*

La figure 8d montre l'évolution des spectres d'absorption IR des verres  $[\text{TeO}_2-\text{R TiO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}(\alpha)\text{TII}(1-\alpha)]_{(x)}$  pour chacune des valeurs de  $\text{R} = 1,33, 1$  et  $0,86$  d'une part lorsque  $\alpha = 0,75$  et que  $x$  varie (série (2), tableau III), d'autre part lorsque  $x$  étant fixé,  $\alpha$  varie (série (3), tableau III).

Les résultats sont en accord avec ceux de l'étude Raman.

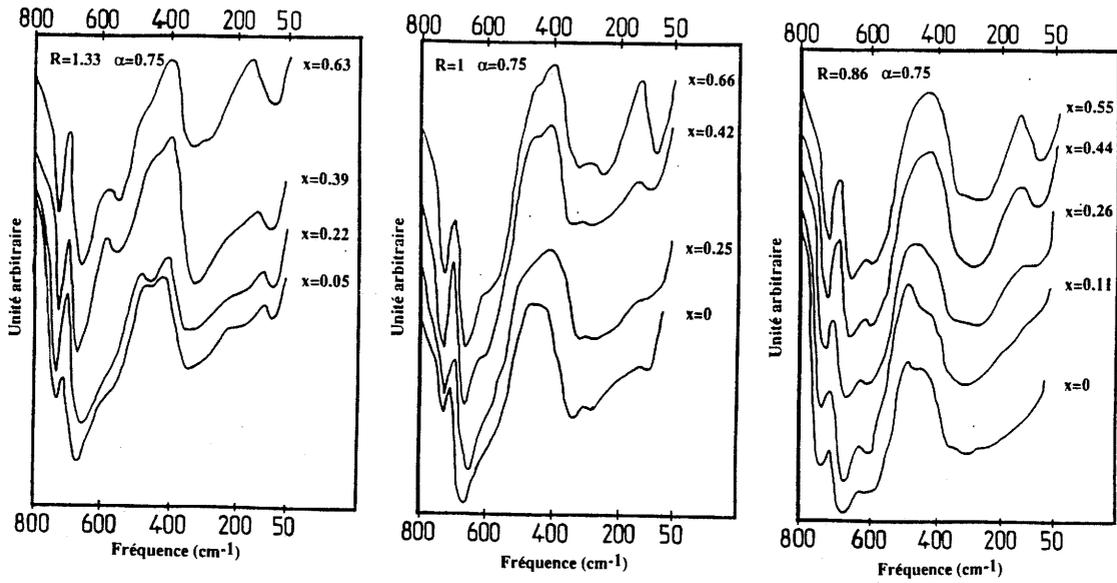
Dans le domaine des hautes fréquences, quelles que soient les séries, nous retrouvons les vibrations relatives aux entités oxygénées présentes dans les verres  $[\text{TeO}_2\text{-R TlO}_{0,5}]$ .

Dans le domaine des basses fréquences, on note la présence d'une seule bande à  $100\text{ cm}^{-1}$  comme nous l'avons également observé lors de l'étude des autres systèmes oxyiodés ne comportant que AgI. Celle-ci est attribuée aux vibrations de la liaison Ag-I [3].



L'étude des verres  $[\text{TeO}_2\text{-R TlO}_{0,5}]_{(1-x)} [\text{AgI}(\alpha)\text{TlI}(1-\alpha)]_{(x)}$  par diffusion Raman et par absorption IR conduit à des conclusions identiques à celles de l'étude des verres  $[\text{TeO}_2\text{-R TlO}_{0,5}]_{(1-x)} [\text{AgI}]_{(x)}$ . Ces deux séries comportent des entités oxygénées telles que  $[\text{TeO}_4/2]$ ,  $[\text{O}_3/2\text{TeO}^-]$  et  $[\text{TeO}_3^{2-}]$ , avec pour des taux suffisamment élevés d'iodure d'argent, des ions  $\text{Ag}^+$  dans un environnement iodé, tout au moins pour l'essentiel de ces ions. Ces études n'apportent aucun renseignement quant aux modifications structurales apportées par l'introduction de TlI.

série (2)



série (3)

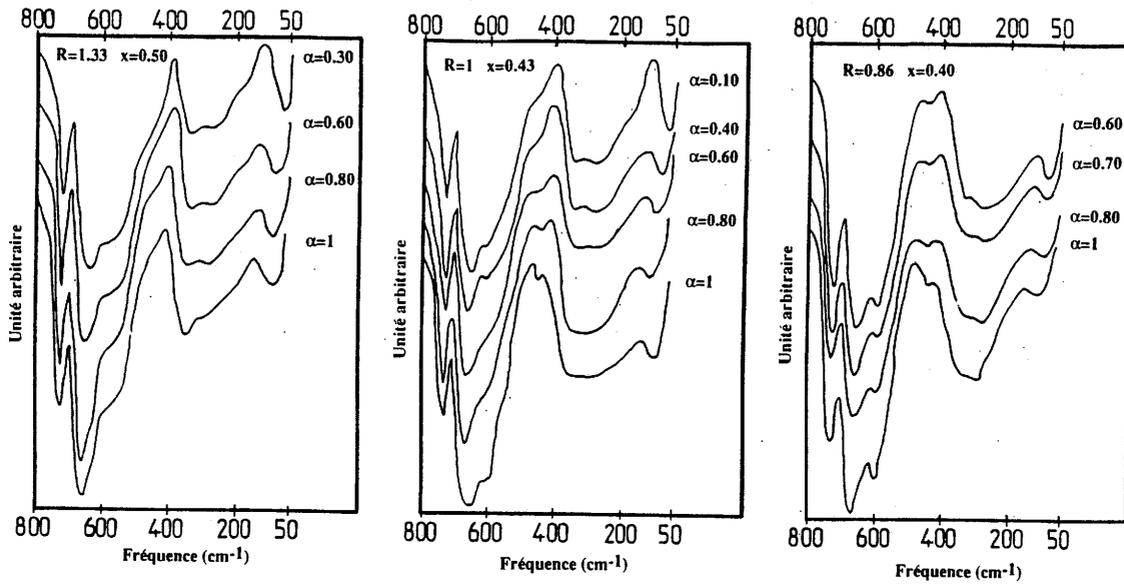
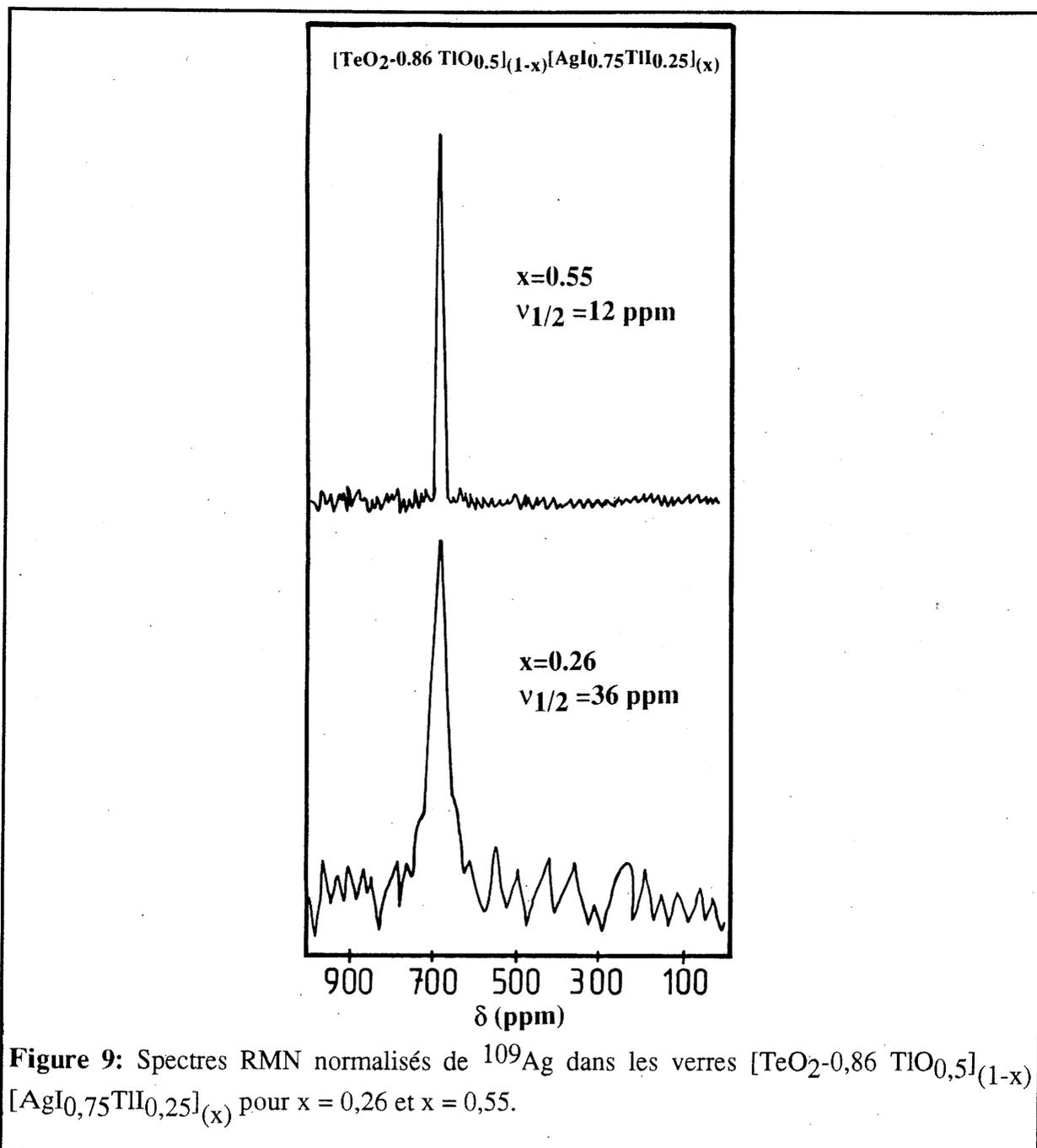


Figure 8d : Evolution des spectres d'absorption IR des verres  $[\text{TeO}_2\text{-R TiO}_{0,5}]_{(1-x)} [\text{AgI}_\alpha\text{Tl}_{1-\alpha}]_x$  en fonction de  $x$  et  $\alpha$  pour les valeurs de  $R = 1,33 ; 1$  et  $0,86$  (cf. Tableau III).

#### IV A IV 2 Etude RMN de $^{109}\text{Ag}$

Cette étude a été réalisée à  $25^\circ\text{C}$ , pour les compositions vitreuses  $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{TiO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}_{0,75}\text{TlI}_{0,25}]_{(x)}$  correspondant à  $x = 0,26$  et  $x = 0,55$ . Ce choix permettait la comparaison des résultats à ceux obtenus lors des études précédentes.

La figure 9 donne les spectres RMN normalisés ainsi que la largeur à mi-hauteur de la raie de forme lorentzienne obtenue dans chaque cas.



**Figure 9:** Spectres RMN normalisés de  $^{109}\text{Ag}$  dans les verres  $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{TiO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}_{0,75}\text{TlI}_{0,25}]_{(x)}$  pour  $x = 0,26$  et  $x = 0,55$ .

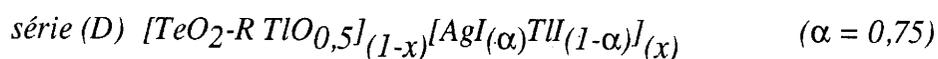
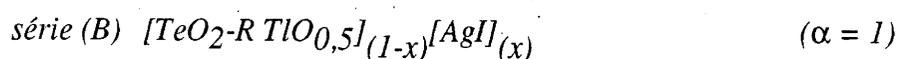
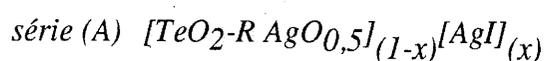
Pour les deux valeurs de  $x$ , le déplacement chimique est le même :  $\delta = 680$  ppm. L'environnement de l'ion argent n'est donc pas modifié lorsque  $x$  augmente. Ce résultat est le même que pour le système  $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{TiO}_{0,5}]_{(1-x)} [\text{AgI}]_{(x)}$  et montre que pour des valeurs de  $x$  suffisamment élevés, l'ion argent se trouve dans un environnement iodé (cf. Chap. III C I).

Le déplacement chimique que nous observons ici ( $\delta = 680$  ppm) est plus élevé que celui correspondant aux verres ne comportant que l'iodure d'argent ( $\delta = 640$  ppm). Cette différence traduit une modification de l'environnement de l'argent en présence de  $\text{Tl}^+$  introduit sous forme d'iodure.

Par ailleurs, la largeur à mi-hauteur ( $\nu_{1/2}$ ) diminue lorsque  $x$  croît (Fig. 9).

La largeur à mi-hauteur ( $\nu_{1/2}$ ) de la raie RMN  $^{109}\text{Ag}$  dépend soit des interactions dipolaires entre l'argent et les différents noyaux présents soit de son déplacement au sein de son environnement. Les valeurs de  $\nu_{1/2}$  sont d'autant plus petites que les interactions sont faibles ou la mobilité grande [5]. D'autre part, on sait que les interactions dipolaires augmentent dans l'ordre Ag-Ag, Ag-Tl et Ag-I [5].

La figure 10 montre la variation de  $\nu_{1/2}$  en fonction du taux d'iodure d'argent pour les verres des séries (A), (B) et (D) :

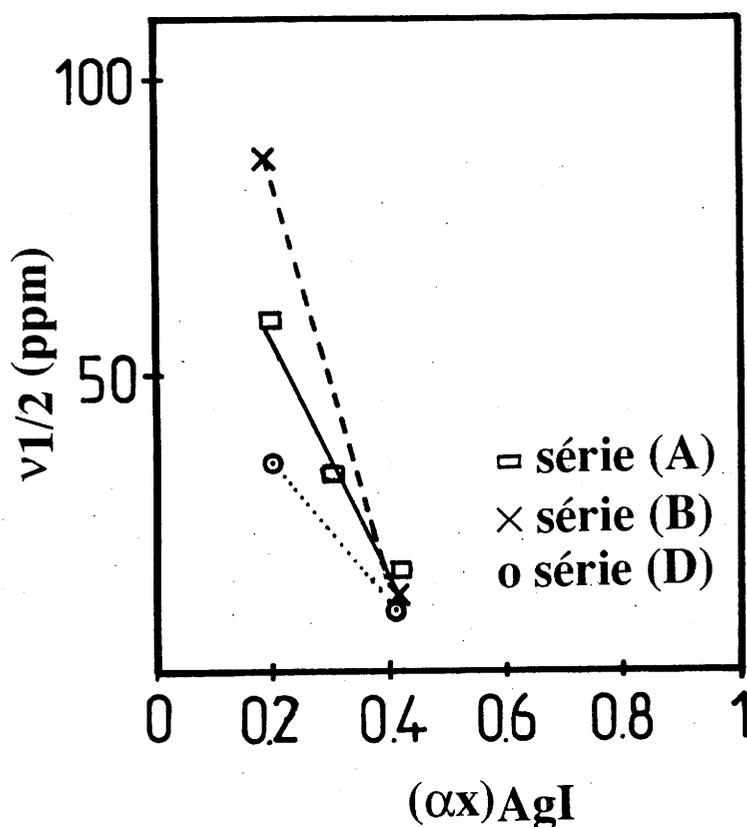


On peut remarquer que :

- au sein de chaque série de matériaux,  $\nu_{1/2}$  diminue quand  $(\alpha x)_{\text{AgI}}$  augmente.
- pour un  $(\alpha x)_{\text{AgI}}$  fixé,  $\nu_{1/2}$  diminue dans l'ordre verre série (B) > verre série (A) > verre série (D).

Ce dernier résultat ne peut pas être dû aux interactions dipolaires dont l'influence entrainerait un résultat opposé. La variation de  $\nu_{1/2}$  au sein de ces verres à base de  $\text{TeO}_2$  est donc liée à la mobilité des ions  $\text{Ag}^+$  dans ces matériaux.

Les verres comportant le taux en AgI maximun, au sein de chacune des trois séries de verres étudiés sont caractérisés à la fois par des compositions différentes, par un même pourcentage en AgI et par des valeurs très proches de  $\nu_{1/2}$ . Lorsque le pourcentage de AgI est suffisamment élevé, les ions  $\text{Ag}^+$  sont donc caractérisés par des mobilités à courte distance du même ordre de grandeur.



**Figure 10** : Variation de la largeur à mi-hauteur en fonction de  $(\alpha x)_{\text{AgI}}$  pour les verres des séries A ( $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{ AgO}_{0,5}]_{(1-x)} [\text{AgI}]_{(x)}$ ), B ( $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{ TiO}_{0,5}]_{(1-x)} [\text{AgI}]_{(x)}$ ) et D ( $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{ TiO}_{0,5}]_{(1-x)} [\text{AgI}_{0,75}\text{TlI}_{0,25}]_{(x)}$ ).

## IV B V Discussion des résultats. Conclusions

L'introduction dans les verres  $[\text{TeO}_2\text{-R TiO}_{0,5}]$  de mélanges AgI-TII étend le domaine vitreux vers les compositions riches en iodure, par rapport à celui obtenu dans le cas de AgI seul.

Les résultats pour  $\alpha = 0,75$  (composition eutectique) sont particulièrement spectaculaires puisque le domaine vitreux n'est en fait limité que pour des raisons de température de refroidissement des fontes, les  $T_g$  étant proches de la température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ) à partir des taux d'iodure élevés. Des compositions vitreuses comportant plus de 80% en mole d'iodure ont été obtenues :  $[\text{TeO}_2\text{-TiO}_{0,5}]_{0,18} [\text{AgI}_{0,75}\text{TII}_{0,25}]_{0,82}$  ( $T_g \approx 40^\circ\text{C}$ ).

Les études structurales des verres  $[\text{TeO}_2\text{-R TiO}_{0,5}]_{(1-x)} [\text{AgI}_{(\alpha)}\text{TII}_{(1-\alpha)}]_{(x)}$  montrent qu'ils appartiennent à la même famille que les deux séries étudiées précédemment. Ils sont caractérisés par la présence de groupements oxygénés  $[\text{TeO}_2\text{-R TiO}_{0,5}]$ . L'introduction de AgI-TII ne modifie pas de façon sensible ces groupements.

Lorsque le taux d'iodure d'argent augmente, à partir de valeurs proches de  $(\alpha x)_{\text{AgI}} \approx 0,18$ , l'étude montre l'apparition d'un environnement iodé pour les ions  $\text{Ag}^+$ .

Les résultats de l'étude Raman et IR sont analogues à ceux obtenus pour les verres ne comportant que AgI. Le déplacement chimique déterminé par RMN est constant comme pour les verres ne comportant que AgI. Cependant, sa valeur est plus élevée pour les verres comportant l'eutectique. Ce fait traduit une modification de l'environnement des ions  $\text{Ag}^+$  dans le sous-réseau iodé du verre comportant un mélange d'iodures par rapport à celui ne comportant que AgI. Ce résultat conduit à admettre l'existence d'un sous-réseau iodé (AgI-TII), confirmant les hypothèses émises lors de l'étude des propriétés électriques.

La conductivité à  $25^\circ\text{C}$  a été étudiée en fonction des divers paramètres de compositions ( $\alpha$ ,  $x$  et  $R$ ). Quelles que soient  $x$  et  $R$ , elle augmente lorsque le taux d'iodure d'argent croît.

Elle a montré pour les verres correspondant à  $R = 1$ , les résultats suivants :

- pour  $(\alpha x)_{\text{AgI}} \leq 0,18$ , l'introduction de TII ne modifie pas la conductivité ionique des verres  $[\text{TeO}_2\text{-R TlO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$ .
- en revanche, pour  $(\alpha x)_{\text{AgI}} \geq 0,18$ , la présence de TII même en faibles quantités, l'augmente de façon importante.
- le choix de la composition eutectique  $\text{AgI}_{0,75}\text{TII}_{0,25}$  permet non seulement d'atteindre des forts taux d'iodure d'argent, mais également d'obtenir des valeurs très élevées de la conductivité à  $25^\circ\text{C}$ , plaçant ainsi les matériaux obtenus parmi les meilleurs électrolytes vitreux :

$$\sigma_{25^\circ\text{C}} = 3,5 \cdot 10^{-2} (\Omega\cdot\text{cm})^{-1} \text{ pour le verre } [\text{TeO}_2\text{-TlO}_{0,5}]_{0,18} [\text{AgI}_{0,75}\text{TII}_{0,25}]_{0,82}.$$

Des résultats analogues ont été obtenus pour les autres valeurs de  $R$  :

- à taux égal d'iodure d'argent, la conductivité ionique à  $25^\circ\text{C}$  est d'autant plus élevée que  $R$  est petit.

Pour les valeurs  $(\alpha x)_{\text{AgI}} \geq 0,18$ , le modèle vitreux proposé lors de l'étude des verres  $[\text{TeO}_2\text{-R TlO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$  (cf. Chap. III C III) peut être transposé aux verres comportant un mélange d'iodures  $[\text{AgI}(\alpha)\text{TII}(1-\alpha)]$ .

Les verres comportent des amas formés d'entités oxygénées  $[\text{TeO}_4/2]$ ,  $[\text{O}_{3/2}\text{TeO}^-]$  et  $[\text{TeO}_3^{2-}]$  entourés d'un tissu connectif constitué d'ions  $\text{I}^-$ ,  $\text{Tl}^+$  et  $\text{Ag}^+$  dans lequel ces derniers sont mobiles. La présence d'un sous réseau iodé ( $\text{AgI}$ -TII) entrainerait l'existence de goulots d'étranglements plus larges pour les ions  $\text{Ag}^+$  en raison de la taille des ions  $\text{Tl}^+$  et par suite une mobilité plus grande pour les ions  $\text{Ag}^+$ .

Afin de rechercher une nouvelle approche de la structure vitreuse et les mécanismes de conduction des verres à base de  $\text{TeO}_2$  conducteurs de l'ion  $\text{Ag}^+$ , nous nous sommes proposé une étude des paramètres de conductivité de verres significatifs au sein des trois séries de verres (A), (B) et (D).

## IV B Références

- [1] L. G. Berg et I. N. Lepeshkov, *Fiz. Khim. Anal.*, **15**, 148 (1947).
- [2] T. Minami, K. Imazawa et M. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, **42**, 469 (1980).
- [3] K. D. Becker et E. V. Goldammer, *Chem. Phys.*, **48**, 193 (1980).
- [4] D. A. Gallagher et M. V. Klein, *J. Phys.*, **C9**, 687 (1976).
- [5] T. C. Farrar et E. D. Becker, *Pulse and Fourier Transform NMR* (1971).

## **Chapitre V**

**Détermination des paramètres de conductivité  
de quelques verres à base de  $\text{TeO}_2$   
conducteurs de l'ion  $\text{Ag}^+$**

## VI Paramètres de conductivité

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  $\epsilon^*$  :  $M^* = \frac{1}{\epsilon^*}$  [1-5]. 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  $C_0 = \epsilon_0 \times \frac{S}{e}$  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, voir supprimer les informations relatives aux effets de joints de grains, de polarisation d'électrodes ou autres effets interfaciaux dans les électrolytes solides [5]. 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. La constante de temps de ce circuit  $\tau_\sigma = R_p C_p$  caractéristique de la décroissance exponentielle du champ électrique à travers l'électrolyte due au processus de conduction est appelée : temps de relaxation de conductivité [1].

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 [6-

9]. 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 structural  $\tau_s$  et de conductivité  $\tau_\sigma$  à la température de transition vitreuse  $T_g$  :  $R_\tau = \frac{\tau_s}{\tau_\sigma}$  [10-11]. 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  $T_g$ . Les verres conducteurs de l'ion  $Ag^+$  et comportant des pourcentages en  $AgI$  élevés sont caractérisés par des valeurs de  $R_\tau \geq 10^{12}$  [12]. Ce sont des systèmes fortement découplés pour lesquels la loi de Stokes Einstein  $D = \frac{kT}{6\pi\eta r_i}$  n'est pas vérifiée [2, 10-12]. Dans cette expression  $D$ ,  $\eta$  et  $r_i$  représentent respectivement le coefficient de diffusion, la viscosité du système et le rayon ionique de l'ion mobile.

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  $\phi(t) = \exp - (\frac{t}{\tau})$  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 Kohlrausch [13-15],  $\phi(t) = \exp - (\frac{t}{\tau_\sigma})^\beta$  où  $\tau_\sigma$  est le temps de relaxation et  $\beta$  ( $0 < \beta < 1$ ), le paramètre de Kohlrausch [2, 3, 16] ; le pic de  $M''$  correspondant s'élargit et présente une dissymétrie du côté des hautes fréquences avec une largeur à mi-hauteur (FWHH) telle que  $\beta = \frac{1.14}{FWHH}$  [14]. Le paramètre  $\beta$  a été l'objet de différentes interprétations, soit représentatif d'une distribution de temps de relaxation [1-3], soit caractéristique d'une coopération entre porteurs de charge [17-18]. 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 [17-18].

## V II Etude du verre $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{TiO}_{0,5}]_{0,45} [\text{AgI}_{0,75}\text{TlI}_{0,25}]_{0,55}$

La conductivité électrique à température ordinaire du verre de composition  $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{TiO}_{0,5}]_{0,45} [\text{AgI}_{0,75}\text{TlI}_{0,25}]_{0,55}$  est très élevée :  $\sigma_{25^\circ\text{C}} \approx 3 \cdot 10^{-2} (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ . L'application de la relation de Maxwell [19]  $\tau_\sigma = \frac{\epsilon_0 \epsilon_\infty}{\sigma_{d.c}}$  ( $\tau_\sigma$  temps de relaxation de Maxwell,  $\epsilon_\infty$  constante diélectrique à haute fréquence,  $\sigma_{d.c}$  conductivité en courant continu) entraîne pour ce matériau la présence d'un pic diélectrique à une fréquence  $f_p = \frac{1}{2\pi\tau_\sigma}$  supérieure à la fenêtre de fréquence de l'instrument de mesure. Les études de relaxation diélectrique ont donc été effectuées à basse température entre 120 et 200 K dans le formalisme du modulus complexe. Pour une température et une fréquence donnée, les parties réelle  $M'$  et imaginaire  $M''$  du modulus complexe ont été déterminées à partir des données d'impédance complexe par les relations suivantes :

$$M' = \omega C_0 Z'' \text{ et } M'' = \omega C_0 Z'$$

Les variations à diverses températures de  $\log M'$  et de  $\frac{M''}{M''_{\max}}$  (partie imaginaire normalisée du modulus) en fonction de la fréquence sont données à la figure 1(a,b) pour le verre de composition  $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{TiO}_{0,5}]_{0,45} [\text{AgI}_{0,75}\text{TlI}_{0,25}]_{0,55}$ . Quelle que soit la température,  $M'$  tend asymptotiquement lorsque la fréquence augmente vers une limite  $M'_\infty$  ( $= \frac{1}{\epsilon_\infty}$ ) de basse température et de haute fréquence. La valeur de  $\epsilon_\infty$  obtenue ( $= 40$ ) confirme que le phénomène de polarisation aux électrodes est négligeable dans le domaine de température étudié [2].

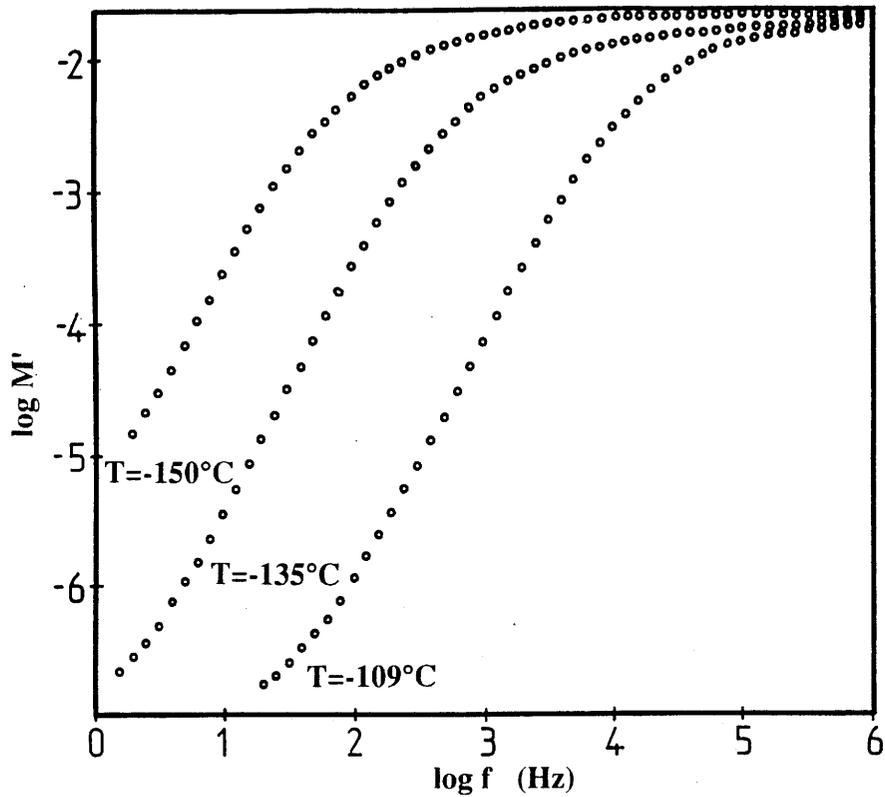


Figure 1a : Variation de  $\log M'$  en fonction de  $\log f$ , à diverses températures, pour le verre  $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{TiO}_{0,5}]_{0,45}[\text{AgI}_{0,75}\text{TlI}_{0,25}]_{0,55}$ .

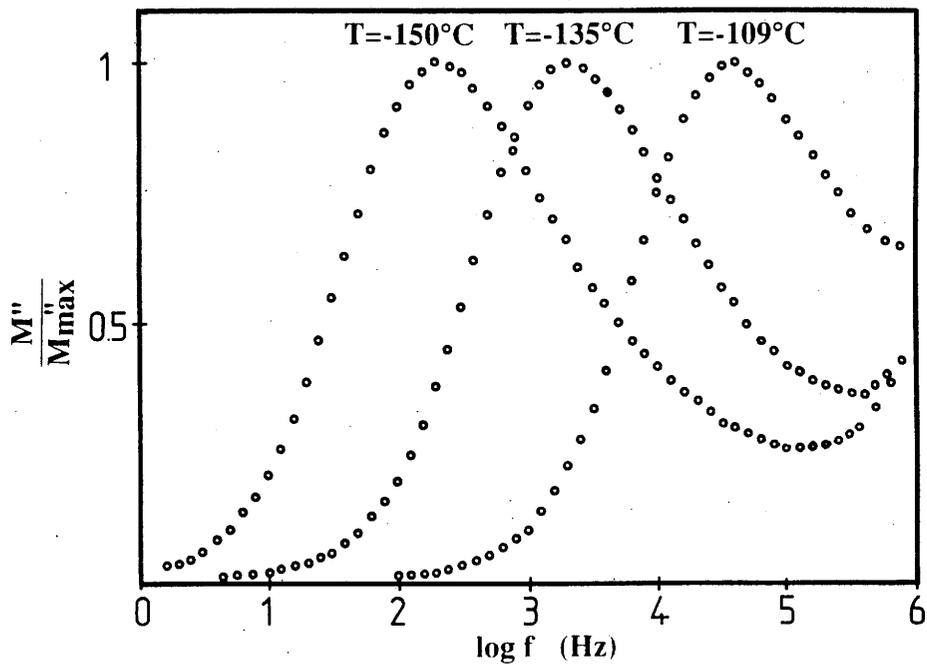
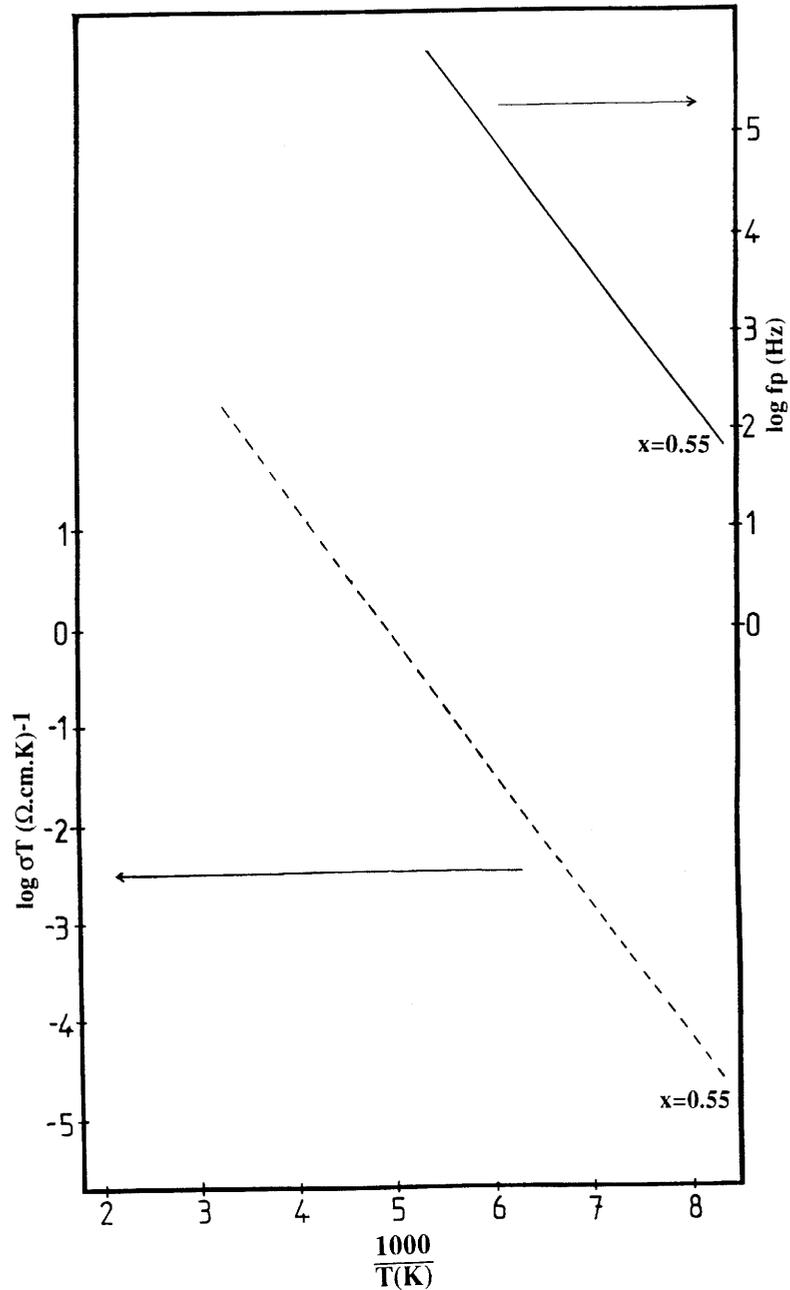


Figure 1b : Variation de  $M''/M''_{\text{max}}$  en fonction de  $\log f$ , à diverses températures, pour le verre  $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{TiO}_{0,5}]_{0,45}[\text{AgI}_{0,75}\text{TlI}_{0,25}]_{0,55}$ .

Pour une température donnée, le spectre de  $\frac{M''}{M_{\max}''}$  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 et est défini qualitativement par la relaxation  $\omega\tau_{\sigma} = 1$ , où  $\tau_{\sigma}$  est le temps de relaxation de conductivité le plus probable [20]. De part et d'autre de la fréquence du pic, les courbes dissymétriques de  $\frac{M''}{M_{\max}''}$  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 large que celle relative à un comportement de Debye. Il en résulte pour le paramètre de Kohlrausch la valeur  $\beta = \frac{1,14}{2,28} = 0,50$ .

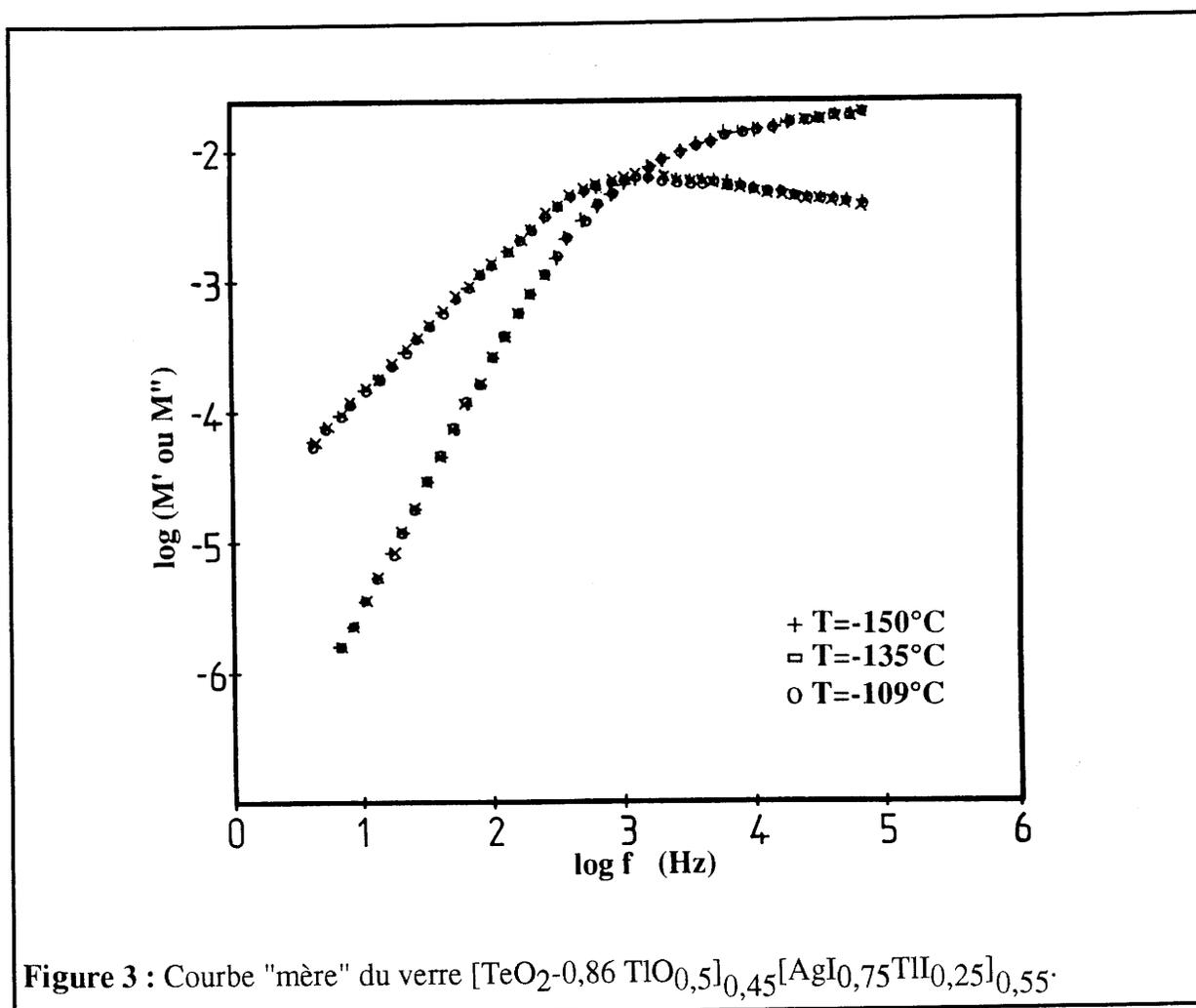
Lorsque la température augmente, les maxima des pics du modulus  $\frac{M''}{M_{\max}''}$  se déplacent vers les hautes fréquences (Fig. 1b). Nous avons représenté à la figure 2 la variation avec la température de la fréquence  $f_p$  relative à  $M_{\max}''$ . Une loi de type Arrhénius est mise en évidence. Nous avons aussi reporté à la figure 2 la variation de la conductivité avec la température, qui est également de type Arrhénius. Les droites quasi-parallèles observées indiquent que les énergies d'activation déterminées à partir des spectres d'impédance et du modulus  $\Delta E_{\sigma} = 0,27$  eV et  $\Delta E_f = 0,26$  eV respectivement sont très proches, suggérant que le transport des ions  $\text{Ag}^+$  dans le verre pourrait être dû à un mécanisme de hopping [21].



**Figure 2 :** Variation de la conductivité et de la fréquence de saut avec la température pour le verre  $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{TlO}_{0,5}]_{0,45}[\text{AgI}_{0,75}\text{TlI}_{0,25}]_{0,55}$ .

Par ailleurs, la largeur à mi-hauteur des pics correspondant aux différentes températures étudiées (Fig. 1b) reste proche de 2,28 décades, le paramètre  $\beta$  est donc indépendant de la température dans le domaine de température étudié.

La valeur du paramètre  $\beta$ , nettement inférieure à 1 pourrait être attribuée à l'existence dans le verre d'une distribution de temps de relaxation. Une telle interprétation a été adoptée d'ailleurs pour de nombreux électrolytes solides vitreux [5, 6, 12, 22]. 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 [23, 24]. Nous avons appliqué cette méthodologie au verre de composition  $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{TiO}_{0,5}]_{0,45}[\text{AgI}_{0,75}\text{TlI}_{0,25}]_{0,55}$ .



Les diverses courbes de  $M'$  et  $M''$  en fonction de la fréquence relatives à chaque température de mesure sont tracées en prenant comme origine commune la fréquence relative à  $M''_{\text{max}}$ . Une courbe "mère" représentée à la figure 3, est aussi obtenue, elle est valide dans

tout le domaine de température étudié. Même si les courbes de  $\frac{M''}{M''_{\max}}$  sont dissymétriques, la possibilité de superposer les courbes relatives aux différentes températures de mesure 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 susceptibles d'intervenir à différentes fréquences comportent la même énergie d'activation. L'hypothèse d'une distribution d'énergie d'activation n'est donc pas appropriée pour rendre compte du comportement non exponentiel de la relaxation de conductivité dans le verre étudié.

L'origine de la fonction de relaxation de Kohlrausch  $\phi(t) = \exp - \left(\frac{t}{\tau_{\sigma}}\right)^{\beta}$  est selon Ngai et Martin [16] 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 Joncher [25]. Selon ce concept le saut d'un ion dans un verre ne peut pas 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 situé dans un environnement proche, ce qui 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 [26].

Différentes études relatives à la variation des paramètres de conductivité  $\beta$  et  $\Delta E_{\sigma}$  avec la concentration d'oxydes alcalins dans les verres oxyde ont montré la même tendance de ces deux paramètres à diminuer lorsque la concentration en oxyde alcalin augmente [9, 17, 23, 27]. De même la diminution simultanée de  $\beta$  et de  $\Delta E$  a déjà été observée pour un grand nombre de verres comportant la même concentration en oxyde alcalin mais des oxydes formateurs de nature différente [16]. S'appuyant sur le modèle de couplage [28], Ngai a

introduit un nouveau paramètre  $E_a$ , énergie d'activation microscopique dite "primitive" et montré pour un grand nombre de matériaux vitreux, l'existence d'une très bonne corrélation entre  $\beta$  et  $E_a$  définie comme le produit  $E_a = \beta \Delta E_\sigma$  [16]. L'énergie d'activation  $E_a$  est considérée comme la barrière d'énergie réelle que doit franchir chaque ion mobile, elle résulte des forces coulombiennes agissant sur lui et des forces de contrainte dues aux exigences volumiques pour la transition d'un site à un site équivalent, conformément au modèle d'Anderson-Stuart [22], par exemple.

L'identification de  $\beta \Delta E_\sigma$  avec la barrière d'énergie microscopique  $E_a$  s'appuie sur des mesures de relaxation de spin nucléaire qui ont montré que la valeur de l'énergie d'activation déduites des mesures de  $T_1$  est voisine de celle de  $E_a$  [26, 30, 31].

Les paramètres  $\beta$  et  $\Delta E_\sigma$  sont déterminés expérimentalement indépendamment l'un de l'autre [16]. La non-exponentialité de la relaxation dépend donc des facteurs autres que l'énergie d'activation seule. Ngai a suggéré que dans le domaine de très faibles concentrations en ions mobiles, la conductivité est caractérisée par des sauts indépendants et par une relaxation exponentielle linéaire, et qu'en revanche lorsque la concentration en ions mobiles augmente, le couplage entre porteurs de charge se développe et la relaxation devient exponentielle fractionnaire avec une valeur de  $\beta$  inférieure à 1 [16].

L'application du modèle de Ngai au verre de composition  $[\text{TeO}_2\text{-}0,86\text{TiO}_{0,5}]_{0,45}[\text{AgI}_{0,75}\text{TlI}_{0,25}]_{0,55}$  met en évidence, dans ce matériau caractérisé par une concentration élevée en ions  $\text{Ag}^+$ , l'existence d'un couplage important entre ions mobiles ( $\beta = 0,50$ ) et une valeur faible de l'énergie d'activation microscopique :  $E_a = 0,15$  eV. Le verre  $[\text{AgPO}_3]_{0,50}[\text{AgI}]_{0,50}$  de performances électriques très proches de celles du verre tellurite présente des caractéristiques voisines :  $\beta = 0,48$ ,  $\Delta E_\sigma = 0,31$  eV [32].

## V III Verres appartenant aux trois séries (A), (B) et (D) étudiées - Analyse des données électriques - Discussion

Les études de relaxation diélectrique ont été effectuées en dessous de la température ordinaire dans le formalisme du modulus complexe. Les compositions des différents verres étudiés (séries (A), (B) et (D)) ainsi que les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I. Nous avons étudié en particulier un verre  $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{TiO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$  correspondant à une valeur très faible de  $x$  :  $x = 0,005$ . Cette étude avait pour but de vérifier la validité du modèle de Ngai, qui prévoit lorsque la concentration des porteurs est très faible, l'absence de couplage entre ions mobiles et une relaxation de conductivité de type exponentielle linéaire ( $\beta = 1$ ).

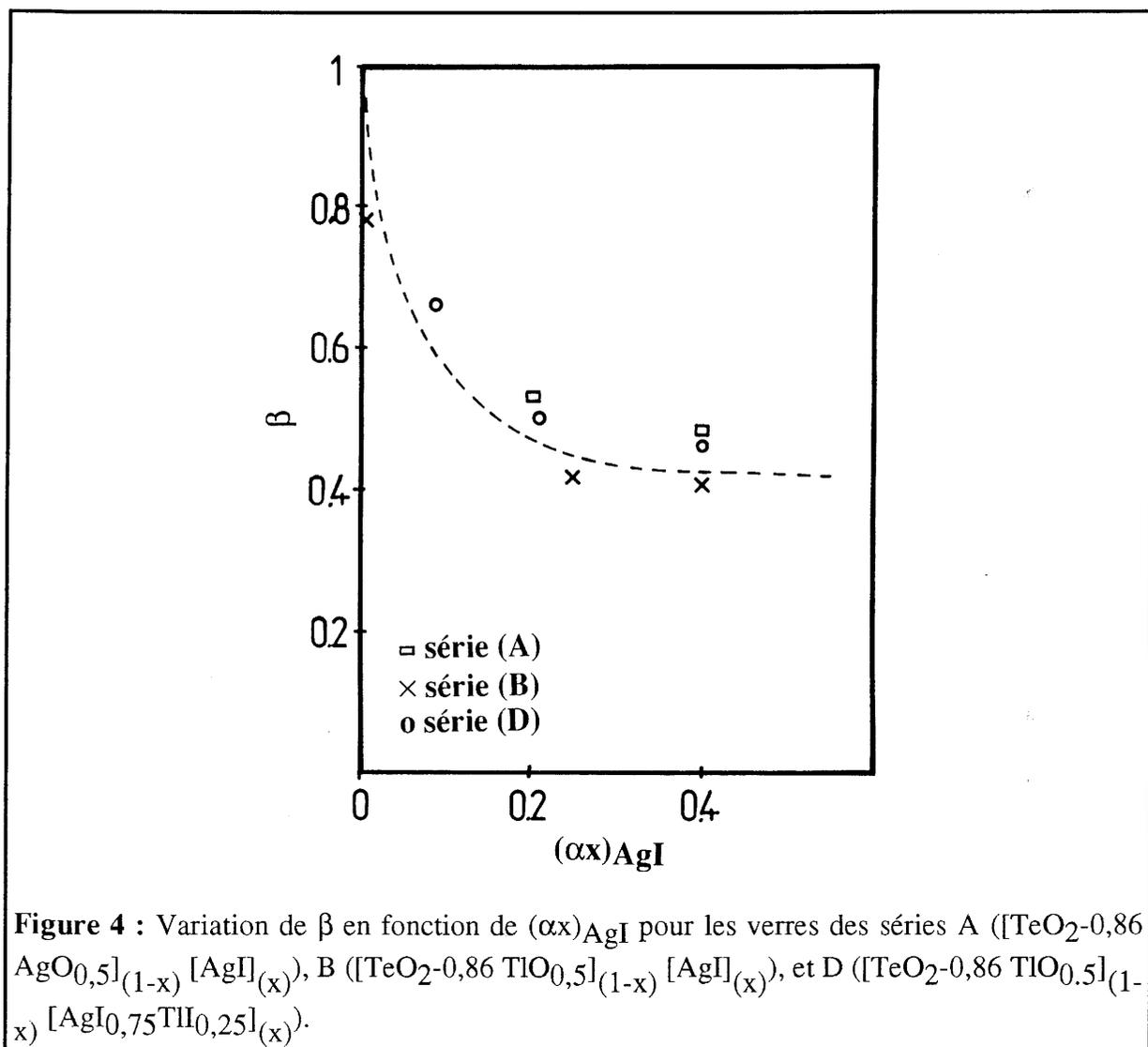
| Composition des verres  | x     | $\Delta E_{\sigma}$<br>(eV) | $\Delta E_f$<br>(eV) | $\Delta E_a$<br>(eV) | $\beta$ |
|---|-------|-----------------------------|----------------------|----------------------|---------|
| $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{AgO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$                   | 0,20  | 0,40                        | 0,38                 | 0,18                 | 0,54    |
|   | 0,40  | 0,36                        | 0,35                 | 0,19                 | 0,47    |
| $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{TiO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$                   | 0,005 | 0,78                        | 0,76                 | 0,60                 | 0,78    |
|   | 0,25  | 0,47                        | 0,44                 | 0,20                 | 0,42    |
|   | 0,40  | 0,39                        | 0,37                 | 0,16                 | 0,40    |
| $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{TiO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}0,75\text{TiI}0,25]_{(x)}$ | 0,12  | 0,73                        | 0,71                 | 0,48                 | 0,66    |
|   | 0,26  | 0,49                        | 0,46                 | 0,23                 | 0,50    |
|   | 0,55  | 0,29                        | 0,27                 | 0,15                 | 0,46    |

**Tableau I :** Valeurs de  $\Delta E_{\sigma}$ ,  $\Delta E_f$ ,  $\Delta E_a$  et  $\beta$  relatives aux verres étudiés.

La comparaison des valeurs de  $\Delta E_{\sigma}$ ,  $\Delta E_f$ ,  $\beta$  et  $\Delta E_a$  déterminées pour les divers matériaux (Tableau I) appelle quelques remarques :

-pour chaque verre étudié, les valeurs de  $\Delta E_{\sigma}$  et  $\Delta E_f$  sont voisines suggérant un mécanisme de hopping pour le transport des ions  $Ag^+$  dans ces matériaux.

-au sein de chaque matériau la fonction de relaxation de conductivité est décrite par une exponentielle fractionnaire de type Kohlrausch  $\phi(t) = \exp - (\frac{t}{\tau_{\sigma}})^{\beta}$  où  $\tau_{\sigma}$  est le temps de relaxation et  $\beta$  le paramètre de Kohlrausch ( $\beta < 1$ ).

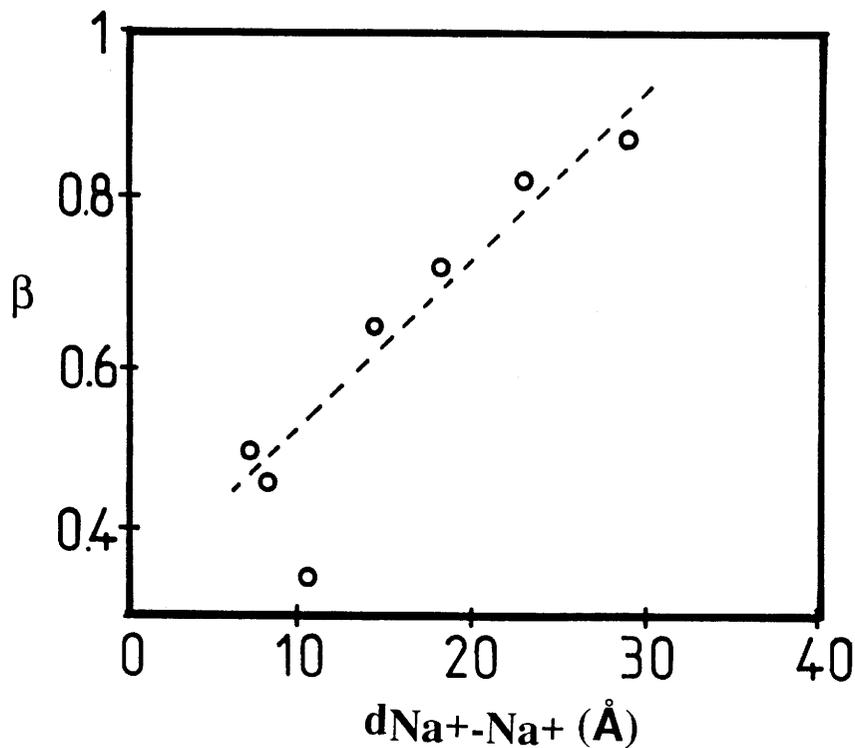


La variation de  $\beta$  en fonction de  $(\alpha x)_{AgI}$  est donnée à la figure 4 pour les verres étudiés.

-pour  $(\alpha x)_{AgI} \geq 0,20$ , les points expérimentaux se placent de part et d'autre d'une courbe qui présente un palier correspondant à  $\beta \approx 0,45$ .

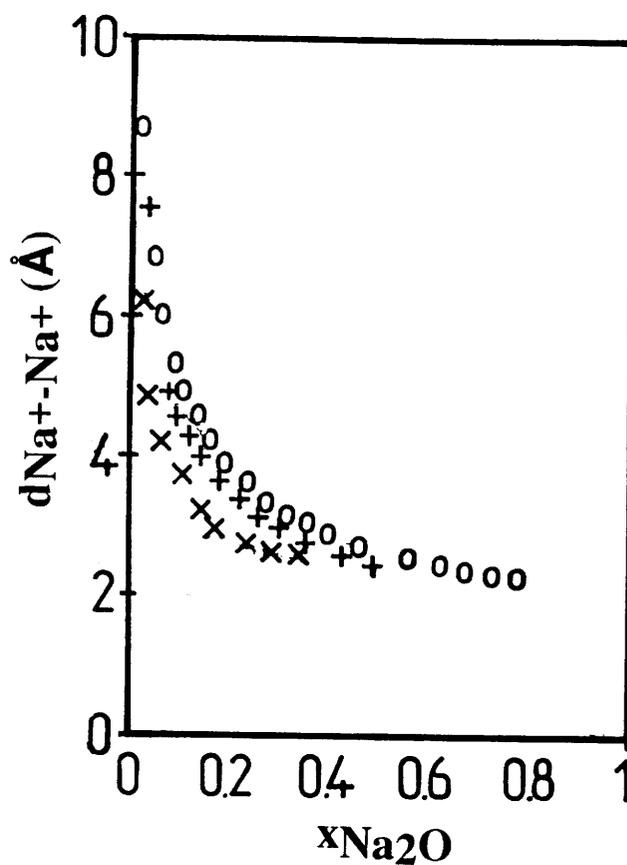
-pour  $(\alpha x)_{AgI} \leq 0,20$ ,  $\beta$  augmente rapidement lorsque  $(\alpha x)_{AgI}$  décroît. Une valeur de  $\beta = 0,78$  est obtenue pour  $(\alpha x)_{AgI} \approx 0,005$ . Un tel résultat est conforme au modèle de couplage de Ngai [4].

Des résultats analogues ont été obtenus par Patel et Martin [20, 24] qui ont étudié les phénomènes de relaxation de conductivité au sein des verres  $[B_2S_3]_{(1-x)}[Na_2S]_{(x)}$ . Ils ont établi une relation linéaire entre le paramètre de couplage  $\beta$  et la distance moyenne  $d_{Na^+-Na^+}$  dans leurs matériaux (Fig. 5) : plus grande est la distance moyenne entre les cations, plus petit est le couplage entre ces ions.



**Figure 5 :** Variation du paramètre de couplage  $\beta$  en fonction de la distance  $d_{Na^+-Na^+}$  pour les verres du binaire  $B_2S_3-Na_2S$  [20, 24].

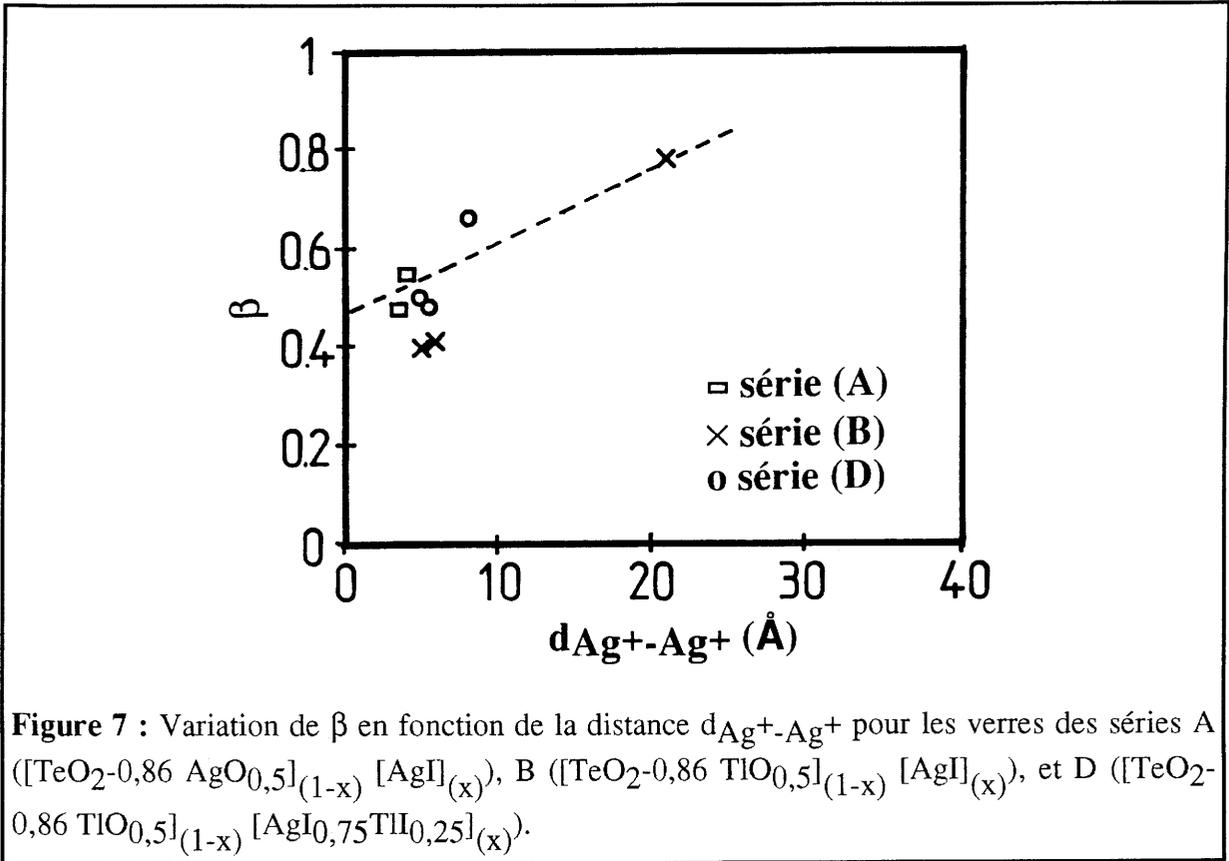
Nous avons reporté à la figure 6 la variation de la distance moyenne  $d_{\text{Na}^+-\text{Na}^+}$  en fonction de la composition pour différentes séries de verres à base de  $\text{Na}_2\text{O}$  [23] : pour les très faibles valeurs de  $x_{\text{Na}_2\text{O}}$ ,  $d_{\text{Na}^+-\text{Na}^+}$  décroît très rapidement avec  $x_{\text{Na}_2\text{O}}$  croissant et pour  $x_{\text{Na}_2\text{O}} \geq 0.20$ ,  $d_{\text{Na}^+-\text{Na}^+}$  ne varie que très peu avec  $x_{\text{Na}_2\text{O}}$  ; à l'exception des verres dilués, les autres matériaux sont caractérisés par des cations dont la distance moyenne est égale à quelques angströms et la corrélation des mouvements très vraisemblable.



**Figure 6 :** Variation de la distance  $d_{\text{Na}^+-\text{Na}^+}$  en fonction de  $x_{\text{Na}_2\text{O}}$  pour les verres binaires de  $\text{Na}_2\text{O}$  [23].

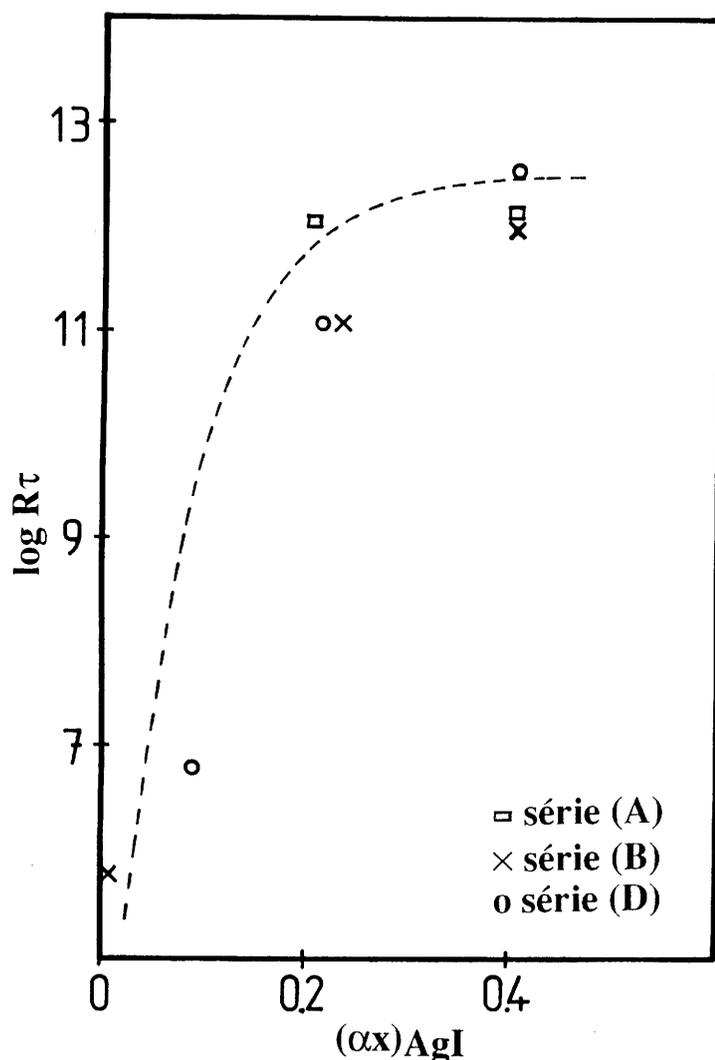
Au sein des trois séries de verres (A), (B) et (D) à base de  $\text{TeO}_2$ , les distances moyennes  $d_{\text{Ag}^+-\text{Ag}^+}$  ont été calculées, comme pour les verres à base de  $\text{Na}_2\text{O}$  [23] en supposant une répartition homogène des cations  $\text{Ag}^+$  dans les matériaux. La figure 7 donne la

variation du paramètre  $\beta$  en fonction de la distance moyenne  $d_{\text{Ag}^+-\text{Ag}^+}$  : les points expérimentaux se répartissent de part et d'autre d'une droite ( - - - ). Ce résultat analogue à celui mis en évidence dans le cas des verres à base de  $\text{Na}_2\text{O}$  ou  $\text{Na}_2\text{S}$  [23, 24] suggère que le mécanisme de couplage est responsable de la relaxation non-exponentielle dans les verres à base de  $\text{TeO}_2$ .



#### V IV Index de découplage $R_\tau$ pour les trois séries de verres à base de $\text{TeO}_2$

L'index de découplage  $R_\tau = \frac{\tau_s}{\tau_\sigma}$  ( $\tau_\sigma = \frac{1}{2\pi f_p}$ ) a été calculé en extrapolant à  $T_g$  les courbes de variation du logarithme de la fréquence de saut  $f_p$  en fonction de l'inverse de la température et en admettant que le temps de relaxation structural  $\tau_s$  est égale à 200 s [10, 11]. Les valeurs de  $R_\tau$  relatives aux matériaux étudiés sont rassemblées au tableau II.



**Figure 8 :** Variation de  $\log R\tau$  en fonction de  $(\alpha x)_{AgI}$  pour les verres des séries A ( $[TeO_2-0,86 AgO_{0,5}]_{(1-x)} [AgI]_{(x)}$ ), B ( $[TeO_2-0,86 TiO_{0,5}]_{(1-x)} [AgI]_{(x)}$ ), et D ( $[TeO_2-0,86 TiO_{0,5}]_{(1-x)} [AgI_{0,75}TlI_{0,25}]_{(x)}$ ).

La variation de  $R\tau$  en fonction  $(\alpha x)_{AgI}$ , pour les trois séries de verres ((A), (B) et (D)) est donnée à la figure 8 .

- Pour  $(\alpha x)_{AgI} \leq 0,10$ , les faibles valeurs de  $R\tau$  ( $< 10^8$ ) traduisent que les mouvements des ions  $Ag^+$  sont fortement couplés à ceux de la matrice vitreuse dans ces matériaux qui ne présentent que de très faibles conductivités électriques.

-Pour  $0,10 \leq (\alpha x)_{AgI} \leq 0,20$ ,  $R\tau$  augmente très rapidement avec  $(\alpha x)_{AgI}$ .

- Pour  $(\alpha x)_{AgI} \geq 0,20$ ,  $R_\tau$  tend asymptotiquement vers un palier proche de  $10^{12}$ . Les verres à base de  $TeO_2$  étudiés sont alors caractérisés par un important découplage entre les mouvements des ions mobiles et ceux de la matrice vitreuse et il en résulte pour ces matériaux des conductivités très élevées.

Le tableau II montre que les verres à base de  $TeO_2$  comportant des  $(\alpha x)_{AgI}$  élevés se placent parmi les meilleurs conducteurs de l'ion  $Ag^+$  caractérisés par des valeurs similaires de  $R_\tau$ .

| Composition du verre   | $\sigma_{25^\circ C}$<br>( $\Omega.cm$ ) <sup>-1</sup> | $R_\tau$ (Tg)       |
|--|--|---------------------|
| $[TeO_2-0,86 AgO_{0,5}]_{0,80}[AgI]_{0,20}$                    | $7,1 \cdot 10^{-5}$                                    | $1,3 \cdot 10^{12}$ |
| $[TeO_2-0,86 AgO_{0,5}]_{0,60}[AgI]_{0,40}$                    | $5,6 \cdot 10^{-3}$                                    | $1,6 \cdot 10^{12}$ |
| $[TeO_2-0,86 TiO_{0,5}]_{0,995}[AgI]_{0,005}$                  | $2,3 \cdot 10^{-12}$                                   | $6,3 \cdot 10^5$    |
| $[TeO_2-0,86 TiO_{0,5}]_{0,60}[AgI]_{0,40}$                    | $1,3 \cdot 10^{-3}$                                    | $9,8 \cdot 10^{11}$ |
| $[TeO_2-0,86 TiO_{0,5}]_{0,88}[AgI_{0,75}TlI_{0,25}]_{0,12}$   | $1,2 \cdot 10^{-10}$                                   | $6,3 \cdot 10^6$    |
| $[TeO_2-0,86 TiO_{0,5}]_{0,45}[AgI_{0,75}TlI_{0,25}]_{0,55}$   | $8,2 \cdot 10^{-3}$                                    | $3,7 \cdot 10^{12}$ |
| AgI-Ag <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (75-25)                   | $1,1 \cdot 10^{-2}$                                    | $4,3 \cdot 10^{12}$ |
| AgI-AgPO <sub>3</sub> (57.5-42.5)                              | $1,5 \cdot 10^{-2}$                                    | $1,1 \cdot 10^{13}$ |
| AgI-Ag <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80-10-10) | $3,1 \cdot 10^{-2}$                                    | $7,2 \cdot 10^{13}$ |

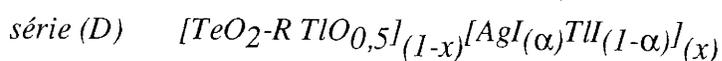
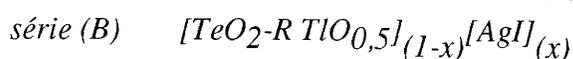
**Tableau II** : Quelques valeurs de  $\sigma_{25^\circ C}$  et de  $R_\tau$  correspondant à différents verres conducteurs de l'ion  $Ag^+$  [33].

## V V Conclusion-Modèle proposé

La détermination des divers paramètres de conductivité,  $\beta$  et  $R_\tau$  a mis en évidence que les verres tellurites conducteurs de l'ion  $Ag^+$  de hautes performances sont caractérisés à la

fois par un couplage important entre porteurs de charge et par un découplage élevé entre les mouvements des ions mobiles et ceux de la matrice vitreuse.

L'étude systématique des caractéristiques électriques (conductivité ionique, paramètres  $\beta$  et  $R_T$ ) associée aux études structurales par Raman, IR et RMN de  $^{109}\text{Ag}$  des trois séries de verres :



nous a permis de rassembler un ensemble de données complémentaires.

### Les verres $[\text{TeO}_2\text{-R TlO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$

Quelque soit le taux d'iodure d'argent ces verres comportent des entités oxygénées dans lesquelles l'atome de tellure passe progressivement d'une coordinence quatre  $[\text{TeO}_4/2]$  à une coordinence trois  $[\text{TeO}_3^{2-}]$  lorsque R augmente. Les ions  $\text{Tl}^+$  se répartissent entre ces différents groupements oxygénés.

Lorsque  $x_{\text{AgI}}$  augmente, pour les faibles taux d'iodure d'argent et jusqu'à une valeur de  $x_{\text{AgI}} \approx 0,20$ , les ions  $\text{Ag}^+$  sont peu découplés de la matrice vitreuse. Le taux d'iodure augmentant, les distances  $\text{Ag}^+\text{-Ag}^+$  diminuent progressivement passant d'une moyenne de 8 Å pour  $x_{\text{AgI}} = 0,20$  à 5 Å pour  $x_{\text{AgI}} = 0,40$ .

Lorsque  $x_{\text{AgI}}$  est suffisamment élevé ( $x_{\text{AgI}} \geq 0,20$ ), l'existence d'ions  $\text{Ag}^+$  tétracoordinés par des ions  $\text{I}^-$  a été mise en évidence par la spectroscopie Raman. D'autre part, les ions  $\text{Ag}^+$  sont mobiles et découplés de la matrice vitreuse oxygénée.

La présence des groupements oxygénés permet le maintien de l'ensemble à l'état vitreux, les températures de transition vitreuse diminuant lorsque la quantité d'entités présentes augmente. Plus ces entités sont chargées, plus la limite du domaine vitreux s'étend

vers AgI. Cependant pour un taux d'iodure donné, l'augmentation avec R de la charge moyenne des groupements oxygénés tend à retenir l'ion mobile dans son site d'origine du fait des interactions électrostatiques.

### Les verres $[\text{TeO}_2\text{-R TlO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}(\alpha)\text{TlI}(1-\alpha)]_{(x)}$

Le modèle vitreux décrit précédemment s'applique également aux verres contenant TlI.

Pour une valeur donnée de R, les deux séries comportent les mêmes groupements oxygénés.

Lorsque  $x_{\text{AgI}}$  croît la présence d'un sous-réseau AgI-TlI a été proposée. L'étude des propriétés électriques a montré que pour  $(\alpha x)_{\text{AgI}} \leq 0,18$  (pour R = 1) le remplacement du tellurite par TlI n'entraîne pas de modifications notables. En revanche, pour un taux d'iodure suffisant ( $(\alpha x)_{\text{AgI}} \geq 0,18$  (pour R = 1)) la présence de TlI, même en faibles quantités, améliore les performances électriques en créant des chemins de conduction plus ouverts pour les ions  $\text{Ag}^+$  mobiles.

L'utilisation du mélange  $\text{AgI}_{0,75}\text{TlI}_{0,25}$ , composition de l'eutectique du système AgI-TlI, étend de façon importante le domaine vitreux vers des compositions qui peuvent être supérieures à 80% en moles d'iodure total. Les conductivités ioniques sont alors très élevées et placent ces matériaux parmi les meilleurs électrolytes vitreux.

### Les verres $[\text{TeO}_2\text{-R AgO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$

Le modèle décrit pour le système  $[\text{TeO}_2\text{-R TlO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$  s'applique également ici. La seule différence est la substitution de l'argent au thallium dans les groupements oxygénés. L'étude des propriétés électriques en fonction de la composition et l'étude RMN de  $^{109}\text{Ag}$  (déplacement chimique) ont montré que ces ions  $\text{Ag}^+$  participent à la conduction mais à un degré bien moindre que ceux du réseau iodé. Leur participation est d'autant plus importante que le taux d'iodure est faible.

## V B Références

- [1] P. B. Macedo, C. T. Moynihan et R. A. Bose, *Phys. Chem. Glasses*, **13** 171 (1972).
- [2] F. S. Howell, R. A. Bose, P. B. Macedo et C. T. Moynihan, *J. Phys. Chem.*, **78** 679 (1974).
- [3] C. T. Moynihan, L. P. Boesch et N. L. Laberge, *Phys. Chem. Glasses*, **14** 122 (1973).
- [4] K. L. Ngai et U. Strong, *Phys. Rev.*, **B38** 10350 (1988).
- [5] I. M. Hodge, M. D. Ingram et A. R. West, *J. Electrical Chem.*, **74** 125 (1976).
- [6] B. V. R. Chowdari et K. Rashakrishnan, *J. Non-Cryst. Solids*, **108** 323 (1989).
- [7] B. V. R. Chowdari et K. Rashakrishnan, *J. Non-Cryst. Solids*, **110** 101 (1989).
- [8] B. V. R. Chowdari et S. Kakhter, *J. Non-Cryst. Solids*, **116** 16 (1990).
- [9] S. W. Martin et C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, **83** 185 (1986).
- [10] C. A. Angell, *Solid State Ionics*, **9-10** 3 (1983).
- [11] C. A. Angell, *Solid State Ionics*, **18-19** 72 (1986).
- [12] J. Kawamura et M. Shimoji, *Mat. Chem. Phys.*, **23** 72 (1989).
- [13] G. Williams et D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.*, **23** 625 (1970).
- [14] G. Williams, D. C. Watts, S. Dev et A. North, *Trans. Faraday Soc.*, **67** 1323 (1971).
- [15] G. Williams et P. Harins, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **6** 14 (1972).
- [16] K. L. Ngai et S. W. Martin, *Phys. Rev.*, **B40** 10550 (1989).
- [17] K. L. Ngai, J. N. Mundy, H. Jain, G. Baver-Jollenbeck et O. Kanert, *Phys. Rev.*, **B39** 6169 (1989).
- [18] K. L. Ngai et H. Jain, *Solid State Ionics*, **18-19** 362 (1986).
- [19] P. Muller, *Phys. Stat. Sol.*, **67** 11 (1981).
- [20] H. K. Patel et S. W. Martin, *Solid State Ionics*, **53-56** 1148 (1992).
- [21] B. V. R. Chowdari et R. Gopalakrishnan, *Solid State Ionics*, **23** 225 (1987).
- [22] C. Liu, H. G. K. Sundar, C. A. Angell, *Solid State Ionics*, **18-19** 442 (1986).
- [23] S. W. Martin, *Appl. Phys.*, **A49** 239 (1989).

- [24] H. K. Patel et S. W. Martin, *Phys. Rev.*, **B45** 10292 (1992).
- [25] A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, 1983.
- [26] H. Jain, *J. Non-Cryst. Solids*, **131-133** 961 (1990).
- [27] K. L. Ngai, J. H. Mundy, H. Jain, G. Balzer-Jollenbeck et O. Kanert, *J. Non-Cryst. Solids*, **95-96** 873 (1987).
- [28] K. L. Ngai, *Solid State Ionics*, **5** 27 (1981).
- [29] O. L. Anderson et C.A Stuart, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37** 301 (1954).
- [30] G. Balzer-Jollenbeck, O. Kanert, H. Jain et K. L. Ngai, *Phys. Rev.*, **B39** 6071 (1989).
- [31] A. Pradel et M. Ribes, *J. Non-Cryst. Solids*, **131-133** 1063 (1991)
- [32] K. Pahatman, S.R. Hope et G. P Johari, *J. Non-Cryst. Solids*, **94** 186 (1987).
- [33] C. A. Angell et H. Senapati, *Recent Advances in Fast Ion Conducting Materiales and Devices*, 167 (1990).

## **Chapitre VII**

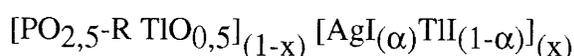
**Les verres obtenus à partir du système**

**$\text{PO}_{2,5}\text{-TiO}_{0,5}\text{-AgI-TlI}$**

Nous venons de montrer que dans le cas de verres à base de tellurite de thallium et pour des taux suffisamment élevés d'iodure, la présence de  $Tl^+$  et de  $Ag^+$  dans le réseau iodé, augmentait de façon importante la conductivité ionique des matériaux par rapport à ceux ne comportant que l'iodure d'argent. Cet effet n'a jamais été observé jusqu'à présent. Nous nous sommes demandés si ce comportement était particulier au cas des verres tellurite ou s'il était général.

Pour répondre à cette question, nous avons envisagé l'étude de verres phosphatés contenant un mélange des iodures d'argent et de thallium.

Par analogie aux systèmes précédents, nous formulerons ces verres :



où R représente le rapport  $\frac{TiO_{0,5}}{PO_{2,5}}$

Nous avons retenu les valeurs  $R = 1$  et  $R = 2$ .

## VI I Les domaines vitreux

Des mélanges en proportion déterminées de phosphate ( $TiPO_3$  ou  $Tl_4P_2O_7$ ) et d'iodure d'argent ou de  $AgI-Tl$  étaient portés à fusion, pendant 15h, soit à  $700^\circ C$  dans le cas des compositions comportant l'iodure d'argent seul, soit à  $400^\circ C$  dans l'autre cas. Les verres obtenus par trempe se présentaient sous la forme de pastilles ( $e = 1,5$  mm,  $\phi = 1,5$  mm) (cf Chap II I 2).

*i* domaine correspondant à  $R = 1$

Ce domaine est étroit quelque soit  $\alpha$ . Pour  $\alpha = 1$  et  $\alpha = 0,75$ , il s'étend de  $TiPO_3$  ( $x = 0$ ) à  $(\alpha x)_{AgI} \leq 0,10$ . La très faible étendue de ce domaine vitreux ne nous a pas permis d'entreprendre des études significatives.

### *i domaines correspondant à $R = 2$*

La figure 1 représente les domaines vitreux correspondant à  $\alpha = 1$  et  $\alpha = 0,75$ . Nous y avons reporté également celui correspondant aux verres du système  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-AgI}$  [1].

On note que l'étendue du domaine vitreux dans le cas de  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-AgI}$  est plus étroite que celui obtenu à partir de  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-AgI}$  et qu'il y a aucun recouvrement de composition des domaines vitreux.

En revanche, l'utilisation du mélange eutectique  $\text{AgI}_{0,75}\text{TlI}_{0,25}$  au lieu de AgI, seul, permet d'agrandir le domaine vitreux jusqu'à des taux d'iodure élevés ( $x \approx 0,86$ ). Ce résultat est analogue à celui observé pour les verres à base de  $\text{TeO}_2$  (cf Chap IV A I).

Les verres obtenus, de couleur vert-clair sont stables vis à vis de l'air. Par contre, ils noircissent en surface sous l'influence de la lumière, l'argent étant réduit.

L'analyse des phases obtenues après recristallisation révèle toujours la présence de  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{O}_7$  et de AgI ou du mélange des deux iodures AgI-TlI. Ceci va dans le sens d'une acidité plus grande de l'ion  $\text{Tl}^+$  par rapport à celle de l'ion  $\text{Ag}^+$  [2].

## **VI II Propriétés thermiques et masses spécifiques**

### *VI II 1 Propriétés thermiques*

La figure 2 représente la variation de la température de transition vitreuse des verres correspondant à  $\alpha = 1$  et  $\alpha = 0,75$  en fonction de  $(\alpha x)_{\text{AgI}}$ . On observe dans les deux cas une diminution de  $T_g$  lorsque le taux d'iodure augmente. Une telle variation a été observée pour les verres à base de  $\text{TeO}_2$ .

### *VI II 2 Masses spécifiques*

Les valeurs de la masse spécifique sont données pour quelques échantillons au tableau I. Une légère diminution de  $\rho$  est notée lorsque la quantité d'iodure augmente.

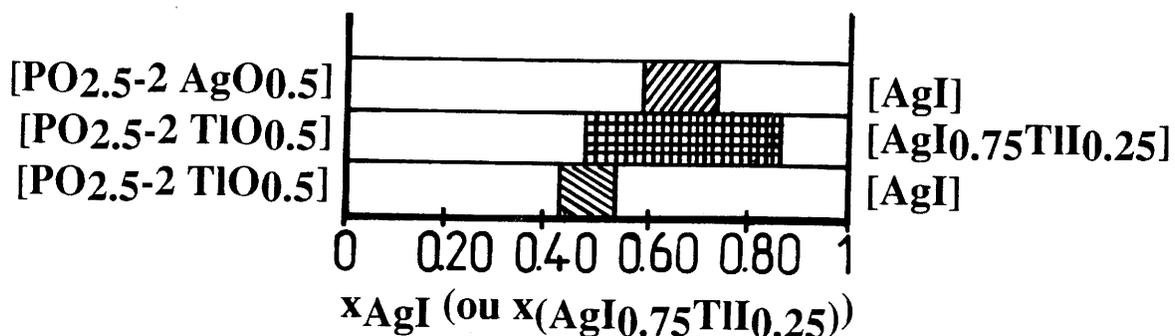


Figure 1 : Domaines vitreux obtenus à partir des systèmes  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Tl}_2\text{O-AgI}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Tl}_2\text{O-AgI}_{0,75}\text{TlI}_{0,25}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Ag}_2\text{O-AgI}$  [2] correspondant à  $R = 2$ .

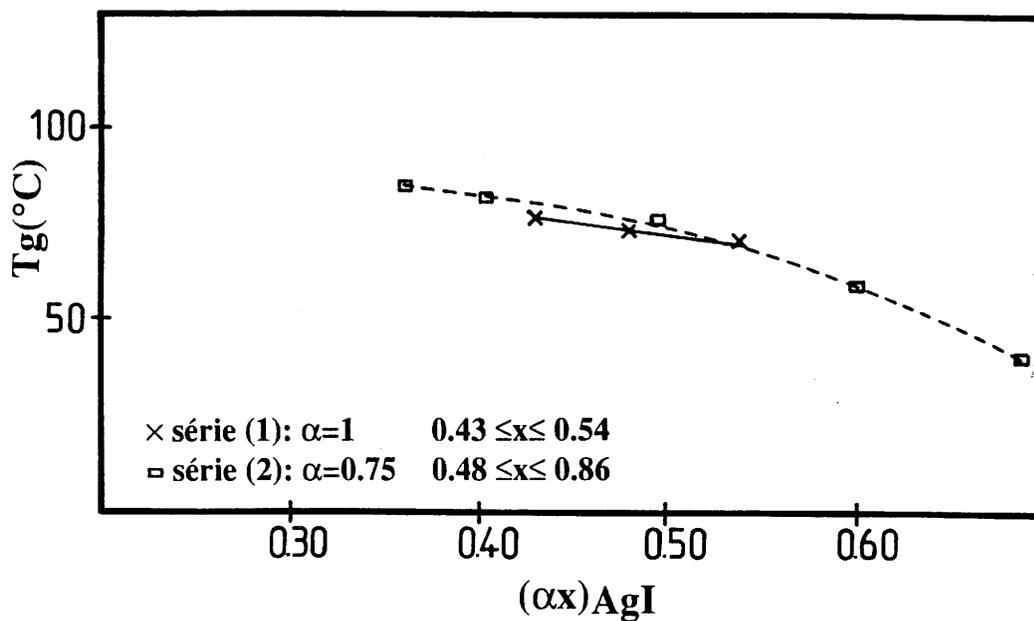


Figure 2 : Variation de la température de transition vitreuse en fonction de  $(\alpha x)\text{AgI}$  pour les verres  $[\text{PO}_{2,5-2}\text{TlO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}(\alpha)\text{TlI}(1-\alpha)]_{(x)}$  relatifs à  $\alpha = 1$  et  $\alpha = 0,75$ .

| $\alpha$ | x    | $\rho$<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | $\sigma$ 25° C<br>( $\Omega$ .cm) <sup>-1</sup> | $\Delta E_{\sigma}$<br>(eV) | $\sigma_0$<br>( $\Omega$ .cm) <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> |
|----------|------|--------------------------------|---|-----------------------------|--|
| 1        | 0,43 | 6,47                           | 4,78 10 <sup>-6</sup>                           | 0,47                        | 1,25 10 <sup>5</sup>   |
| 1        | 0,48 | 6,44                           | 2,88 10 <sup>-5</sup>                           | 0,41                        | 7,24 10 <sup>4</sup>   |
| 1        | 0,54 | 6,35                           | 2,51 10 <sup>-4</sup>                           | 0,33                        | 2,81 10 <sup>4</sup>   |
| 0,75     | 0,48 | 6,44                           | 2,39 10 <sup>-5</sup>                           | 0,46                        | 4,26 10 <sup>5</sup>   |
| 0,75     | 0,50 | 6,39                           | 1,51 10 <sup>-3</sup>                           | 0,30                        | 5,24 10 <sup>5</sup>   |
| 0,75     | 0,65 | 6,30                           | 2,88 10 <sup>-2</sup>                           | 0,21                        | 3,01 10 <sup>4</sup>   |
| 0,40     | 0,54 | 6,64                           | 3,90 10 <sup>-8</sup>                           | 0,66                        | 1,69 10 <sup>6</sup>   |
| 0,70     | 0,54 | 6,40                           | 3,16 10 <sup>-5</sup>                           | 0,45                        | 3,80 10 <sup>5</sup>   |
| 0,90     | 0,54 | 6,31                           | 1,77 10 <sup>-4</sup>                           | 0,35                        | 5,37 10 <sup>4</sup>   |

**Tableau I:** Masses spécifiques et paramètres de conductivité des verres de composition  $[\text{PO}_{2,5-2}\text{TlO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}(\alpha)\text{TlI}(1-\alpha)]_{(x)}$ .

## VI III Propriétés électriques

### VI III 1 Nombre de transport

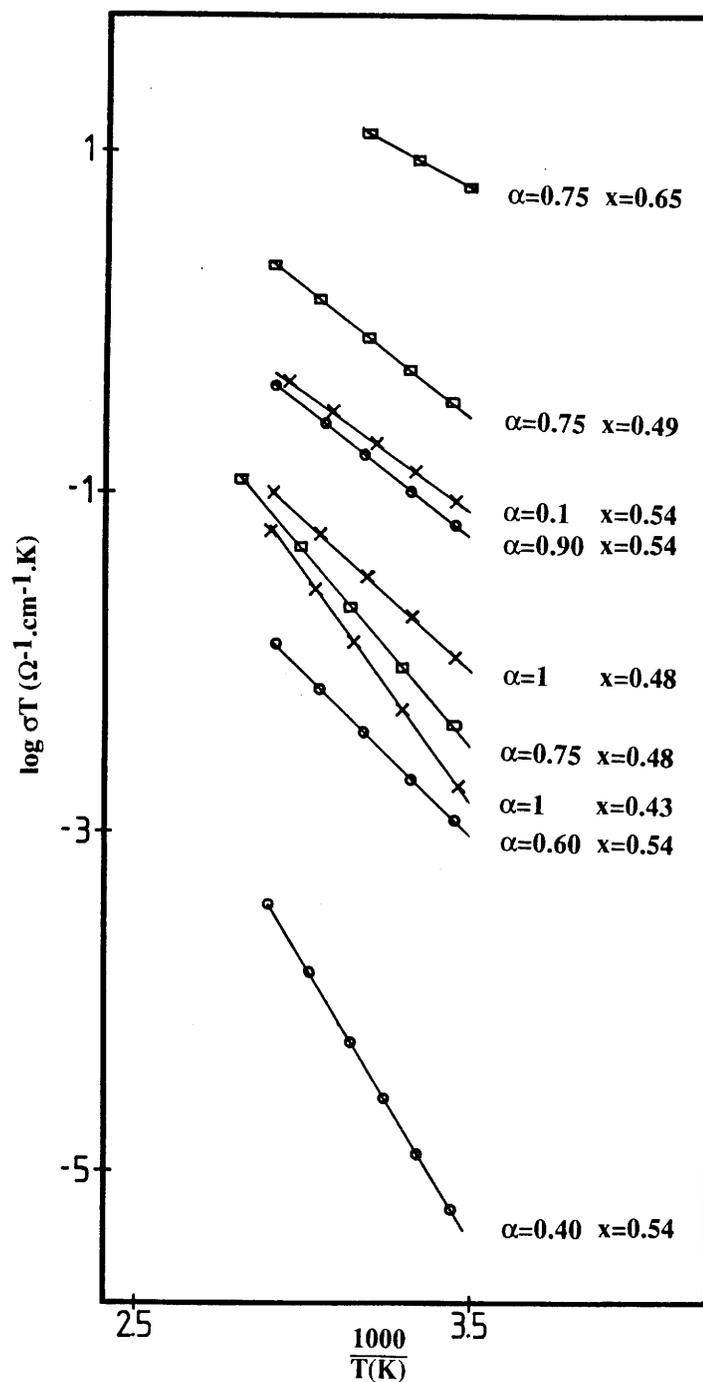
Les valeurs obtenues pour le nombre de transport des ions  $\text{Tl}^+$  et  $\text{Ag}^+$  dans les verres montrent que le transport ionique est principalement due à l'ion  $\text{Ag}^+$  (tableau II).

| $\alpha$ | x    | $E^{\circ}_{\text{th}}$<br>AgI | $E^{\circ}_{\text{exp}}$<br>A gI | $E^{\circ}_{\text{th}}$<br>TlI | $E^{\circ}_{\text{exp}}$<br>TlI | $t_{\text{Ag}}$ | $t_{\text{Tl}}$ |
|----------|------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-----------------|-----------------|
| 1        | 0,43 | 0,687                          | 0,681                            | 0,869                          | 0                               | 0,991           | 0               |
|          | 0,54 | 0,687                          | 0,682                            | 0,869                          | 0                               | 0,992           | 0               |
| 0,75     | 0,36 | 0,687                          | 0,683                            | 0,869                          | 0                               | 0,993           | 0               |
|          | 0,65 | 0,687                          | 0,681                            | 0,869                          | 0                               | 0,991           | 0               |

**Tableau II :** Nombre de transport pour les verres  $[\text{PO}_{2,5-2}\text{TlO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}(\alpha)\text{TlI}(1-\alpha)]_{(x)}$ .

### VI III 2 Propriétés de conduction

Les verres étudiés obéissent à la loi d'Arrhénius  $\sigma T = \sigma_0 \exp(-\frac{\Delta E}{kT})$  (Fig. 3). Les paramètres de conductivité sont rassemblés au tableau I.



**Figure 3 :** Variation de la conductivité avec la température pour les verres  $[\text{PO}_{2,5}-2\text{TlO}_{0,5}]_{(1-x)} [\text{AgI}_\alpha\text{TlI}_{1-\alpha}]_x$  correspondant à diverses valeurs de  $\alpha$  et de  $x$ .

La figure 4 représente la variation de  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$  en fonction de  $(\alpha x)_{\text{AgI}}$  pour les verres des séries (1), (2) et (3) :

$$\text{série (1)} \quad [\text{PO}_{2,5-2} \text{TlO}_{0,5}]_{(1-x)} [\text{AgI}]_{(x)} \quad \alpha = 1 \quad 0,43 \leq x \leq 0,54$$

$$\text{série (2)} \quad [\text{PO}_{2,5-2} \text{TlO}_{0,5}]_{(1-x)} [\text{AgI}_{0,75} \text{TlI}_{0,25}]_{(x)} \quad \alpha = 0,75 \quad 0,48 \leq x \leq 0,86$$

$$\text{série (3)} \quad [\text{PO}_{2,5-2} \text{TlO}_{0,5}]_{0,46} [\text{AgI}(\alpha) \text{TlI}(1-\alpha)]_{0,54} \quad x = 0,54 \quad 0,40 \leq \alpha \leq 1$$

Nous avons également représenté à la figure 4 à titre de comparaison, la variation de  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$  en fonction de  $(\alpha x)_{\text{AgI}}$  pour les verres des séries (1'), (2') et (3') :

$$\text{série (1')} \quad [\text{TeO}_2\text{-TlO}_{0,5}]_{(1-x)} [\text{AgI}]_{(x)} \quad \alpha = 1 \quad 0,08 \leq x \leq 0,43$$

$$\text{série (2')} \quad [\text{TeO}_2\text{-TlO}_{0,5}]_{(1-x)} [\text{AgI}_{0,75} \text{TlI}_{0,25}]_{(x)} \quad \alpha = 0,75 \quad 0,10 \leq x \leq 0,82$$

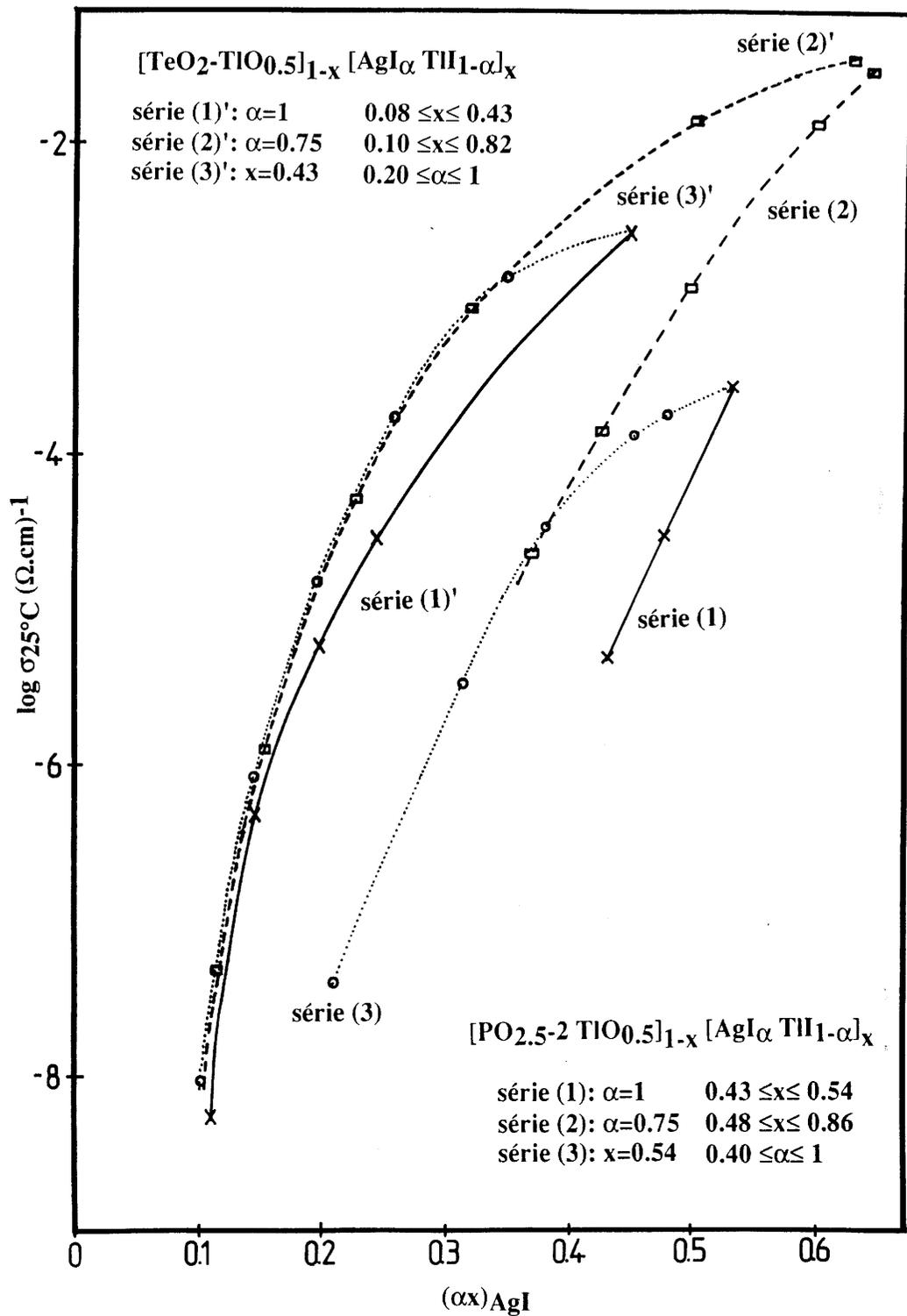
$$\text{série (3')} \quad [\text{TeO}_2\text{-TlO}_{0,5}]_{0,46} [\text{AgI}(\alpha) \text{TlI}(1-\alpha)]_{0,54} \quad x = 0,43 \quad 0,20 \leq \alpha \leq 1$$

On note que les résultats relatifs aux deux familles de verres présentent de très grandes analogies. Pour les valeurs de  $(\alpha x)_{\text{AgI}} \geq 0,36$ , l'influence du remplacement du phosphate de thallium par TlI peut s'interpréter de manière analogue à celle proposée pour les verres des séries (1'), (2') et (3') (cf Chap. IV A III). Pour  $(\alpha x)_{\text{AgI}} \leq 0,36$ , l'absence de recouvrement des domaines vitreux ne permet pas de conclure.

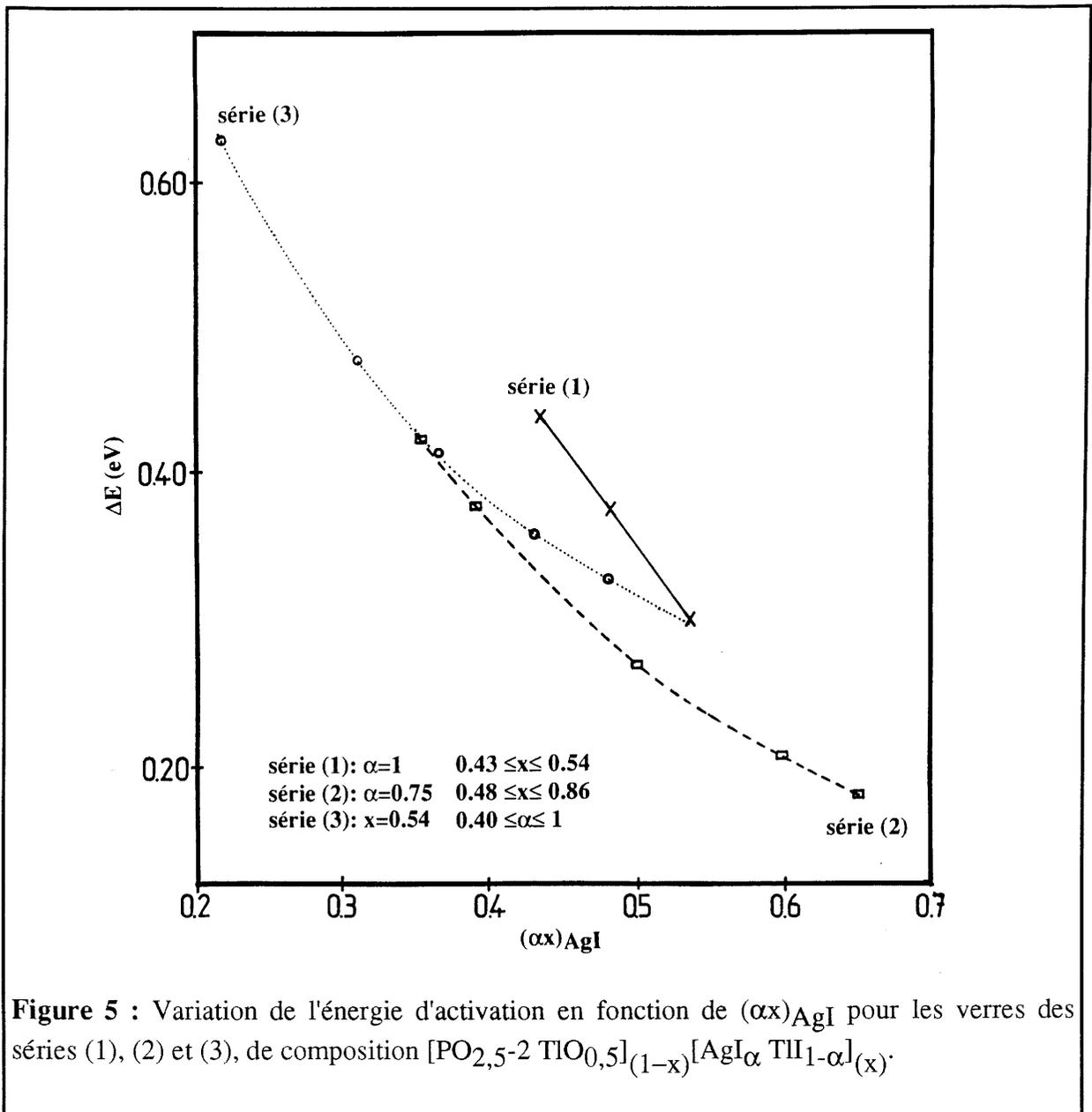
Il en résulte que :

- pour  $0,36 \leq (\alpha x)_{\text{AgI}} \leq 0,40$ , les propriétés électriques des verres des séries (2) et (3) sont très proches et plus élevées que celles des séries (1) : à concentration égale en AgI, le remplacement du phosphate de thallium par TlI augmente de façon importante la conductivité ionique.
- $0,40 \leq (\alpha x)_{\text{AgI}} \leq 0,54$  la conductivité des verres de la série (2) est plus élevée que celle de la série (3). On retrouve l'intérêt de la composition eutectique du système AgI-TlI.
- pour  $(\alpha x)_{\text{AgI}} \geq 0,54$ , l'utilisation du mélange eutectique permet d'augmenter le domaine vitreux et d'atteindre de ce fait des conductivités plus élevées :

$$\sigma_{25^\circ\text{C}} = 2,80 \cdot 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1} \text{ pour le verre } [\text{PO}_{2,5-2} \text{TlO}_{0,5}]_{0,14} [\text{AgI}_{0,75} \text{TlI}_{0,25}]_{0,86}$$



**Figure 4 :** Variation de  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$  en fonction de  $(\alpha x)_{\text{AgI}}$  pour les verres des séries (1), (2), (3), (1)', (2)' et (3)' de composition respective  $[\text{PO}_{2.5-2} \text{TiO}_{0.5}]_{(1-x)} [\text{AgI}_\alpha \text{TlI}_{1-\alpha}]_x$  et  $[\text{TeO}_2\text{-TiO}_{0.5}]_{(1-x)} [\text{AgI}_\alpha \text{TlI}_{1-\alpha}]_x$ .

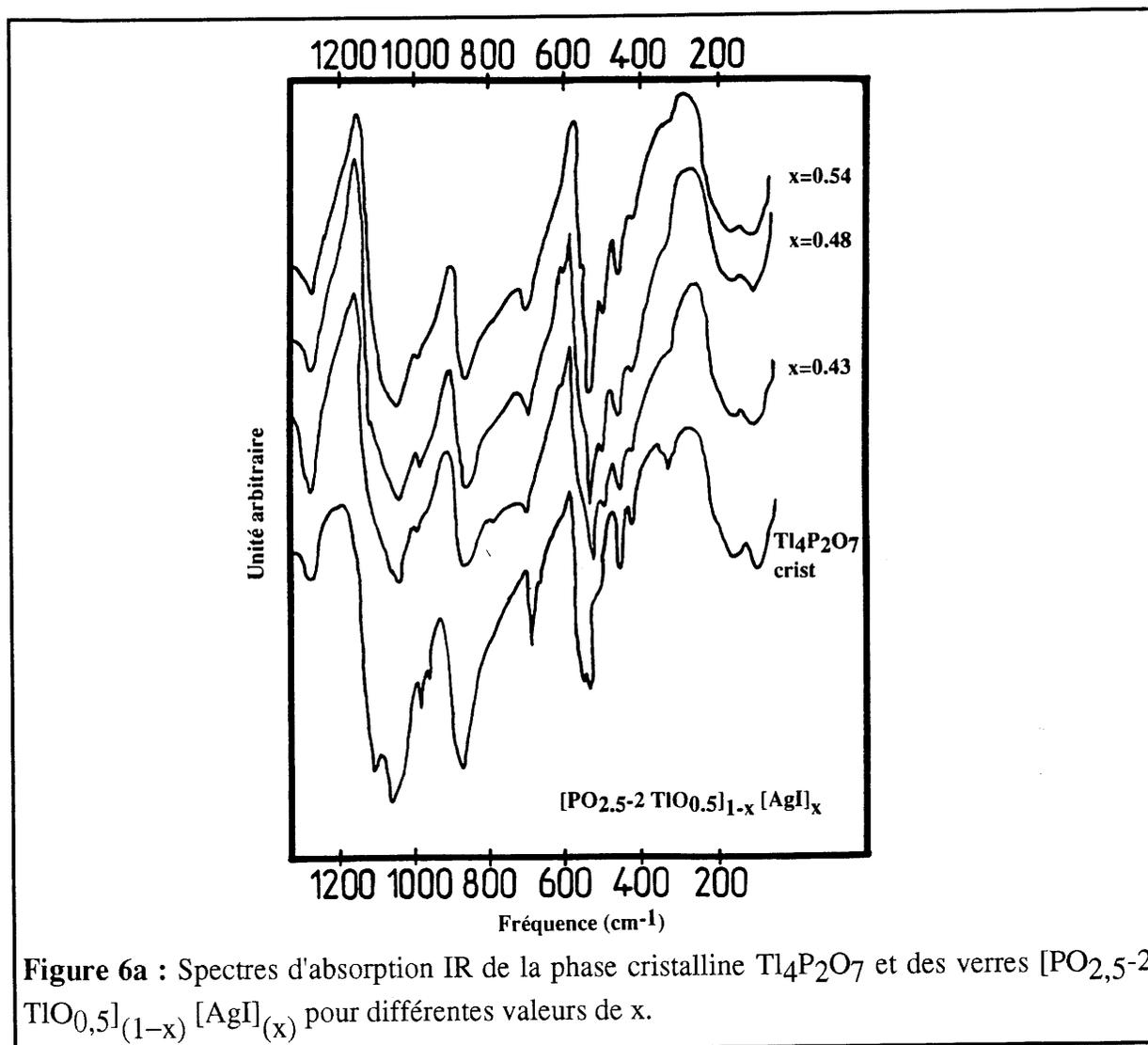


La variation d'énergie d'activation en fonction de  $(\alpha x)_{\text{AgI}}$  pour les trois séries de verres (1), (2) et (3) est donnée à la figure 5. Les conclusions sont les mêmes : l'introduction de TlI permet une meilleure mobilité des ions  $\text{Ag}^+$ , donc une meilleure conductivité dans les verres phosphatés.

Quelles que soient les trois séries des verres phosphatés, les facteurs pré-exponentiels (Tableau I) sont voisins de ceux des verres à base de  $\text{TeO}_2$  (cf. Tableau II Chap. IV A I).

## VI IV Etude structurale par spectroscopie d'absorption IR et de diffusion Raman

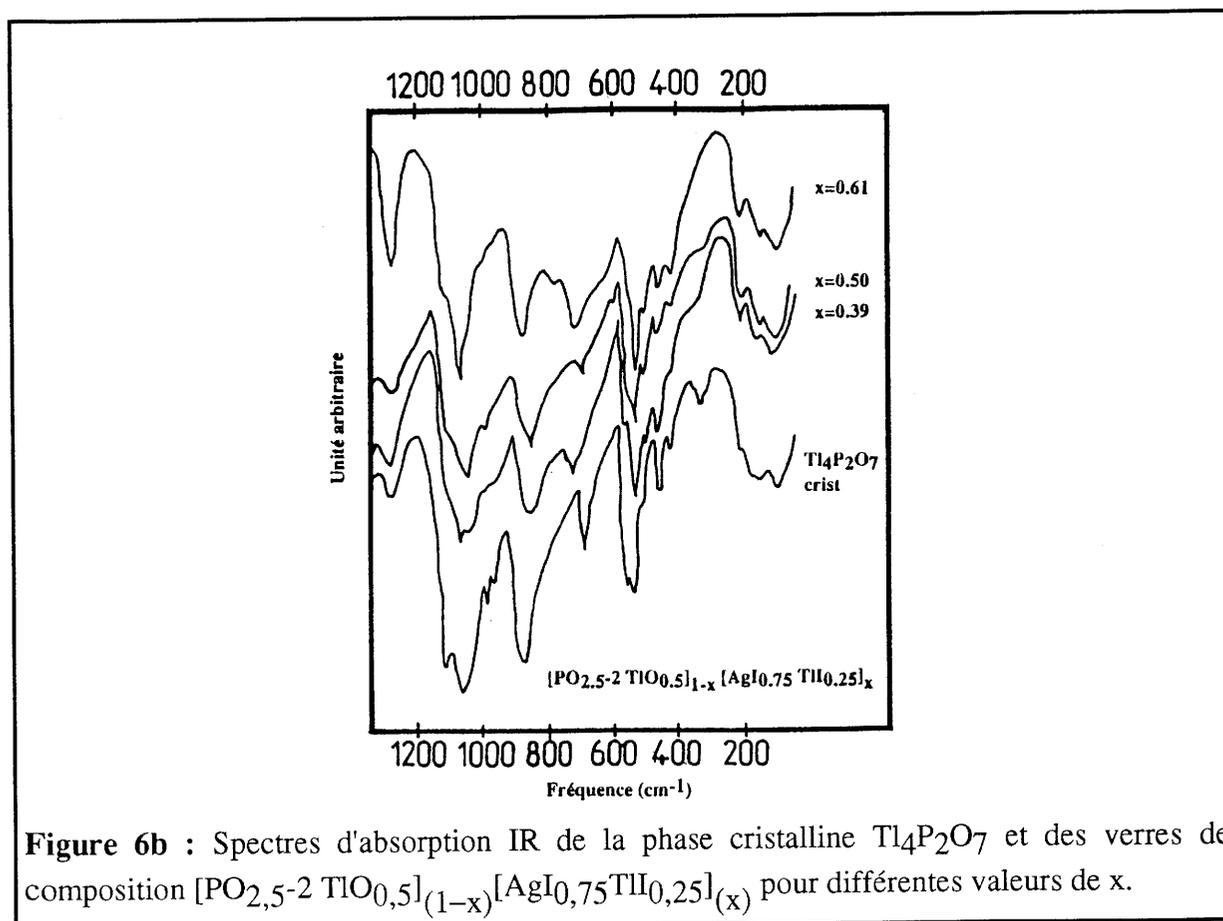
L'évolution des spectres d'absorption IR des verres correspondant à  $\alpha = 1$  (série (1)) et  $\alpha = 0,75$  (série (2)) en fonction du taux d'iodure est représentée aux figures 6(a, b). Nous y avons également reporté le spectre IR de  $Tl_4P_2O_7$  cristallisé.



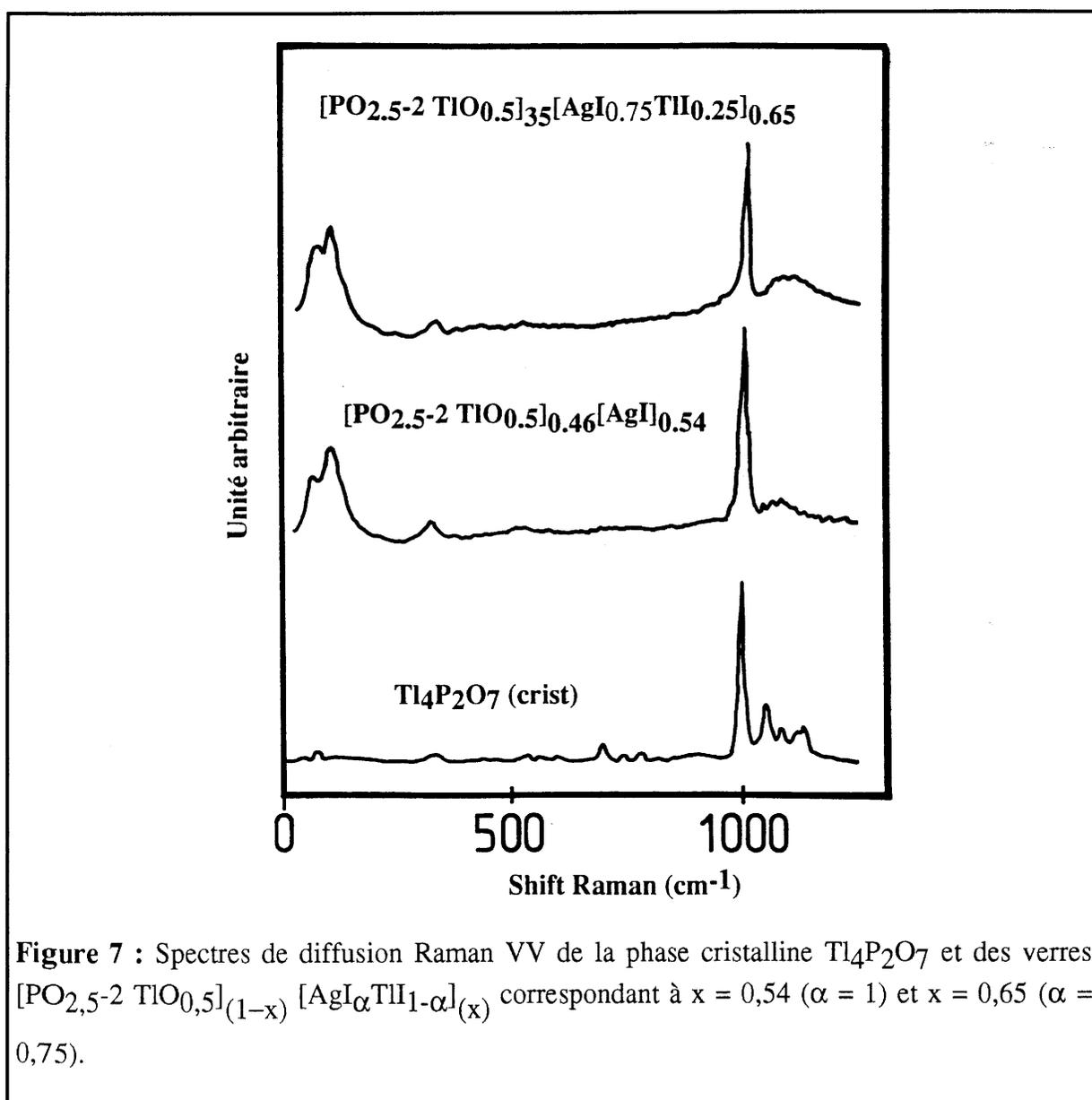
Les bandes d'absorption observées pour  $Tl_4P_2O_7$  correspondent à celles attribuées par Corbridge à des groupements  $P_2O_7^{4-}$  (Tableau III) [3]. On note, cependant la présence supplémentaire d'une bande à  $1270\text{ cm}^{-1}$  qui pourrait être attribuée au mode  $\nu_{PO_2}^{as}$  d'entités  $P_3O_{10}^{5-}$ , dont l'existence n'est pas confirmée sur le spectre Raman.

| Positions IR (cm <sup>-1</sup> ) [3] | Attributions                      | Positions Raman (cm <sup>-1</sup> ) [4] |
|--------------------------------------|-----------------------------------|---|
| 1125 et 1075                         | as<br>v <sub>PO<sub>3</sub></sub> | 1160, 1110 et 1075                      |
| 1000 et 975                          | s<br>v <sub>PO<sub>3</sub></sub>  | 1045 et 990                             |
| 875                                  | as<br>v <sub>POP</sub>            | 900                                     |
| 700                                  | s<br>v <sub>POP</sub>             | 735 et 690                              |
| 550 et 530                           | s<br>δ <sub>PO<sub>3</sub></sub>  | 560 et 525                              |
| 460 et 420                           | as<br>δ <sub>PO<sub>3</sub></sub> | 450 et 415                              |
| 330                                  | δ <sub>O<sub>3</sub>PO</sub>      | 350, 335, 320 et 305                    |
| 180                                  | δ <sub>POP</sub>                  | 220                                     |

**Tableau III** : Positions et attributions des modes de vibration IR et Raman des groupements P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>.



L'introduction de AgI ( $\alpha = 1$ ) dans  $Tl_4P_2O_7$  n'entraîne pas de modification sensible des spectres (Fig. 6a). Dans le cas des verres correspondant à  $\alpha = 0,75$  (série (2)) les spectres évoluent peu avec x (Fig. 6b). Cependant, on note d'une part un léger déplacement des deux bandes relatives aux vibrations P-O-P et d'autre part la disparition du mode de vibration  $\delta_{O_3PO}$  lorsque le taux d'iodure augmente. De tels résultats semblent suggérer un affaiblissement des interactions entre les groupements  $P_2O_7^{4-}$  qui se retrouvent probablement plus isolés en raison de la présence de AgI-Tl.



En raison de l'instabilité des verres sous l'impact du faisceau laser, seuls les spectres de diffusion Raman (VV) ont pu être obtenus. La figure 7 représente les spectres obtenus pour  $Tl_4P_2O_7$  et les verres correspondant à  $\alpha = 1$ ,  $x = 0,54$  et  $\alpha = 0,75$ ,  $x = 0,65$ .

Dans le domaine des hautes fréquences, les bandes obtenues (Tableau III) pour les verres oxyhalogénés correspondent à celles de  $Tl_4P_2O_7$  et sont attribuées aux modes de vibration des entités  $P_2O_7^{4-}$  en accord avec Bich [4]. On note la présence d'une seule raie à  $110\text{ cm}^{-1}$ . Ce résultat est identique à celui observé dans le cas des verres tellurite et traduit la présence probable d'entités  $AgI_4$ .

## VI V Conclusions

Les études structurales montrent que les verres oxyiodés d'argent à base de tellurite et ceux à base de phosphate présentent le même type de structure vitreuse : entités oxygénées entre lesquelles se développe un réseau iodé comportant les ions  $Ag^+$  et  $Tl^+$ .

L'introduction de  $Tl^+$  dans le réseau iodé pour les verres à base de phosphate comme ceux à base de tellurite augmente de façon importante la conductivité ionique en favorisant l'existence de chemins de conduction plus ouverts pour les ions  $Ag^+$ .

L'augmentation de conductivité ionique par introduction à la fois de  $AgI$  et de  $TlI$  dans les verres oxyiodés d'argent semble donc avoir un caractère général tout au moins pour les verres caractérisés par l'existence de deux sous-réseaux : l'un iodé, l'autre oxygéné.

## VI VI Références

- [1] T. Minami, *J Non-Cryst. Solids*, **56** 15 (1983).
- [2] J. Portier, G. Campet, J. Etourneau et B. Tanguy, *Ecl. Quim. Sao Paulo*, **17** 63 (1992).
- [3] D. C. E. Corbridge, "*Phosphorus*", *Studies in Inorganic Chemistry*, **3<sup>d</sup>** (1985).
- [4] V. T. Bich, M. Prod'homme, M. Jouan et N. Q. Dao, *Verres Réfract.*, **38** 927 (1984).

## **Conclusions générales**

Les verres oxyhalogénés de l'ion argent occupent une place importante parmi les électrolytes solides vitreux en raison de la valeur élevée de leur conductivité ionique à température ambiante.

Dans ce travail, nous nous étions proposés de rechercher de nouvelles compositions vitreuses oxyhalogénées d'argent pouvant présenter une conductivité ionique élevée et dont l'étude était susceptible d'apporter une contribution à la compréhension des mécanismes de conduction dans ces matériaux.

Notre attention a été retenue par les possibilités nouvelles que nous offrait, dans le domaine de la conductivité ionique, la paratellurite  $\text{TeO}_2$  bien connue comme oxyde vitrificateur.

Les trempes des fontes du système  $\text{TeO}_2\text{-AgO}_{0,5}\text{-AgI}$  ont permis d'obtenir des verres dont les compositions pouvaient varier dans de larges proportions, entre des compositions oxygénées  $[\text{TeO}_2\text{-R AgO}_{0,5}]$  et des compositions riches en iodure d'argent.

Les caractérisations structurales par IR et Raman des verres ternaires  $\text{TeO}_2\text{-AgO}_{0,5}\text{-AgI}$ , formulés  $[\text{TeO}_2\text{-R AgO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$ , ont montré une grande analogie entre ces matériaux et les verres binaires correspondants. Ils ont conduit à admettre que les verres issus du système ternaire étaient constitués de deux sous-réseaux, l'un oxygéné, l'autre iodé, avec peu d'interactions entre eux.

L'étude des propriétés électriques en fonction de la composition a mis en évidence une augmentation de la conductivité avec  $x_{\text{AgI}}$ , quelle que soit la valeur de R. En revanche, lorsque R augmente, pour des taux constants en  $x_{\text{AgI}} \leq 0,20$ , la conductivité croît, alors qu'elle diminue pour les taux en  $x_{\text{AgI}} \geq 0,20$ . Ces résultats sous-entendent une participation des ions  $\text{Ag}^+$  du sous-réseau oxygéné d'autant plus grande que  $x_{\text{AgI}}$  est faible. Les investigations par RMN de  $^{109}\text{Ag}$  confirment ces résultats.

La recherche et l'étude de verres au sein du système  $\text{TeO}_2\text{-TlO}_{0,5}\text{-AgI}$  avait pour but de préciser dans quelle mesure interviennent, dans les mécanismes de conduction, les ions  $\text{Ag}^+$  provenant du sous-réseau oxygéné au sein des verres  $\text{TeO}_2\text{-AgO}_{0,5}\text{-AgI}$ .

Les études structurales IR et Raman des verres obtenus ont montré de grandes analogies avec les verres du système précédemment étudié. La présence d'un sous-réseau tellurite de thallium d'une part, et d'ions  $\text{Ag}^+$  dans un sous-réseau iodé d'autre part, a été mise en évidence et confirmée par RMN de  $^{109}\text{Ag}$ .

La conductivité ionique des verres  $[\text{TeO}_2\text{-R TlO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$  augmente avec  $x_{\text{AgI}}$ , quelque soit R, et diminue lorsque R augmente, quelque soit  $x_{\text{AgI}}$ . Pour les mêmes valeurs de  $x_{\text{AgI}}$ , les verres à base de tellurite de thallium ont des performances plus faibles que celles des verres à base de tellurite d'argent. La comparaison des propriétés électriques des verres  $[\text{TeO}_2\text{-R MO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$  ( $\text{M} = \text{Ag}, \text{Tl}$ ) corrobore au sein des verres  $[\text{TeO}_2\text{-R AgO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$  la participation des ions  $\text{Ag}^+$  environnés d'oxygène au mécanisme de conduction.

Le remplacement de AgI par le mélange eutectique  $\text{AgI}_{0,75}\text{TlI}_{0,25}$  au sein des verres  $[\text{TeO}_2\text{-R TlO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$  nous a permis d'élargir le domaine vitreux vers des compositions plus riches en iodure et de mettre en évidence des matériaux conducteurs ioniques présentant de hautes performances électriques, les plaçant parmi les meilleurs électrolytes vitreux conducteurs de l'ion  $\text{Ag}^+$ .

Les études structurales ont montré de grandes analogies entre les verres comportant un mélange d'iodures  $[\text{TeO}_2\text{-R TlO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}_\alpha\text{TlI}_{1-\alpha}]_{(x)}$  et ceux ne comportant que AgI. Deux sous-réseaux, l'un oxygéné (tellurite de thallium), l'autre iodé (AgI-TlI) ont été mis en évidence. Les meilleures performances obtenues pour les verres contenant le mélange eutectique par rapport à ceux ne renfermant que AgI sont dues vraisemblablement à la présence de goulots d'étranglements plus larges pour les ions  $\text{Ag}^+$  mobiles.

L'ensemble des données électriques des verres appartenant aux différents systèmes étudiés, en fonction de la température et de la fréquence, a montré que les verres contenant des taux en AgI élevés sont caractérisés par une coopération importante des porteurs de charge et par un fort découplage entre les ions  $\text{Ag}^+$  mobiles et le sous-réseau oxygéné vitreux. Ce résultat est en accord avec le modèle de couplage de Ngai.

L'utilisation d'un mélange eutectique d'iodures à la place de l'iodure d'argent seul s'est avérée une voie judicieuse pour l'obtention de verres de hautes performances électriques. Cette méthode, étendue avec succès aux verres comportant un réseau oxygéné de phosphate de thallium est susceptible de conduire à d'aussi bons résultats pour d'autres matrices oxygénées. Ainsi, une nouvelle voie pour la recherche de verres conducteurs ioniques de hautes performances est ouverte avec de larges perspectives grâce à l'utilisation de mélanges eutectiques halogénés.

## Annexes

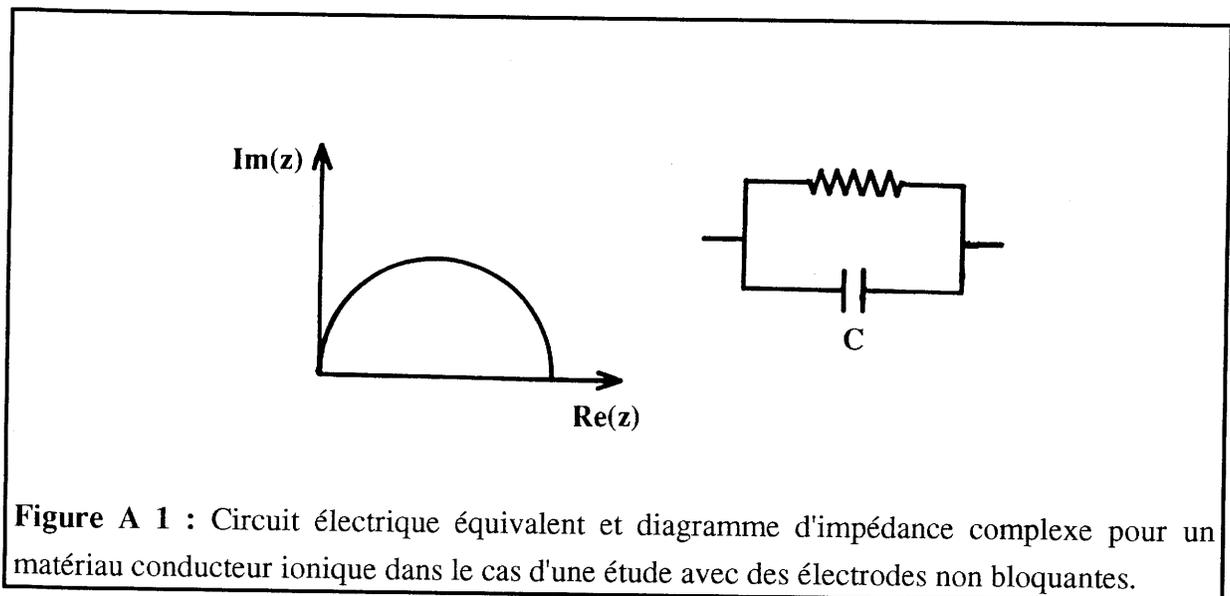
**Annexe A :**  
**Mesures électriques**

## A Différents types d'électrodes

Pour les mesures d'impédance complexe, on peut utiliser deux types d'électrodes de mesure :

### A 1 Electrodes non bloquantes

Ce sont des électrodes capables de fournir ou d'accepter les ions mobiles. Le diagramme d'impédance obtenu est similaire à celui d'un circuit électrique qui comprendrait une résistance R en parallèle avec une capacité C (Fig. A1).



La partie imaginaire  $\text{Im}(Z)$  et la partie réelle  $\text{Re}(Z)$  de l'impédance complexe sont liées par la relation suivante :

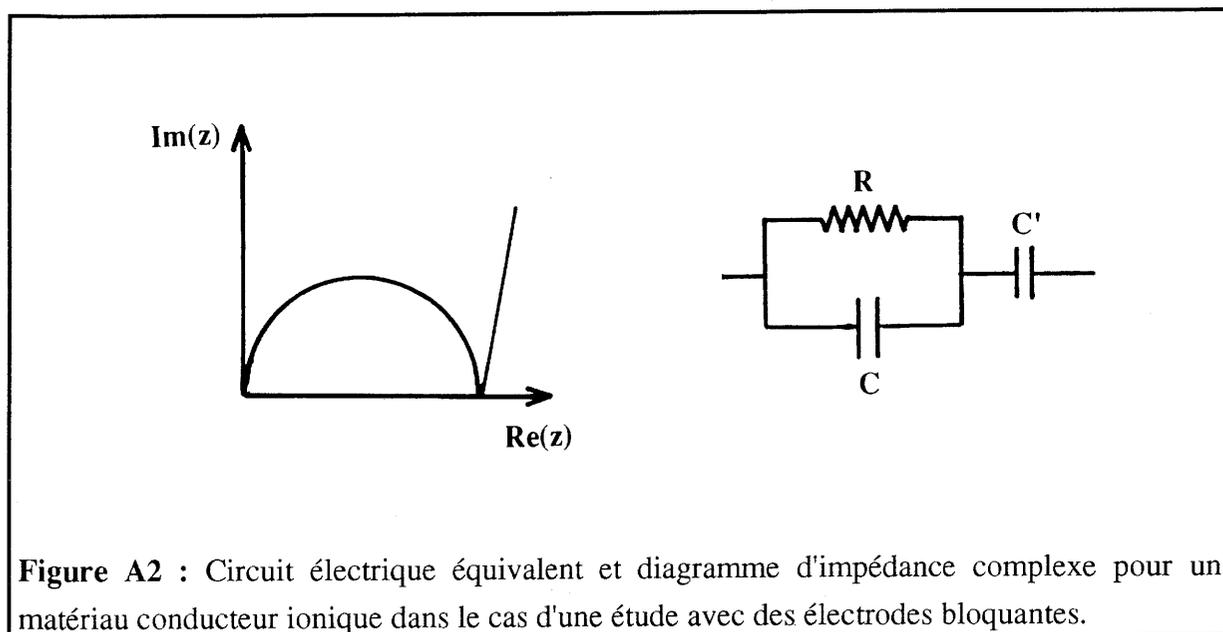
$$(\text{Re}(Z) - \frac{R}{2})^2 - \text{Im}(Z)^2 = \frac{R^2}{4}$$

Le diagramme d'impédance complexe d'un tel échantillon se présente, en première approximation, sous la forme d'un demi-cercle centré au point d'abscisse  $\frac{R}{2}$ , d'ordonnée 0 et de rayon  $\frac{R}{2}$ .

La résistance de l'échantillon sera déterminée à partir de ce diagramme ; elle est égale à la valeur de la partie réelle déterminée à fréquence nulle.

## A 2 Electrodes bloquantes

Ce type d'électrodes (or, platine, carbone ...) ne permet pas le transfert des ions mobiles entre l'électrolyte et les électrodes. Ce phénomène se traduit par une capacité  $C'$  en série avec l'échantillon (Fig. A2).



Sur le diagramme d'impédance complexe, on observe toujours le demi-cercle dû à l'échantillon (dans la partie des hautes fréquences), mais aux basses fréquences, la deuxième partie du diagramme est une droite théoriquement verticale.

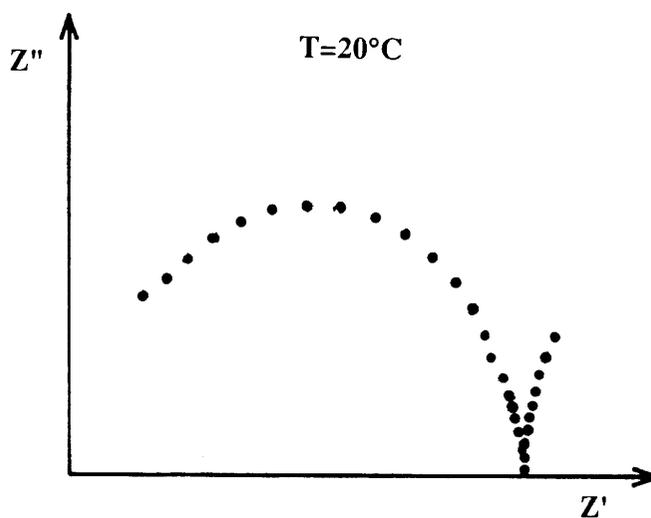
La résistance de l'échantillon, dans ce cas, peut être prise comme étant égale à la valeur de la partie réelle lorsque la fréquence est nulle, si l'électrode est parfaitement bloquante (c'est à dire si la droite est bien verticale).

Néanmoins, il arrive parfois que la droite à la fin du demi-cercle du diagramme d'impédance fasse un angle voisin de  $45^\circ$  avec l'axe des réels (Fig. A 2). Ce comportement est caractéristique d'une impédance dite de Warburg, il est lié à un phénomène d'électrode comme nous pouvons le voir sur la figure A3.

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

$$\sigma_i = \frac{e}{R_i \cdot s}$$

Les mesures de conductivité étant réalisées à différentes températures, il nous est alors possible de tracer des courbes  $\log \sigma T = f\left(\frac{1000}{T}\right)$  pour les divers échantillons appartenant aux différents systèmes étudiés. Les droites obtenues montrent que nos échantillons obéissent à la loi d'Arrhénius  $\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$  avec  $\Delta E$  qui correspond à l'énergie d'activation et  $\sigma_0$  le terme préexponentiel.



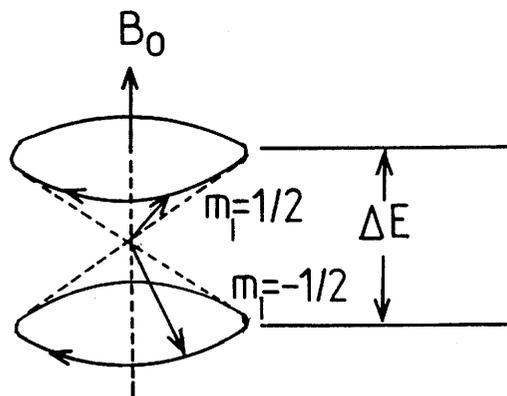
**Figure A 3 :** Diagramme d'impédance complexe du verre  $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{ TiO}_2\text{]}_{0,74} [\text{AgI}_{0,5}\text{TlI}_{0,25}]_{0,26}$ .

**Annexe B :**  
**La spectroscopie par**  
**Résonance Magnétique Nucléaire**

## B I Notions de base

### B I 1 Le phénomène de RMN

Le phénomène de RMN est basé sur l'interaction des moments magnétiques des noyaux  $\mu_n$  en présence de champs magnétiques. L'interaction de  $\mu_n$  avec le champ magnétique externe  $B_0$  produit la séparation des niveaux d'énergie entre lesquels se produit l'absorption d'énergie fournie par un champ de radiofréquence  $B_1(\nu)$  (Fig. B1).



**Figure B1** : Séparation des niveaux d'énergie d'un atome ayant un moment magnétique  $\mu_n$  en présence d'un champ magnétique  $B_0$ . Toutes les orientations de  $\mu_n$  avec le même angle  $\theta$  présentent la même énergie.

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

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad \text{et} \quad \mu_n = \gamma_n \hbar I_n$$

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

A l'équilibre, l'occupation de ces niveaux est donnée par la statistique de Boltzmann ( $n = n_0 \exp - ( \frac{E}{kT} )$ ). Par conséquent cela entraîne l'apparition d'une magnétisation macroscopique ( $M = \Sigma \mu_n$ ) dans la direction de  $B_0$ . Celle-ci est due à une occupation

préférentielle des niveaux d'énergie les plus bas, auxquelles sont associées des orientations de  $\mu_n$  suivant la meilleure projection dans la direction du champ  $B_0$ .

L'irradiation de l'échantillon par le champ de radiofréquence  $B_1(\nu)$  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 à la condition :

$$h\nu_0 = \gamma_n h B_0 \text{ (Hz) ou bien } \omega_0 = \gamma_n B_0 \text{ (rad.s}^{-1}\text{)}$$

où  $\nu_0$  est la fréquence de résonance (fréquence de Larmor). Quand le champ de radiofréquence disparaît, le système de spin nucléaire revient à l'équilibre ( $M$  parallèle à  $B_0$ ).

Il existe deux méthodes pour produire l'absorption RMN : celle du balayage continu du champ  $B_0$  avec l'échantillon irradié à une fréquence  $\nu_0$  et la technique par impulsion. Pour cette dernière méthode l'échantillon est irradié pendant quelques instants (en  $\mu$ seconde) par un champ de radiofréquence généré par une bobine perpendiculaire au champ  $B_0$ . L'échantillon irradié se comporte alors comme un émetteur, son signal émis est récupéré par une bobine réceptrice et par la suite amplifié. Ce signal est de type amorti dans le temps, un traitement mathématique (transformée de Fourier) permet d'en donner un spectre en fréquence.

### *B I 2 La résonance magnétique nucléaire pulsée*

L'analyse de la magnétisation se fait en présence d'un champ magnétique  $B_0$ , lorsque l'échantillon est irradié par un champ de radiofréquence  $B_1(\nu)$ . Cette procédure peut être simplifiée en se plaçant dans un système référentiel rotatoire tournant à  $B_0$  à la fréquence  $\nu_0$ . Dans ce nouveau repère, les moments magnétiques interagissent avec un champ magnétique effectif (Fig. B2a) de la forme :

$$B_{\text{ef}} = \left( B_0 - \frac{\omega_i}{\gamma_n} \right) k + B_1 i$$

où  $\omega_i$  est la fréquence de résonance de chaque noyau.

Pour que tous les noyaux voient le même champ,  $B_1$  doit satisfaire la relation suivante:

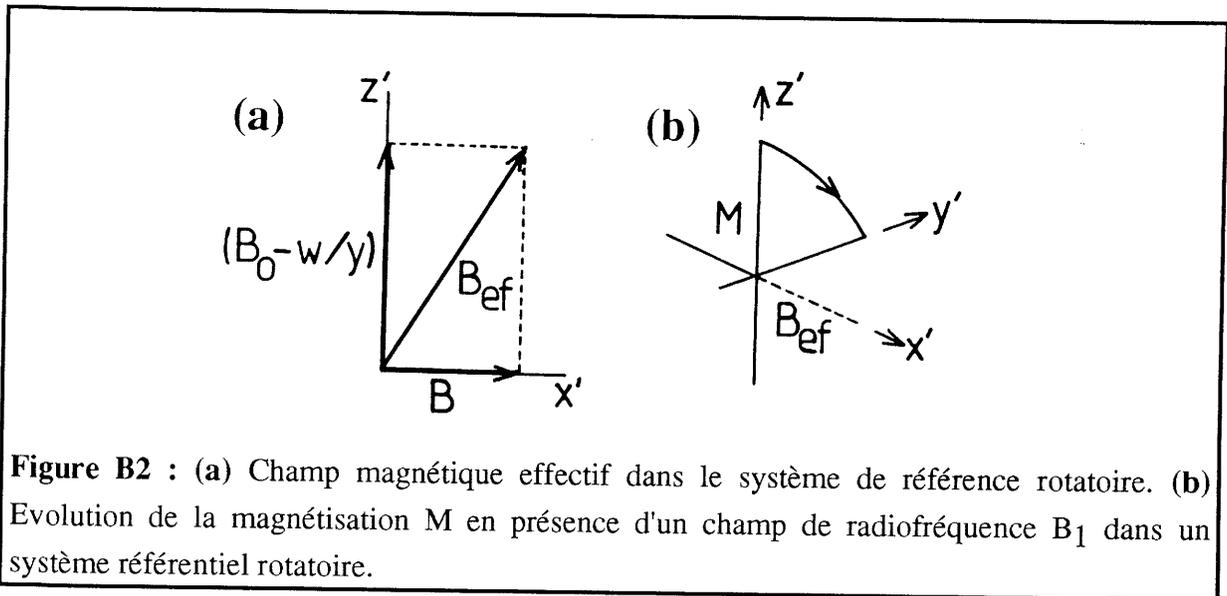
$$\gamma_n B_1 \gg 2\pi\Delta(\omega)$$

où  $\Delta(\omega)$  (Hz) est le domaine de fréquence occupé par les différents signaux qui composent le spectre.

Lorsque  $\omega = \omega_0$  le champ effectif devient :

$$B_{\text{ef}} \approx B_1$$

et la magnétisation correspondant à chacun des noyaux exercera une précession autour de  $B_1$  (plan xy) (Fig. B2b).



**Figure B2 :** (a) Champ magnétique effectif dans le système de référence rotatoire. (b) Evolution de la magnétisation M en présence d'un champ de radiofréquence  $B_1$  dans un système référentiel rotatoire.

Dans le cas où l'échantillon est irradié par une impulsion de  $\pi/2$  de durée  $\tau$ , la magnétisation M s'oriente le long de l'axe  $y'$ . Le champ  $B_1$  doit alors satisfaire l'expression suivante :

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

L'introduction de cette condition conduit à la relation suivante :

$$\tau \ll \frac{1}{4\Delta(\omega)}$$

Dans le cas d'échantillons solides, il est donc indispensable d'utiliser des impulsions très courtes et très intenses afin d'irradier tous les noyaux dans les mêmes conditions.

### B I 3 Détection du phénomène de RMN

Quand l'irradiation disparaît (Fig. B3a), la magnétisation tend à revenir à sa position initiale d'équilibre. Compte tenu des processus de relaxation entre les spins, la magnétisation tournant dans le plan x'y' va diminuer son amplitude avec une vitesse définie par  $1/T_2$  ( $T_2$  est le temps de relaxation spin-spin). Puis le système de spin cède son énergie à son environnement en relaxant autour de  $z'$  : autrement dit  $M_{z'}$  relaxe jusqu'à  $M_0$  pendant un temps  $T_1$  (temps de relaxation spin-réseau). L'évolution dans le temps de la projection de  $M$  sur l'axe  $z'$  est présentée à la figure B3b. En général  $T_2 \leq T_1$ .

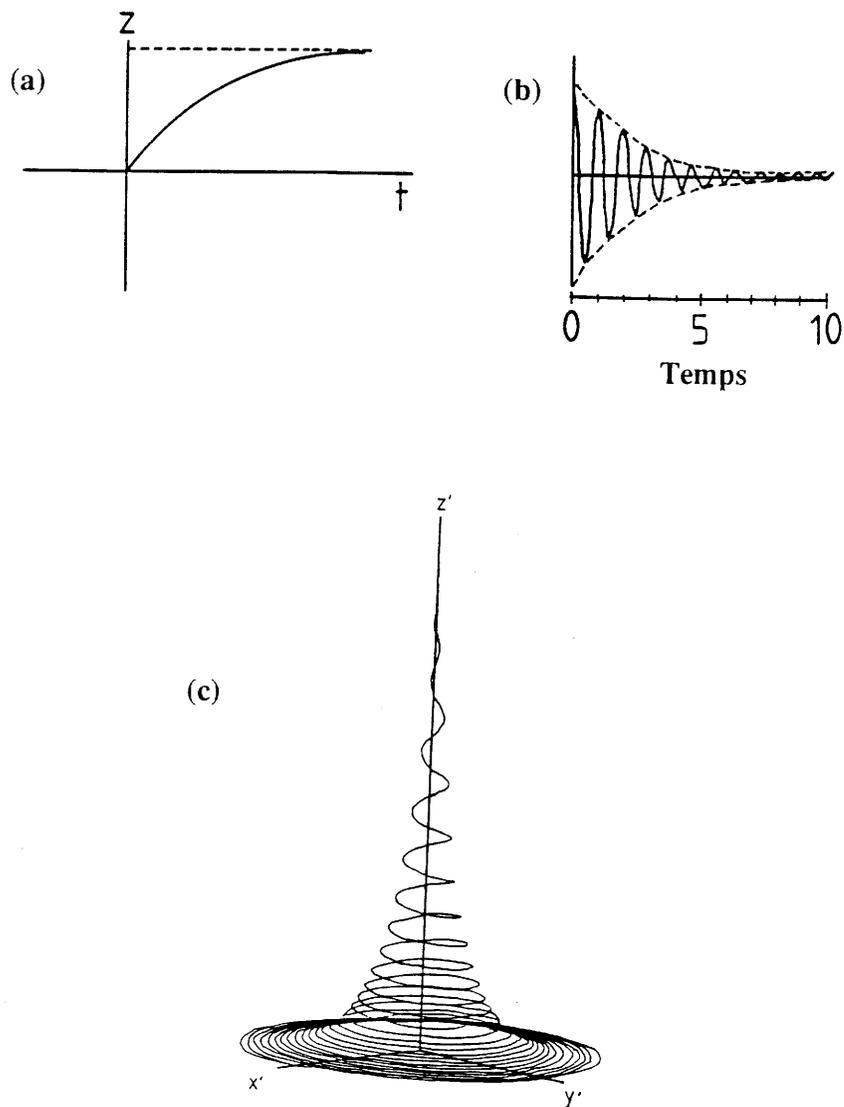
La détection de signaux se fait sur l'axe  $x$ . L'évolution du signal observé dans la bobine après l'irradiation (Free Induction Decay, FID, Fig. B3c) provient de la variation dans le temps de la projection de la magnétisation  $M_{xy}$  selon l'axe  $x'$ . Il a été démontré que l'évolution de  $M$  dans le temps répond à l'expression :

$$M(t) = \sum M_{0i} \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \cos(2\pi\nu_i t + \phi_i)$$

où  $M(t)$  est la magnétisation,  $M_0$  la magnétisation initiale,  $t$  le temps,  $T_2$  le temps de relaxation spin-spin,  $\nu_i$  la fréquence et  $\phi_i$  la phase pour chaque signal.

La position de chaque raie ( $\delta$  déplacement chimique) dépend de l'environnement chimique et des interactions auxquelles les noyaux sont soumis. En principe, on définit la position de chaque raie par rapport à un composé externe pris comme référence :

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



**Figure B3 :** (a) Evolution de la magnétisation après un pulse de  $\pi/2$  dans le système de référence rotatoire. (b) Evolution dans le temps de la magnétisation sur l'axe  $z'$  après un pulse de  $\pi/2$ . (c) Evolution sur l'axe  $x'$  de la magnétisation après le pulse de  $\pi/2$  (FID).

## **B II Instrumentation**

### *B II 1 Le spectromètre RMN*

La spectroscopie RMN travaille dans le domaine des radiofréquences. La détection des signaux de résonance nécessite une synchronisation spécifique de l'équipement RMN. De façon générale, un spectromètre RMN est composé par :

- 1-un aimant (champ magnétique  $B_0$ )
- 2-un émetteur de radiofréquence (champ  $B_1$ )
- 3-une bobine sonde
- 4-un récepteur
- 5-une station de traitement de données (ordinateur)

Actuellement, la plupart des spectromètres RMN sont à impulsion. Dans ceux-ci, l'émetteur est composé d'un générateur de signaux (synthétiseur), d'un générateur d'impulsion, d'un modulateur (où se produit le mélange de tous les signaux) et d'un amplificateur de puissance. Le signal sinusoïdal finalement amplifié a une amplitude de 2000 V et une durée de vie de quelques micro-secondes. 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 l'échantillon est reçu par la même bobine puis envoyé au détecteur via un pré-amplificateur et un amplificateur. Le signal est ensuite traité mathématiquement (transformée de Fourier et obtention du spectre RMN).

### *B II 2 Variables expérimentales*

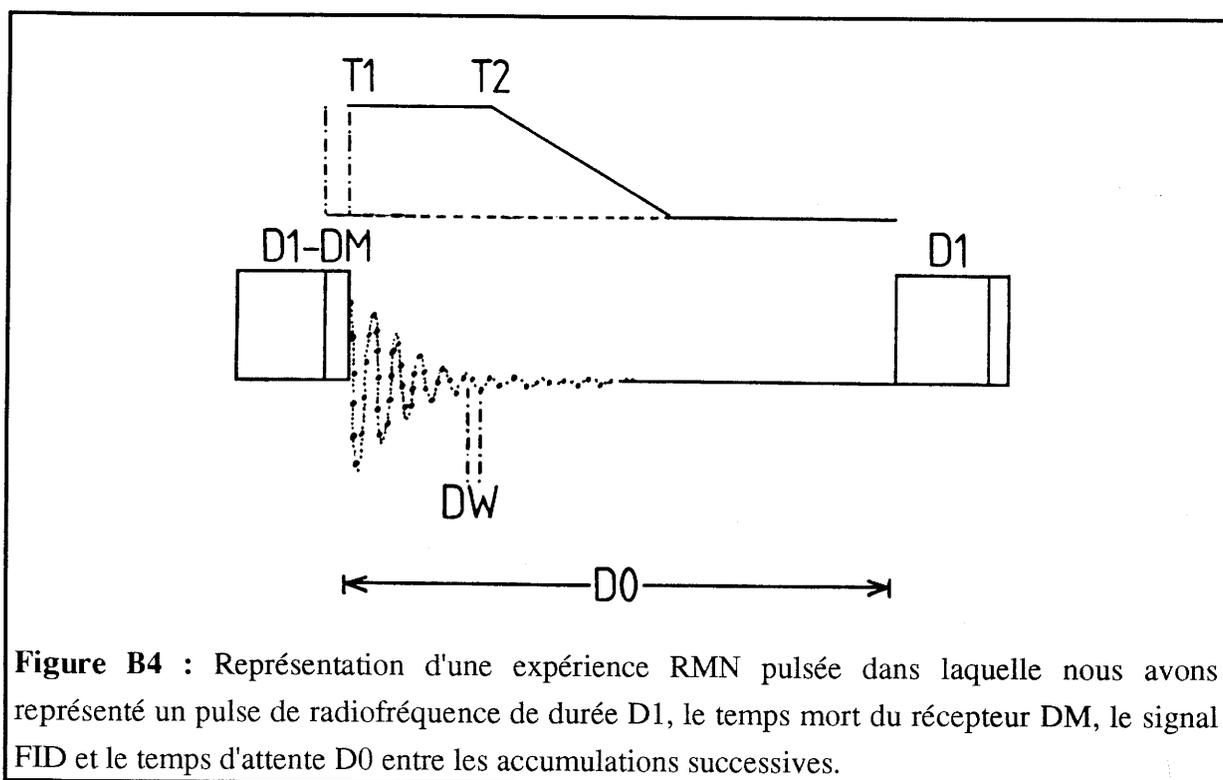
Nous venons de voir les principes de détection du phénomène RMN, passons en revue maintenant les paramètres indispensables à l'obtention d'un bon signal (Fig. B4).

Le procédé d'acquisition commence par l'évaluation de la largeur spectrale  $\Delta(\omega)$  qui rend compte des signaux du spectre RMN. La largeur spectrale choisie ( $\Delta(\omega)$ ) fixe

automatiquement la période de l'échantillon pour laquelle le digitaliseur prendra les points de la FID :

$$DW = \frac{1}{\Delta(\omega)}$$

où DW est le dénommé dwell-time, ou temps transcrit entre la prise de deux points consécutifs. Ce temps fixera la région spectrale qui sera considérée pour la transformée de Fourier.



**Figure B4** : Représentation d'une expérience RMN pulsée dans laquelle nous avons représenté un pulse de radiofréquence de durée D1, le temps mort du récepteur DM, le signal FID et le temps d'attente D0 entre les accumulations successives.

Le second choix est celui du temps du pulse, lequel sera choisi de façon à ce que la magnétisation tourne d'un angle  $\pi/2$ , ce paramètre est appelé D1. Entre la fin du pulse et le commencement de l'acquisition des données, un temps d'attente DM est nécessaire afin de ne pas prendre comme signal la fin de l'impulsion. De ce fait, il est parfois important d'éliminer une série de points qui ne correspond pas au signal FID.

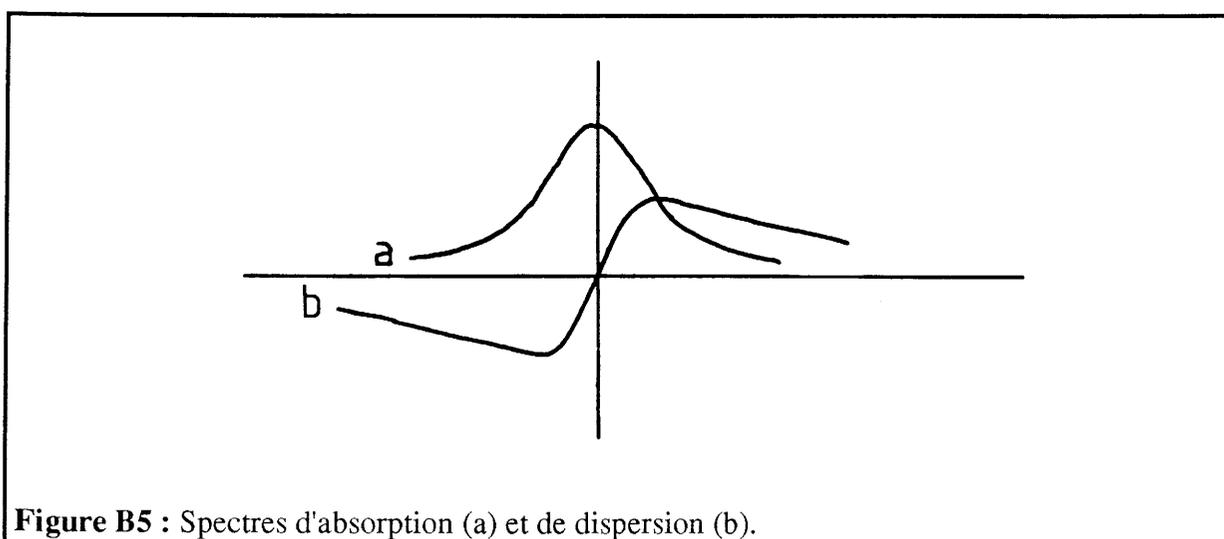
Le temps d'attente entre deux processus d'accumulation est important pour l'obtention du temps de relaxation  $T_1$  des différentes raies. Il est nécessaire de prendre comme temps minimum d'attente entre les pulses un temps de sécurité d'une durée de  $5.T_1$ . Ce temps est

appelé D0. Afin d'éliminer le bruit dans les spectres, la FID est multipliée par une fonction trapèze judicieusement choisie.

La transformée de Fourier de  $M(t)$  donne l'expression suivante :

$$F M(t) = v(\nu) - iu(\nu)$$

où  $v(\nu)$  est le spectre d'absorption et  $u(\nu)$  celui de dispersion (Fig. B5). Le signal obtenu est donc la superposition de  $v(\nu)$  et  $u(\nu)$ . La correction du terme linéaire de la phase  $\phi_i$  ( $\phi_i = \phi_0 + \alpha \nu_i$ ) pour chaque signal permet de les différencier.



**Figure B5 :** Spectres d'absorption (a) et de dispersion (b).

Du fait de la faible intensité du signal RMN obtenu après chaque pulse, il est nécessaire de renouveler la mesure un certain nombre de fois  $NS$ . Celui-ci dépend de la quantité d'échantillon, mais aussi du nombre de noyaux présents dans celui-ci. Le signal  $S_i$  correspondant à chaque noyau augmente linéairement avec le nombre d'accumulations ( $S_n$ ) tandis que le bruit augmente de façon incohérente avec l'expression  $N \cdot n^{1/2}$ , avec un coefficient signal-bruit pour le spectre tel que :

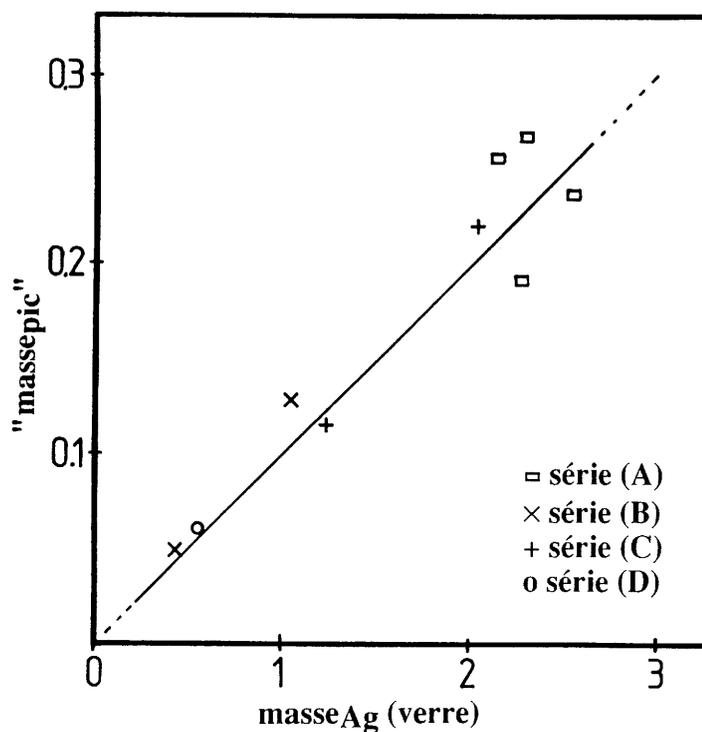
$$(S/N)_{\text{final}} = n^{1/2} \cdot (S/N)_{\text{FID}}$$

### **B II 3 Conditions expérimentales**

Les conditions dans lesquelles nos spectres ont été réalisés sont les suivantes :

- la largeur spectrale ( $\delta(w)$ ) : 100 KHz
- le temps de pulse (D1) : 10  $\mu$ s
- le temps d'attente entre les accumulations (D0) : 90 s
- un nombre d'accumulations de 200.

Dans le but de vérifier la totale participation des atomes d'argent au signal RMN, nous avons fait une représentation des valeurs relatives des aires des pics en fonction de la quantité d'argent présente dans le matériau (Fig. B6). L'évolution observée en moyenne quasi linéaire reflète donc bien la participation de tous les ions argent au signal RMN.



**Figure B6 :** Variation des valeurs relatives des aires des pics en fonction de la masse d'argent présente dans les matériaux : série A  $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{ AgO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$ , série B  $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{ TiO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$ , série C  $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{ Ag}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}]_{(x)}$  et série D  $[\text{TeO}_2\text{-}0,86 \text{ TiO}_{0,5}]_{(1-x)}[\text{AgI}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}]_{(x)}$ .

**Annexe C :  
Spectroscopie  
d'absorption Infrarouge  
et de diffusion Raman**

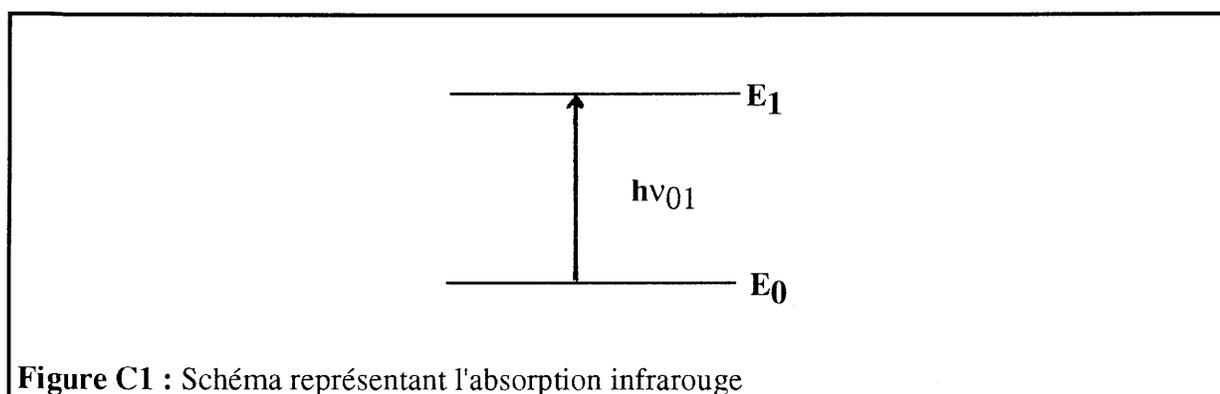
## C I Rappels théoriques

Le principe de toute spectroscopie est l'absorption par la matière de l'énergie  $h\nu$  d'un rayonnement.

### *C I 1 Spectroscopie d'absorption infrarouge*

En infrarouge, l'énergie du rayonnement utilisé ( $1,25 \cdot 10^{-2}$  eV à 1,25 eV) correspond à des transitions vibrationnelles.

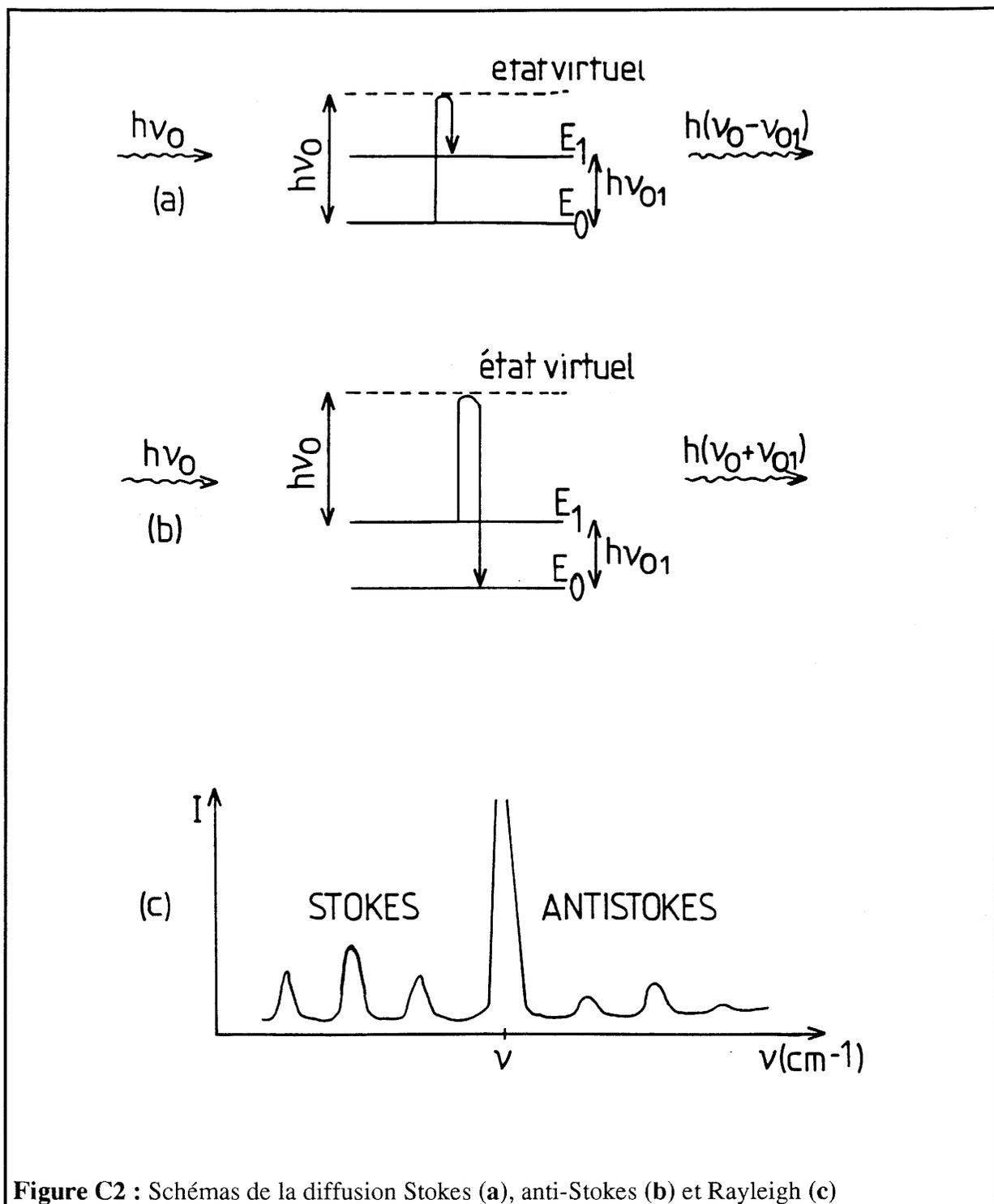
Soit  $E_0$  l'énergie de l'état fondamental d'un système de liaisons ou d'un motif structural et  $E_1$  l'énergie du premier état excité de vibration. Lors de l'irradiation par une onde monochromatique de fréquence  $\nu_0$ , il y aura absorption infrarouge chaque fois que la fréquence du rayonnement incident sera telle que  $h\nu_0 = E_1 - E_0$  (Fig. C1).



Les règles de sélection de la spectroscopie infrarouge sont régies par les variations de moment dipolaire induites par les vibrations.

### *C I 2 Spectroscopie de diffusion Raman*

Lors d'une collision avec un photon d'énergie  $h\nu_0$  ( $\nu_0$  étant la fréquence du rayonnement exciteur telle que  $h\nu_0 \gg E_1 - E_0$ ), il est possible de passer à l'état excité avec diffusion d'un photon d'énergie  $h(\nu_0 - \nu_01)$ , c'est la diffusion Raman Stokes (Fig. C2a).



Si le système se trouve déjà dans un état excité par suite de l'agitation thermique, il y aura diffusion d'un photon d'énergie  $h(\nu_0 + \nu_{01})$  avec retour du système à l'état fondamental (Fig. C2b), c'est la diffusion Raman anti-Stokes.

Les raies Stokes et anti-Stokes se répartissent de manière symétrique par rapport à une raie d'intensité maximale située à la fréquence  $\nu_0$  du rayonnement excitateur et correspond à la diffusion Rayleigh (Fig. C2c).

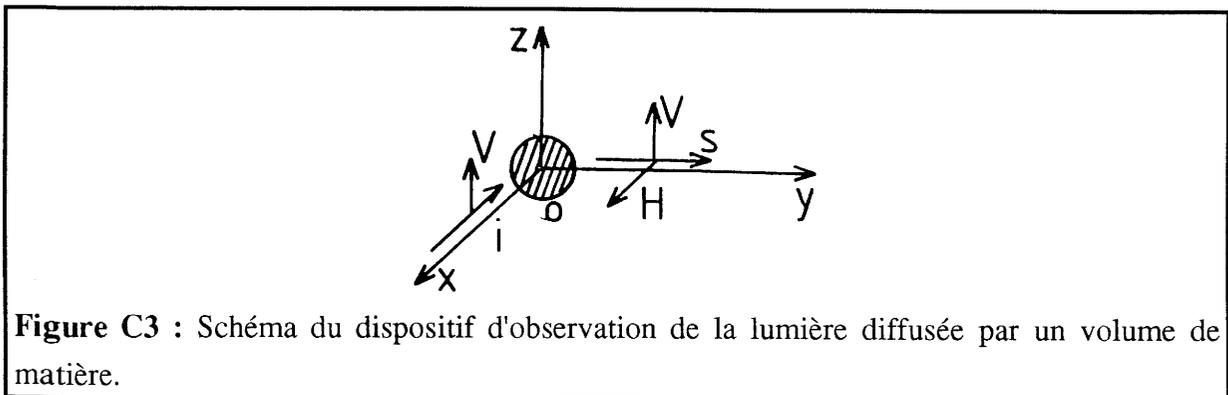
Les règles de sélection de diffusion Raman sont régies par les variations de la polarisabilité de l'échantillon induites par les vibrations.

Dans les verres, à défaut d'ordre à grande distance des réseaux cristallins pour l'analyse de la polarisation des spectres Raman, on peut se référer à ce qui est connu dans le cas des molécules. Ceci revient, en première approximation, à considérer que les entités de la structure d'un verre vont vibrer quasi indépendamment. Considérons un volume diffusant à l'origine et un faisceau lumineux issu d'un laser suivant  $ox$  et polarisé verticalement suivant  $oz$  (Fig. C3). La lumière diffusée suivant  $oy$  pourra être observée, soit suivant la polarisation verticale (spectre VV), soit selon la polarisation horizontale (spectre VH). Les composantes de la polarisation induite seront alors respectivement:

$$\rho_V = \alpha'_{zz} E_z$$

$$\rho_H = \alpha'_{xz} E_z$$

$E_z$  est le champ électrique du faisceau incident et  $\alpha'_{ij}$  est l'élément du tenseur de polarisabilité.



**Figure C3** : Schéma du dispositif d'observation de la lumière diffusée par un volume de matière.

En comparant les deux spectres, on peut alors pour chaque raie définir un taux de polarisation  $\rho = \frac{I_H}{I_V}$ , où  $I_H$  et  $I_V$  sont les intensités de la diffusion Raman proportionnelles au carré du champ électrique excitateur  $E_z$ . Les valeurs de  $\rho$  sont significatives des différentes polarisations des raies :

- $\rho = 0$  la raie est totalement polarisée pour les molécules de symétrie cubique (T, Th, Td...).
- $\rho < 3/4$  la raie est polarisée pour les molécules de symétrie moindre.
- $\rho = 3/4$  la raie est dépolarisée pour les autres types.

## C II Symétrie des groupements tellurites

La paratellurite possède 4 motifs  $\text{TeO}_2$  par maille soit 12 atomes au total. Chaque atome ayant trois degrés de liberté, l'ensemble des modes normaux forme un espace à  $3 \times 12 = 36$  dimensions.

Les modes optiquement actifs ont pour représentation :

$$\Gamma_{\text{opt}} = 4 A1(\text{R}) + 4 A2(\text{IR}) + 5 B1(\text{R}) + 4 B2(\text{R}) + 8 E(\text{R}, \text{IR})$$

R et IR indiquent respectivement que le mode est actif en Raman ou en Infrarouge.

Nos matériaux vitreux étudiés à base de  $\text{TeO}_2$  sont caractérisés principalement par des groupements  $\text{TeO}_4$  et  $\text{TeO}_3$ , mais aussi par des entités intermédiaires. Le mécanisme de passage sera décrit par la suite.

### C II 1 Groupements $\text{TeO}_4$

Le groupement  $\text{TeO}_4$  présentant deux types de liaisons Te-O, une axiale ( $d = 2,08\text{\AA}$ ), une équatoriale ( $d = 1,96\text{\AA}$ ) a une symétrie de type  $C_{2v}$ .

En spectroscopie infrarouge, les différents modes correspondant aux vibrations de liaison sont répertoriés de la façon suivante, selon Arnaudov<sup>[1]</sup> :

$$\nu(A1) = \nu_{\text{Te-O}_{\text{eq}}}^{\text{s}} = 780 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(B1) = \nu_{\text{Te-O}_{\text{eq}}}^{\text{as}} = 714 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_1(B2) = \nu_{\text{Te-O}_{\text{ax}}}^{\text{as}} = 675 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_1(A1) = \nu_{\text{Te-O}_{\text{ax}}}^{\text{s}} = 635 \text{ cm}^{-1}$$

[1] M. Arnaudov, V. Dimitrov, Y. Dimitriev, L. Markova, *Mat. Res. Bull.*, **17** 1121 (1982)

En spectroscopie de diffusion Raman, les modes ainsi que les attributions correspondant à la paratellurite  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> sont reportés au tableau CI.

| Désignation<br>des modes        | Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )<br>A.S.Pine [2] |
|---------------------------------|---|
| B <sub>1</sub>                  | 62  |
| E (Lo + To)                     | 122   |
| A <sub>1</sub> + B <sub>2</sub> | 148, 155  |
| B <sub>1</sub> + E (To)         | 174, 175  |
| E (Lo)                          | 197   |
| B <sub>1</sub> + E (To)         | 216   |
| B <sub>1</sub> + E (Lo)         | 232, 289  |
| B <sub>2</sub> + E (To)         | 287, 297  |
| E (Lo)                          | 386   |
| A <sub>1</sub>                  | 393   |
| B <sub>2</sub>                  | 414   |
| B <sub>1</sub>                  | 591   |
| A <sub>1</sub>                  | 648   |
| E (Lo)                          | 718   |
| E (To)                          | 766   |
| B <sub>2</sub>                  | 784   |
| E (Lo)                          | 809   |

**Tableau CI:** Fréquences (cm<sup>-1</sup>) et modes de symétrie de la paratellurite  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>.

### C II 2 Groupements TeO<sub>3</sub>

Le groupement TeO<sub>3</sub>, dans les tellurites étudiés, constituée de trois liaisons Te-O identiques présente une symétrie de type C<sub>3v</sub>. Les quatre vibrations correspondantes sont actives à la fois en Infrarouge et en Raman. Les modes  $\nu_1$ (A<sub>1</sub>) et  $\nu_3$ (E) donnent lieu à deux bandes de vibrations qui sont les suivantes :

$$\nu_{\text{TeO}_3}^{\text{s}} = 680 \text{ cm}^{-1}$$

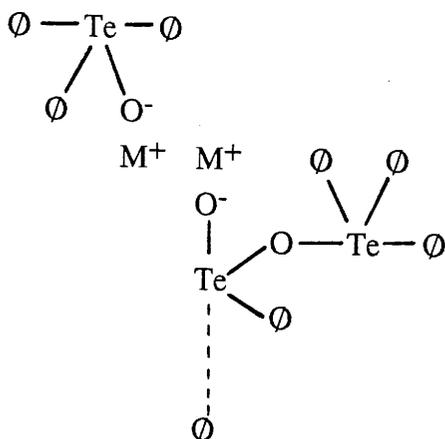
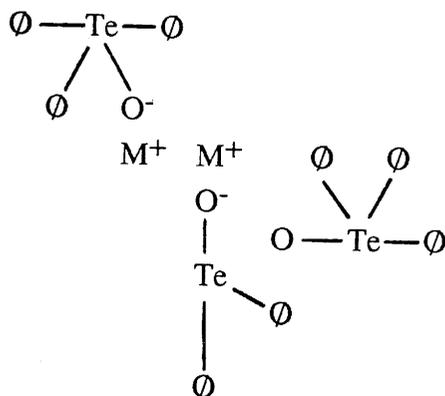
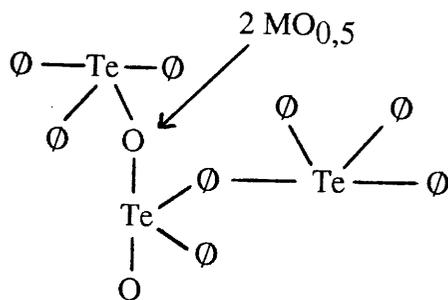
$$\nu_{\text{TeO}_3}^{\text{d}} = 640 \text{ cm}^{-1}$$

[2] A. S. Pine et G. Dresselhaus, *Phys. Rev.*, **B5** 408 (1972).

### C III Mécanismes de passage

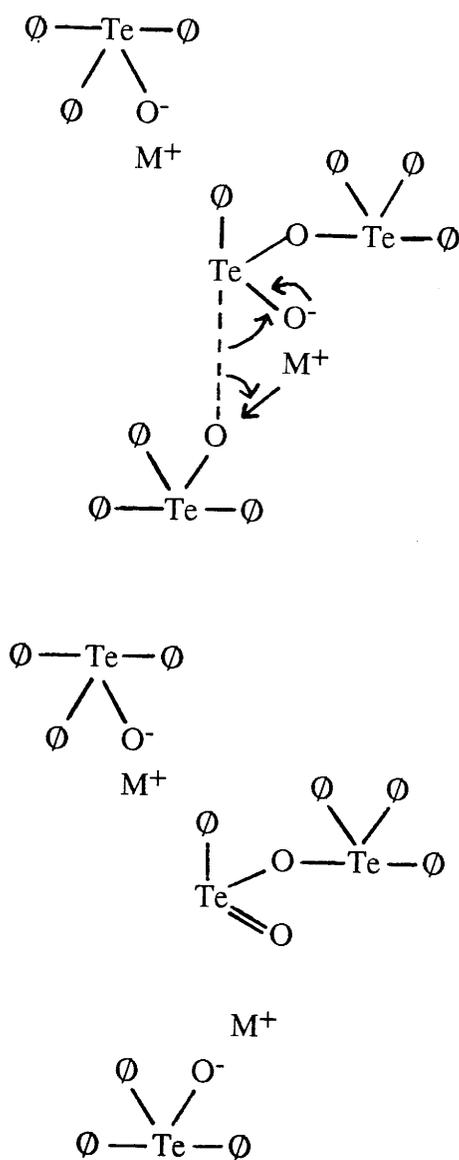
#### C III 1 Passage de $TeO_4$ à $O_{3/2}TeO^-$

Le schéma ci-dessous représente les modifications structurales induites par l'addition de  $MO_{0,5}$  ( $M=Ag, Tl$ ) dans le réseau vitreux constitué de pyramides tétraogonales  $TeO_4$ .



### C III 2 Passage de $\text{O}_{3/2}\text{TeO}^-$ à $\text{TeO}_3$

La figure ci-dessous représente le mécanisme structural intervenant lors du passage des  $\text{O}_{3/2}\text{TeO}^-$  à  $\text{TeO}_3$ .



Ces différents modèles de coupure des ponts  $\text{Te-O-Te}$  ont été proposés par T.Sekiya<sup>[3]</sup>

<sup>[3]</sup> T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka et M. Tonoka, *J. Non-Cryst. Solids*, **144** 128 (1992).