



HAL
open science

Structure de verres à base de thioborates de lithium, relaxation et dynamique des ions conducteurs

Philippe Vinatier

► **To cite this version:**

Philippe Vinatier. Structure de verres à base de thioborates de lithium, relaxation et dynamique des ions conducteurs. Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 1995. Français. NNT : 1995PA112075 . tel-00152686

HAL Id: tel-00152686

<https://theses.hal.science/tel-00152686>

Submitted on 7 Jun 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.

ORSAY

NUMERO D'ORDRE : 3535

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
U. F. R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE PRESENTEE POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY
SPECIALITE SCIENCES DES MATERIAUX

PAR PHILIPPE VINATIER

**SUJET : STRUCTURE DE VERRES A BASE DE THIOBORATES DE
LITHIUM, RELAXATION ET DYNAMIQUE DES IONS CONDUCTEURS**

SOUTENUE LE 12 JANVIER 1995 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN :

MM J. ETOURNEAU

K. FUNKE

H. GASPAROUX

M. INGRAM

A. LEVASSEUR

M. MENETRIER

M^{me} A. PRADEL

M. A. REVCOLEVSCHI

Ce travail a été réalisé au sein du groupe Ionique du Solide, interface entre le Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS que dirige Monsieur J. Etourneau et l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux dirigée par Monsieur H. Gasparoux. Je les remercie de m'avoir accueilli et de participer au jury de ma thèse.

Monsieur A. Revcoleschi, responsable du DEA Sciences des Matériaux à Orsay, m'a fait confiance pour trouver un laboratoire d'accueil pour ma thèse, et il m'a permis de bénéficier à Bordeaux de la bourse de recherche attribuée par ce DEA. Je lui en suis très reconnaissant et le remercie de participer au jury de ma thèse.

M. Ingram, de l'Université d'Aberdeen, et A. Pradel, de l'Université de Montpellier, ont bien voulu mobiliser leur temps et leur compétence pour être rapporteurs de ma thèse et membres du jury. Qu'ils soient assurés de ma profonde reconnaissance. Mes plus vifs remerciements vont également à K. Funke, de l'Université de Münster, qui a bien voulu participer à ce jury.

Je remercie M. Ménétrier, qui a codirigé ce travail. Je lui sais gré de m'avoir fait découvrir la résonance magnétique nucléaire, mais surtout de m'avoir conseillé tout au long de ce travail, avec une totale disponibilité. Nos longues discussions m'ont permis de développer ma vision de la relaxation, en RMN comme sur un plan général ; celles qui n'ont pas porté sur des aspects scientifiques n'ont pas été moins enrichissantes pour moi.

A. Levasseur a dirigé mes recherches. Il m'a fait bénéficier jour après jour de sa grande expérience et de ses compétences, avec toujours beaucoup de disponibilité et de gentillesse. Il m'est très agréable de le remercier pour la formation que j'ai pu acquérir à ses côtés. En particulier, il m'a permis de rencontrer des chercheurs, invités dans le groupe, au contact desquels ma motivation a grandi. Je suis ainsi heureux de remercier S. Elliott, dont le livre "Physics of Amorphous Materials" m'a été d'une aide très précieuse, M. Ingram, K. J. Rao, et M. C. R. Shastry, qui m'ont communiqué de leur passion.

Je remercie également C. Delmas, coresponsable du groupe Ionique du Solide. Le dynamisme de cette équipe m'a permis de travailler dans de très bonnes conditions matérielles.

Je ne saurais oublier de remercier tous ceux qui ont collaboré directement à ce travail. D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo et L. Benoist, du Laboratoire de Physicochimie Moléculaire de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, ont toujours répondu avec patience à mes questions sur l'XPS. J. L. Miane a réalisé les mesures de spectroscopie micro-onde, au Laboratoire de Physique des Interactions Ondes-Matière de l'ENSCP. J. C. Lassègues, au Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline, n'a pas compté son temps pour les mesures d'infrarouge lointain et de nombreuses discussions. Au Laboratoire de Chimie du Solide, P. Gravereau m'a initié à la détermination structurale sur monocristal et L. Trut a passé beaucoup de temps à m'expliquer les subtilités du goniomètre quatre-cercle. Ma reconnaissance va également à V. Gonnet, qui a réalisé les expériences sous haute pression. D'une façon générale, j'ai bénéficié pendant ces trois années de l'environnement scientifique stimulant créé par tous les techniciens et chercheurs du LCS ; je suis heureux d'avoir travaillé parmi eux, ces trois années ont constitué une riche expérience humaine autant que scientifique.

Enfin, il m'a été très agréable de travailler pendant un an avec Rachel Matthews. Les techniciens du groupe Ionique du Solide, Sabine Brethes, Cathy Denage et Hervé Dujarric, ainsi que mes camarades étudiants, m'ont toujours soutenu et aidé. Grâce à eux, ce travail s'est déroulé dans une atmosphère agréable, je les salue amicalement.

Certains enseignants, par le rayonnement de leur personnalité et de leur science, m'ont particulièrement donné envie de faire de la recherche. Je voudrais ici exprimer ma gratitude à G. Boillat, R. Cadoret et M. Massaux de l'Université de Clermont-Ferrand, ainsi qu'à F. Balibar de l'Université Paris VIII.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
I. LES MATERIAUX ET LES TECHNIQUES	6
1. Introduction	7
2. Les verres du système $B_2S_3-Li_2S-LiI$	8
3. Structure	13
4. Dynamique des ions conducteurs	21
5. Résonance magnétique nucléaire	28
<i>STRUCTURE</i>	
II. B_2S_3 VITREUX ET LES MODELES DE B_2S_3 CRISTALLISE	45
1. Introduction	46
2. Les deux modèles de B_2S_3 cristallisé	47
3. Spectroscopie de photo-électrons X de B_2S_3 vitreux	54
4. Conclusion	60
III. L'ENVIRONNEMENT DU LITHIUM DANS LES VERRES BINAIRES	62
1. Introduction	63
2. Les entités structurales thioborées	64
3. Structure de Li_3BS_3 cristallisé	83
4. Le site du lithium dans Li_3BS_3 vitreux	96
5. Combien de sites pour le lithium	101
6. Conclusion	114
IV. LE SEL DOPANT DANS LES VERRES TERNAIRES	116
1. Introduction	117
2. Conditions de l'étude par RMN du lithium 7	120
3. Agrégats de LiI dans les verres ternaires fortement dopés	123
4. Conclusion	126

DYNAMIQUE DES IONS CONDUCTEURS

V. SUR CERTAINS ASPECTS DE LA RELAXATION DANS LES VERRES CONDUCTEURS IONIQUES	129
1. Introduction	130
2. Les grandeurs physiques	134
3. Les résultats expérimentaux	142
4. Les modèles	158
5. Conclusion	166
VI. RELAXATIONS SPIN-RESEAU ET DE LA CONDUCTION IONIQUE DANS LES VERRES DU SYSTEME $B_2S_3-Li_2S-LiI$	169
1. Introduction	170
2. A la recherche des énergies d'activation	171
3. Agrégats de LiI et énergie d'activation "primitive"	183
4. Comparaisons verre-cristal	190
5. Conclusion	200
CONCLUSION	202
LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES	207
BIBLIOGRAPHIE	214

Un sommaire détaillé se trouve à la fin de ce volume.

INTRODUCTION



La science, selon Prigogine, redécouvre le temps. Après avoir longtemps nié sa diversité, elle reconnaît aujourd'hui le temps irréversible des évolutions vers l'équilibre, le temps créateur d'ordre des processus biologiques (Prigogine *et al.* 1979). A la source de ce renouvellement, la découverte qu'un ordre peut apparaître dans un système maintenu loin de l'équilibre a été déterminante. Dans ces structures dissipatives, des corrélations à longue distance permettent à des fluctuations microscopiques de s'amplifier, d'avoir un effet global sur le système, de le faire bifurquer vers un nouvel état macroscopique. Un exemple classique dans le domaine de la chimie inorganique est celui de la réaction de Zhabotinski et Belousov, dans laquelle l'acide malonique est oxydé par un bromate de potassium, en présence d'un catalyseur. Selon les conditions initiales, les valeurs des concentrations des réactifs et des produits peuvent se mettre à osciller spatialement et temporellement, à des échelles macroscopiques. On peut ainsi observer *de visu* des fronts de réaction se déplacer dans l'enceinte réactive. En dissipant l'énergie fournie, le système a été capable de créer de l'ordre, de faire décroître son entropie. Ainsi, pour Prigogine, le centre d'intérêt de la science s'est déplacé de l'étude des systèmes infiniment petits ou infiniment grands, dans lesquels le temps est réversible, à l'étude des systèmes macroscopiques complexes, dans lesquels intervient le temps irréversible du devenir.

Les préoccupations de la théorie des catastrophes, élaborée par Thom, sont très voisines, puisque celle-ci s'efforce de fournir une méthodologie pour la description des discontinuités qui peuvent survenir dans l'évolution des systèmes (Thom, 1983). Le point de départ est pourtant bien différent, puisqu'il s'agit d'une branche des mathématiques, mais dans les deux cas, les concepts mis en place se sont élargis à tous les domaines des sciences, y compris les sciences humaines. Etant donné un ensemble de données et de résultats, Thom se propose de révéler la structure mathématique la plus simple rendant compte d'une solution de continuité dans les résultats.

Ces deux exemples sont représentatifs de l'intérêt qui est actuellement porté aux processus dans les systèmes macroscopiques complexes. L'étude de la relaxation se situe dans ce courant de pensée, car la relaxation est simplement la dynamique du retour irréversible à l'équilibre dans les systèmes complexes, après une excitation. L'état d'équilibre est atteint à travers les transitions élémentaires des constituants du système, souvent considérés comme étant en interaction entre eux. Le phénomène de relaxation dans un système complexe est connu depuis 150 ans, mais aucune théorie complète n'a pu encore voir le jour.

Phillips raconte ainsi l'origine historique de la relaxation dans les systèmes complexes (Phillips, 1994). En 1847, Kohlrausch s'est intéressé aux performances comme condensateurs des vases de Leyden. Il a montré que leur décharge dans une résistance se fait selon la loi exponentielle classique pour un circuit RC. Ce comportement, connu aujourd'hui sous le nom de réponse de Debye ou de relaxation exponentielle, correspond à une cinétique de retour à l'équilibre proportionnelle à l'écart à l'équilibre. Ainsi si $Q(t)$ est la charge, donc représente l'écart à l'équilibre, on a :

$$-\frac{dQ(t)}{dt} = W_0 Q(t) \quad ,$$

et l'on obtient par intégration :

$$Q(t) \propto \exp(-W_0 t) \quad .$$

La découverte de Kohlrausch ne réside pas dans cette évolution, bien connue à son époque, mais dans celle de la charge résiduelle qui subsiste après cette décharge, localisée dans le corps même, en verre, du vase de Leyden (Kohlrausch, 1847). En effet, la décroissance de cette charge, c'est à dire la relaxation du verre, n'est pas exponentielle comme celle des charges libres, décrite précédemment. La cinétique du retour à l'équilibre n'est plus proportionnelle à l'écart, elle est ralentie :

$$-\frac{dQ(t)}{dt} = W(t) Q(t) \quad .$$

Kohlrausch a montré que le taux de relaxation $W(t)$ diminue avec le temps selon une loi en puissance :

$$W(t) \propto t^{-(1-\beta)} \quad , \text{ avec } 0 < \beta < 1.$$

Par intégration, on obtient :

$$Q(t) \propto \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right]$$

Cette fonction est maintenant connue sous le nom de fonction de Kohlrausch, Williams et Watts (KWW), du nom de son initiateur et des deux chercheurs qui l'ont remise au goût du jour en 1970, pour décrire la relaxation diélectrique dans des polymères (Williams *et al.* 1970). Depuis, la fonction KWW a été utilisée pour décrire la relaxation dans les domaines les plus variés (Böhmer *et al.* 1993). Pourtant, il n'existe pas, selon Phillips, de théorie quantitative microscopique de la relaxation dans les systèmes complexes - certains auteurs penseraient même qu'une telle théorie ne peut exister (Götze *et al.* 1992) - , ce qui en ferait un des problèmes les plus difficiles que la physique ait à résoudre.

La relation entre les thioborates de lithium vitreux du système $B_2S_3-Li_2S-LiI$ et la relaxation est simple. En effet, ces verres sont des électrolytes solides, encore appelés superconducteurs ioniques (fast ion conductors) car leur conductivité ionique est très élevée. Par là, ce sont des matériaux intéressants pour l'étude de la relaxation de la conduction ionique (d'ailleurs, les vases de Leyden n'étaient-ils pas en verre ?) et pour celle de la relaxation des spins nucléaires. A l'intérieur du vaste champ de la relaxation, nos limites sont donc bien tracées. Nos matériaux d'étude seront les verres du système $B_2S_3-Li_2S-LiI$, les phénomènes que nous considérerons seront la conduction ionique et la résonance magnétique nucléaire. Ces choix par eux-mêmes sous-entendent une démarche : il ne s'agit pas dans ce travail d'envisager la relaxation sous un angle théorique, mais de recueillir des données expérimentales sur des matériaux particuliers, de tenter de les comprendre à la lumière de modèles simples, en relation avec le matériau, sa structure en particulier. Nos armes seront celles de la chimie du solide, mais parce que la relaxation est un domaine essentiellement pluridisciplinaire, où les confrontations des points de vue d'origines diverses sont nécessaires, nous tenterons de voir comment le problème est abordé par la physique.

Le credo de la chimie du solide est de mettre en relation la structure d'un matériau avec une ou des propriétés pertinentes. L'évolution parallèle de la propriété et de la composition du matériau permet souvent de révéler ces corrélations. Dans cette problématique, les matériaux amorphes présentent un avantage certain : ils permettent une variation continue, souvent dans un large domaine, de la composition. En contrepartie, l'absence d'ordre à longue distance, qui permet cette flexibilité, rend très difficile une caractérisation structurale détaillée.

L'étude des verres conducteurs ioniques du système $B_2S_3-Li_2S-LiI$ menée au Laboratoire s'inscrit dans cette démarche. La conductivité a en effet pu être reliée à la structure de la matrice covalente thioborée, pour laquelle nous tenterons de compléter des connaissances structurales déjà importantes. Après un chapitre consacré aux techniques expérimentales, nous nous intéresserons dans une seconde partie à B_2S_3 , non pour ses propriétés physiques mais parce que c'est le formateur de nos verres. Des entités structurales présentes dans B_2S_3 peuvent donc se retrouver dans les verres modifiés. Puis nous étudierons l'environnement du lithium dans les verres binaires. Enfin, un quatrième chapitre sera consacré au rôle du sel dopant dans les verres ternaires, achevant la partie structurale de ce travail.

Même en se limitant à la conduction ionique, les approches de la relaxation sont nombreuses. Elles vont de modèles empiriques basés sur la thermodynamique (Ravaine *et al.* 1979), à des approches théoriques en terme de mécanique statistique (Sato *et al.* 1992, Ngai *et al.* 1992). Il nous a semblé nécessaire de découvrir les modèles les plus fréquemment cités, à la fois pour tenter d'interpréter les résultats expérimentaux, car, une fois établie une corrélation structure-propriété, il faut essayer de l'expliquer, mais aussi pour proposer de nouvelles expériences. C'est pourquoi le cinquième chapitre est consacré à une tentative d'exploration des modèles physiques de la relaxation des spins nucléaires et de la conduction ionique. Nous espérons que le sixième chapitre, qui décrit nos résultats en ces matières, montrera que cela n'a pas été vain, et a permis de discuter certains résultats.

CHAPITRE UN

LES MATERIAUX ET LES TECHNIQUES

I-1. INTRODUCTION

Une des motivations de l'étude des verres conducteurs ioniques résida longtemps dans l'espoir de les utiliser comme électrolytes dans des générateurs tout solide (Ménétrier *et al.* 1992). A cet égard, les verres à base de sulfures, avec des conductivités de trois ordres de grandeurs supérieures à celles de leurs homologues à base d'oxydes et proches de celles des électrolytes liquides, apparurent dès la fin des années soixante-dix comme des matériaux très intéressants. Par rapport aux électrolytes cristallisés, ils ont les avantages inhérents à leur nature vitreuse, comme la facilité de mise en forme, l'absence de joint de grain, l'isotropie de la conduction, le large domaine de composition accessible.

Cependant il s'est avéré que des générateurs secondaires tout solide utilisant un électrolyte vitreux sont technologiquement très difficiles à réaliser, notamment à cause de problèmes de contact entre l'électrolyte et les électrodes. Ces problèmes sont dus aux changements de volume des électrodes qui interviennent pendant le fonctionnement de la batterie. Par exemple, pendant la charge, une électrode de lithium métallique voit son volume augmenter, alors que celui d'un matériau d'intercalation constituant l'électrode positive diminue dans la majorité des cas. Ces changements de volume ne posent pas trop de problème avec un électrolyte liquide, mais ils sont insurmontables avec un électrolyte solide vitreux (Ménétrier *et al.* 1992). Les électrolytes polymères, éventuellement imprégnés d'un électrolyte liquide, sont comparativement plus faciles à mettre en œuvre, et sont en cours de développement industriel.

Les électrolytes vitreux sont en revanche bien adaptés aux micro-générateurs tout-solide, constitués de couches minces, car les changements de volume sont minimisés dans ces systèmes, en raison de la très faible densité de courant utilisée. Un électrolyte vitreux à base d'oxydes, de médiocre conductivité mais beaucoup moins hygroscopique que ses homologues à base de sulfures, a une résistance suffisamment faible en couche mince. Ainsi les verres à base de sulfures ne sont-ils plus étudiés en vue d'une application en batterie, mais parce que ce sont des matériaux modèles pour la compréhension du phénomène de conduction ionique dans les verres.

Les thioborates de lithium du système $B_2S_3-Li_2S-LiI$, étudiés au Laboratoire depuis une quinzaine d'années, comptent parmi les meilleurs conducteurs du lithium, avec des conductivités atteignant la valeur de $10^{-3} \Omega^{-1}cm^{-1}$ à température ambiante. Nous allons décrire leur préparation, les techniques d'investigation que nous avons utilisées, tant pour la structure que pour la dynamique des ions conducteurs, en nous concentrant particulièrement sur la résonance magnétique nucléaire.

I-2. LES VERRES DU SYSTEME $B_2S_3-Li_2S-LiI$

a. Présentation générale

Commençons par définir ce que l'on entend par "verre". Tout d'abord, étant entendu qu'un solide est un matériau dont la viscosité est supérieure à 10^{13} poises, posons qu'un solide amorphe est un solide dont la structure n'est pas périodique, il ne diffracte donc pas les rayons X. Les verres sont des solides amorphes particuliers ; on en trouve principalement deux définitions. La première est opérationnelle : « un verre est un solide amorphe, transparent à l'œil, obtenu par trempe du liquide ». Elle n'est pas satisfaisante car étant donné un matériau amorphe et transparent, rien ne permet de déterminer si c'est un verre. La seconde s'appuie sur une propriété des verres : « un verre est un solide amorphe, transparent à l'œil, présentant le phénomène de transition vitreuse ». Elle n'est pas non plus très satisfaisante, car la frontière peut se situer au niveau de la sensibilité de l'appareil de mesure. Nous n'entrerons pas plus avant dans ces débats, et allons maintenant nous consacrer aux verres que nous avons étudiés, le système $B_2S_3-Li_2S-LiI$.

En contrepartie de leur excellente conductivité, les verres à base de sulfures ont l'inconvénient d'être extrêmement hygroscopiques. La sensibilité de certains de nos verres ternaires est telle qu'un capillaire de Lindeman scellé, utilisé pour la diffraction des rayons X, est insuffisant pour les protéger. Toutes les manipulations sont donc réalisées en boîte à gants, sous une atmosphère d'argon dont la teneur en vapeur d'eau ne dépasse pas quelques ppm. Des cellules spéciales, voire des dispositifs complets, sont nécessaires pour chaque expérience. Dans certains cas, ils sont au point au Laboratoire depuis longtemps, comme pour la diffraction

des rayons X ou les mesures de conductivité électrique en courant continu. Pour la spectroscopie de photoélectrons X, un dispositif très complexe de fracturation des échantillons sous vide secondaire donne seul de bons résultats (Estournès 1992). En résonance magnétique nucléaire, les expériences statiques, en tube de silice scellé, ne posent aucun problème, mais des expériences avec rotation de l'échantillon à l'angle magique n'ont pu être réalisées. L'hygroscopicité de ces verres impose donc des limites dans l'arsenal des techniques de caractérisation habituellement disponibles, et rend toujours leur mise en œuvre plus difficile.

Dans la suite de ce travail, nous désignerons fréquemment nos verres de la façon suivante : $(1-y)[(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \ x\text{Li}_2\text{S}] \ y\text{LiI}$. Cette notation met en avant les rôles respectifs de B_2S_3 , Li_2S et LiI au sein de la structure des verres. B_2S_3 existe à l'état de verre, c'est le formateur du réseau vitreux dans les verres binaires et ternaires. La différence d'électronégativité entre le bore et le soufre étant de 0,54, la liaison bore-soufre est très covalente, si bien qu'il s'établit un réseau dont l'ordre local est préservé. Li_2S est le modificateur du réseau. Ce composé ionique – la différence d'électronégativité entre le lithium et le soufre est de 1,60 – ne peut former seul un verre. Il vient "dépolymériser" le réseau thioboré en apportant des atomes de soufre, qui apparaissent donc sous forme d'atomes de soufre non pontants, à une seule liaison covalente. Un effet particulier du modificateur dans le cas des verres au bore est de faire varier la coordinence de celui-ci : les atomes de bore dans les verres binaires et ternaires existent en coordinence trois comme en coordinence quatre. Enfin le sel dopant, LiI , extrêmement ionique puisque la différence d'électronégativité entre le lithium et l'iode est de 2,64, ne modifie pas la structure du réseau vitreux covalent mais s'y "dissout" simplement.

Nous avons utilisé les différences d'électronégativité pour illustrer les rôles respectifs des espèces entrant dans la composition des verres. Cependant ce critère n'est pas du tout absolu. L'électronégativité de cations formateurs comme le bore, le phosphore, le silicium est bien de l'ordre de 2 ; celle de cations intermédiaires, qui viennent s'intercaler dans le réseau vitreux sans le dépolymériser, comme l'aluminium, le vanadium, le magnésium est de l'ordre de 1,6 ; celle de cations modificateurs comme le lithium, le sodium, le calcium est de l'ordre de 1. Mais le thallium et l'argent sont des cations modificateurs et ont une électronégativité de l'ordre de 2, très proche de celle des cations formateurs cités ci-dessus. Beaucoup d'autres critères ont été proposés, mais aucun ne semble totalement satisfaisant (Elliott 1990).

b. Préparation des verres binaires et ternaires

La méthode de préparation que nous allons décrire a été mise au point par Hojjaji (Hojjaji 1990). Les verres sont préparés à partir de bore amorphe, beaucoup plus réactif que le bore cristallisé, de soufre, de sulfure de lithium, et d'iodure de lithium dans le cas des verres ternaires. Le soufre étant très volatil, la réaction doit avoir lieu en volume fermé. Des tubes de silice scellés sous vide sont donc utilisés. Pour éviter les réactions avec la silice, les produits de départ sont introduits dans un creuset de carbone vitreux, lui-même inséré dans le tube de silice. Ce dispositif est porté à 500 °C pendant 12 heures, puis à 800 °C pendant 6 heures. La trempe à l'eau ne permet d'obtenir des verres binaires $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$ que pour des valeurs de x comprises entre 0,63 et 0,70. Pour obtenir un plus large domaine vitreux, une trempe plus énergique est nécessaire. L'échantillon est refondu à cet effet en boîte à gants, au moyen d'un four à induction ouvrant sur la boîte, puis coulé entre deux plaques d'acier inoxydable. Le domaine vitreux s'étend alors de $x = 0,50$ à $x = 0,75$. Cette méthode fournit environ 1,5 g de matériau massif, se présentant sous forme d'un disque d'une épaisseur moyenne de 1 mm, de couleur ocre, transparent à l'œil, de quelques cm^2 de surface. Les analyses chimiques, réalisées au Service Central d'Analyse du CNRS par spectroscopie ICP (inductively coupled plasma), montrent que les éléments sont bien dans les proportions attendues, ainsi qu'une légère pollution par l'oxygène, environ 5% en masse, qui est inévitable quelles que soient les précautions.

Nous utilisons le qualificatif de binaire pour les verres $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$ car nous ne nous intéressons qu'à la droite joignant B_2S_3 à Li_2S dans le diagramme ternaire B, Li, S. Mais il n'est pas impossible que des phases existent hors de cette droite. A titre de comparaison, le verre TlBS_3 a été mis en évidence hors de la droite $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Tl}_2\text{S}$ (Püttmann *et al.* 1992). La figure I-1 représente le domaine vitreux déterminé par Hojjaji pour les verres ternaires $(1-y)[(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}] \cdot y\text{LiI}$ (Hojjaji 1990). Les limites du domaine vitreux pour le système binaire, $x = 0,5$ et $x = 0,75$, correspondent à des rapports $\text{B}_2\text{S}_3\text{:Li}_2\text{S}$ de 1:2 et 1:3 ; ces verres n'existent donc que pour les forts taux de modificateurs. Notons la présence de points singuliers du domaine vitreux à $x = 0$ et à $x = 0,375$. Trois phases, qui existent aussi bien à l'état vitreux qu'à l'état cristallisé, sont d'un intérêt particulier dans le cadre de ce travail : B_2S_3 ($x = 0$), $\text{Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ ($x = 0,375$) et Li_3BS_3 ($x = 0,75$). Deux structures différentes ont été proposées pour B_2S_3 cristallisé, dont nous discuterons au chapitre deux ; la phase $\text{Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$

s'apparente à une phase dont la structure a été résolue en 1990 (zum Hebel *et al.*) ; enfin nous avons préparé Li_3BS_3 monocristallin et déterminé sa structure au cours de ce travail. Nous reparlerons de ces deux dernières phases dans le troisième chapitre consacré à la structure des verres binaires.

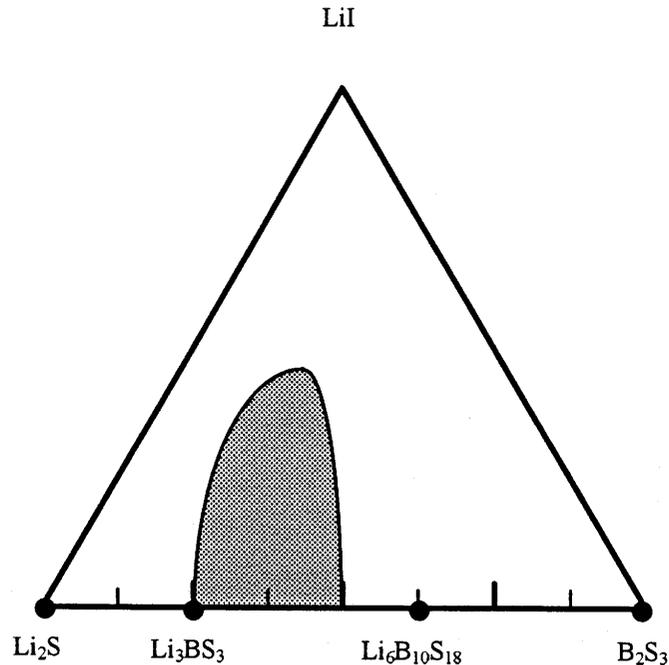


Figure I-1: Domaine vitreux pour le système B_2S_3 - Li_2S - LiI (partie grisée).
 Dans le cas des verres binaires $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3$ $x\text{Li}_2\text{S}$, le domaine vitreux s'étend de $x = 0,50$ à $x = 0,75$. Quatre phases cristallisées existent dans le système binaire, repérées sur le diagramme par des ronds noirs : B_2S_3 ($x = 0$), $\text{Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ ($x = 0,375$) et Li_3BS_3 ($x = 0,75$) qui existent aussi à l'état vitreux, sans oublier Li_2S ($x = 1$).

c. Variations

Les deux phases cristallisées $\text{Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ et Li_3BS_3 sont préparées selon la même méthode que les verres binaires, mais au lieu de la trempe à la sortie du four, les échantillons subissent un refroidissement très lent, à $0,01$ °C/min, jusqu'à 150 °C au-dessous de leur point de fusion. Nous avons également préparé au Laboratoire, en collaboration avec J.P. Chaminade, des monocristaux de Li_3BS_3 par la méthode de Bridgman, à partir d'un échantillon polycristallin. Celui-ci a été introduit dans un creuset de graphite se terminant en forme de cône, lui-même

inséré dans un tube de silice scellé sous vide. Ce dispositif a été déplacé dans un gradient de température, depuis l'état liquide. La vitesse de refroidissement était de $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Nous avons préparé Li_3BS_3 sous haute pression, en collaboration avec V. Gonnet et G. Demazeau, au Laboratoire, au moyen d'un appareillage de type "belt". Une belt est constituée d'une enceinte annulaire, qui reçoit en son centre la cellule de haute pression, et deux pistons situés de part et d'autre. L'échantillon est introduit dans une capsule d'or cylindrique, de 1 mm de diamètre, de 1 cm de longueur, fermée en boîte à gants. La capsule est placée dans un microfour, lui-même inséré dans un matériau transmettant la pression de manière homogène, la pyrophyllite. Cet ensemble constitue la cellule de haute pression. Au moyen de ce dispositif, on peut atteindre des pressions de 60 kbar et des températures de plus de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

B_2S_3 vitreux peut être préparé selon deux méthodes. Hojjaji l'a obtenu à partir du produit commercial, qui est particulièrement impur, puisqu'il peut contenir jusqu'à 70% de BS_2H . A $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, BS_2H se décompose en B_2S_3 et H_2S ; il se sublime vers $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. B_2S_3 devient pâteux à $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ et se volatilise juste au-dessus de cette température. En travaillant vers $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, sous courant d'argon, il est donc possible de purifier B_2S_3 commercial (Hojjaji 1990). On peut aussi préparer B_2S_3 vitreux à partir de bore et de soufre, en procédant comme pour les verres binaires ou ternaires (Martin *et al.* 1990). Mais la réaction est très difficile en l'absence de Li_2S , si bien qu'une importante partie du soufre se volatilise, puis se condense sur la partie haute du tube de silice, et s'écoule hors du creuset de carbone vitreux. Il faut donc utiliser un bouchon en graphite (à défaut de carbone vitreux), dont l'étanchéité parfaite est très difficile à obtenir. Quelques lots ont néanmoins été obtenus selon cette méthode. Nous n'avons pas employé de tube de silice recouvert d'une couche de carbone obtenue par pyrolyse de l'acétone. Cette technique est utilisée par de nombreux laboratoires, mais la réalisation d'un film suffisamment protecteur pour nos matériaux s'est avérée impossible.

I-3. STRUCTURE

a. Les échelles de description et les modèles

Parler de structure d'un matériau amorphe peut paraître *a priori* paradoxal. Pourtant amorphicité n'est pas synonyme de désordre statistique absolu, mais de non-périodicité. La structure d'un amorphe n'est donc pas aléatoire quelle que soit l'échelle d'observation, en particulier un ordre local au niveau des premiers voisins atomiques existe généralement. Il est donc possible de parler de structure d'un matériau amorphe, et c'est nécessaire car la compréhension détaillée des propriétés physiques ne se conçoit pas sans la connaissance de l'arrangement des atomes. Différentes techniques permettent d'accéder à cette information, mais avant de passer en revue celles que nous avons utilisées, voyons quels concepts décrivent la structure des matériaux amorphes.

L'ordre à courte distance caractérise l'environnement immédiat d'un atome donné. Dans le cas des verres covalents, il est facile de le définir par le nombre de premiers voisins, la longueur des liaisons et leurs angles, c'est à dire par le polyèdre de coordination. Le taux de liaisons homopolaires, qui sont inévitables pour certaines compositions, est aussi à considérer. Par ailleurs certains éléments peuvent exister sous plusieurs états de charge, comme le soufre ou l'oxygène qui sont soit pontants – à deux liaisons covalentes –, soit non pontants – à une seule liaison covalente et portant une charge négative. Le problème est plus complexe pour les systèmes à liaisons non directionnelles, car les polyèdres de coordination ne sont pas aussi réguliers. Dans le système $B_2S_3-Li_2S$, il y a coexistence de liaisons bore-soufre covalentes et de liaisons lithium-soufre ioniques. L'ordre local autour du bore est donc mieux défini que l'ordre local autour du lithium. Il est en conséquence plus facile à étudier, d'autant plus le lithium se prête mal à de nombreuses techniques (spectroscopie d'absorption de rayons X par exemple).

L'ordre à moyenne distance recouvre une grande variété de situations. Dans le cas où des polyèdres de coordination précis existent, leurs connexions et leurs orientations respectives en sont le fondement. Ces unités structurales peuvent former des "clusters", comme les clusters P_4Se_3 liés entre eux par des forces de van der Waals dans certains verres du système P-Se (Verrall *et al.* 1988), ou des anneaux, comme les cycles boroxol B_3O_3 dans B_2O_3 vitreux (Krogh-Moe 1969). La dimensionnalité des entités covalentes, qui peuvent former des chaînes

comme dans SiSe_4 , est une autre expression de l'ordre à moyenne distance. Dans le système $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$, nous aurons l'occasion d'observer expérimentalement son évolution.

Différents modèles ont été proposés pour rendre compte de la structure des matériaux amorphes, chacun étant particulièrement adapté à un type de matériau. Les corps simples amorphes comme Ga amorphe, ou les amorphes métalliques comme CaMg sont décrits par des modèles d'empilement aléatoires de sphères. Les amorphes covalents, qui nous intéressent plus directement, sont fréquemment décrits par le réseau aléatoire continu ("continuous random network", CRN) (Zachariasen 1932). Ce modèle, illustré à la figure I-3 (Zarzycki 1982), considère une connexion chimiquement parfaite des polyèdres, caractérisée par l'angle dièdre ϕ , défini à la figure I-2. Si les polyèdres étaient aléatoirement connectés, cet angle serait uniformément distribué entre 0° et 360° , mais dans tous les CRN proposés, certaines valeurs de ϕ sont plus probables (Elliott 1990). Les contraintes stériques jouent là un rôle très important. A l'opposé du concept de CRN se situe le modèle microcristallite, qui voit le matériau amorphe comme un amas de cristaux trop petits pour diffracter les rayons X. Il semble que ce type de modèle n'est pas compatible avec les données de diffusion des rayons X (Wright *et al.* 1987).

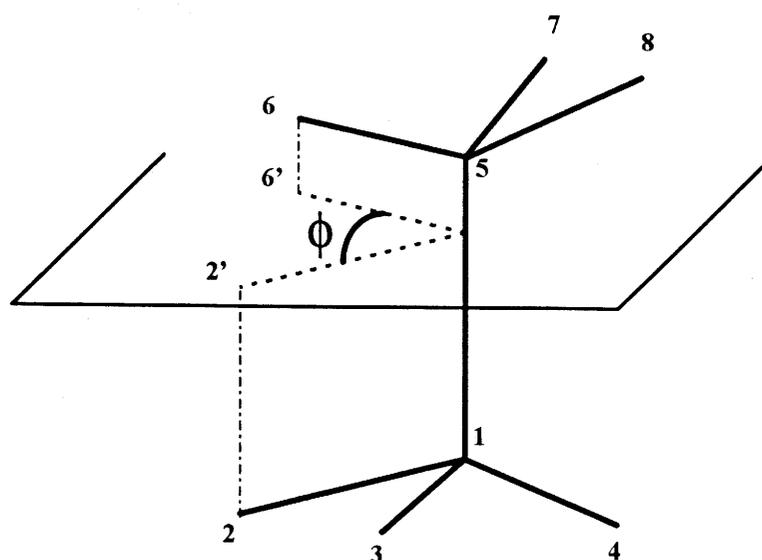


Figure I-2 : Définition schématique de l'angle dièdre ϕ .
L'exemple représenté est celui du silicium amorphe, où le polyèdre de coordination est un tétraèdre. Deux tétraèdres 2345 (1 au centre) et 1678 (5 au centre) sont représentés. L'angle dièdre est l'angle entre les plans 215 et 156. Il est représenté dans un plan perpendiculaire à 1-5, où 2' et 6' sont les projections de 2 et 6.

Pour rendre compte particulièrement de la structure des verres modifiés, qui comportent à la fois des liaisons directionnelles et non directionnelles, Greaves a proposé un CRN modifié (Greaves 1985), dont une représentation pour un faible taux de modificateur est donnée à la figure I-3 (Elliott 1990). Dans ce modèle, les anions non pontants apparaissant avec l'introduction du modificateur ne sont pas aléatoirement distribués dans le verre, mais forment des chemins de percolation pour la diffusion des ions mobiles. Un ordre à moyenne distance apparaît donc à travers la dimensionnalité de ces chemins.

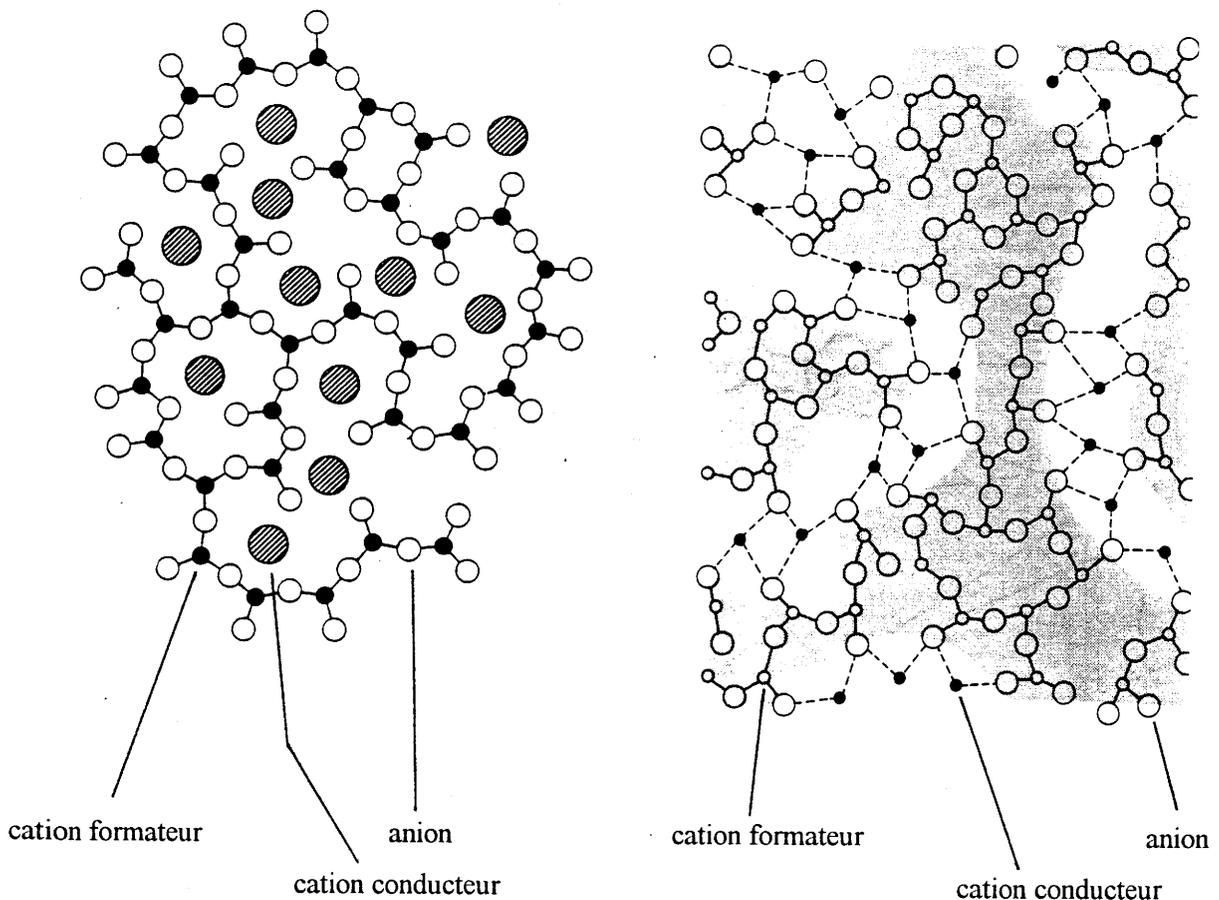


Figure I-3 : Modèles CRN de Warren et Biscoe et CRN modifié de Greaves (Zarzycki 1982, Elliott 1990).

Dans le modèle CRN, les cations conducteurs sont répartis aléatoirement au sein des entités covalentes. En revanche, ils forment des chemins de migration dans le modèle CRN modifié. Un ordre à moyenne distance résulte de la dimensionnalité de ces chemins de migration.

Rao et Ingram ont simultanément développé un modèle radicalement nouveau de la structure des verres, connu sous le nom de “cluster-tissue” ou “cluster-bypass” (Rao 1982, Ingram 1989). Initialement conçu pour expliquer l’effet d’alcalin mixte et d’autres propriétés des verres, ce modèle a trouvé une justification récente dans des résultats d’infrarouge lointain dont nous parlerons en détail au chapitre III. Son originalité est de supposer que certains verres au moins sont microscopiquement inhomogènes, composés d’un tissu connectif dans lequel sont réparties des zones de cluster, comme l’illustre la figure I-4. Les caractéristiques respectives des deux zones ont fait l’objet de controverses parmi les tenants de cette approche.

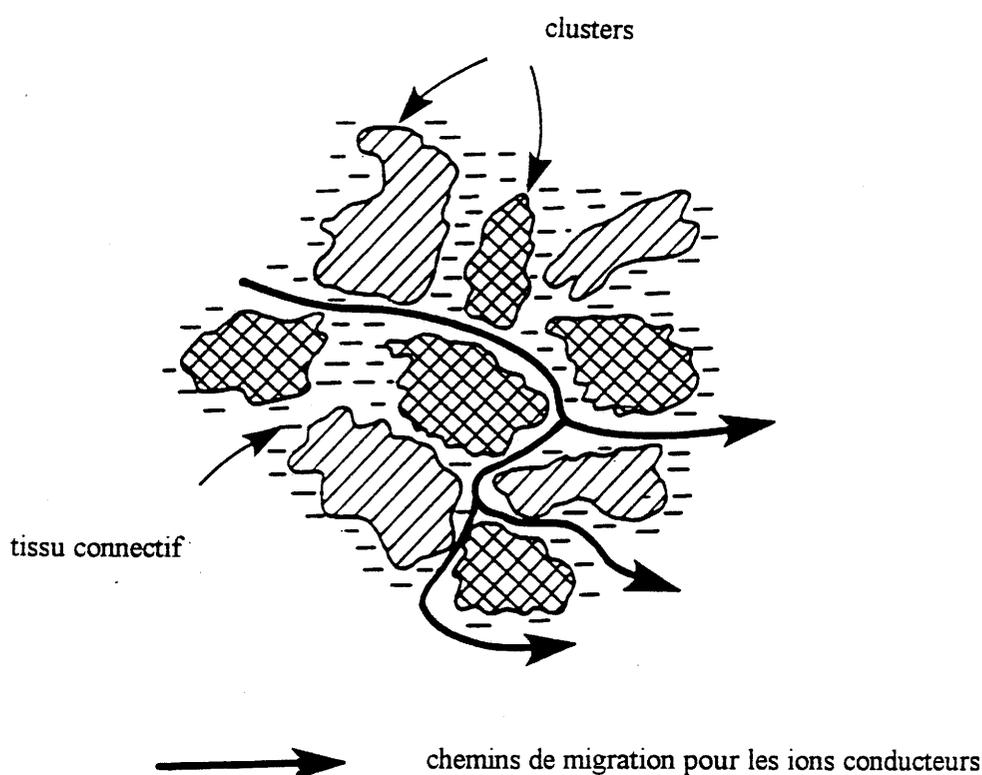


Figure I-4 : Modèle “cluster-tissue” de Ingram (Ingram 1991).
 Dans cette version du modèle, les clusters peuvent consister en deux phases différentes. Les ions conducteurs migrent au sein du tissu connectif, de densité inférieure à celles des clusters.

Dans un article récent, Ingram a envisagé le tissu comme étant une zone plus amorphe, moins dense que les clusters, dans le cas où les compositions chimiques des deux zones seraient

identiques (Ingram 1991). Ce pourrait être le cas des borates de lithium. Cependant, le tissu connectif et les clusters peuvent aussi être des phases complètement différentes, comme dans le cas des verres dopés par AgI, dans lesquels la phase conductrice α -AgI pourrait constituer le tissu connectif. Les mouvements des ions conducteurs auraient lieu dans les deux cas à l'intérieur du tissu.

Dernièrement, Ingram et Bunde ont proposé une vision renouvelée des inhomogénéités microscopiques, dans laquelle la structure des verres n'est plus statique (Maass *et al.* 1992, Bunde *et al.* 1994). Leur modèle s'appuie sur deux conceptions de l'état vitreux assez originales. Premièrement, la structure d'un verre ne serait pas complètement figée, même à des températures bien inférieures à la température de transition vitreuse. Ce point de vue est justifié par des résultats de spectroscopie mécanique (Shelby *et al.* 1969). Par ailleurs, les cations mobiles sont les agents de modifications structurales, car ils déterminent leur site. Cette idée est corroborée par des résultats récents de spectroscopie d'absorption X de Greaves, qui montrent que le site du potassium est le même dans un verre K_2O -formateur que dans un verre mixte K_2O - Cs_2O -formateur (Greaves *et al.* 1990). A partir de ces données, Ingram et Bunde proposent l'hypothèse fondamentale de la relaxation de site : les sites s'adaptent à l'arrivée d'un ion ou à son départ, par des déplacements de certains atomes de la matrice vitreuse. On peut par conséquent distinguer deux types de site dans un verre dont le cation mobile est A. Les sites \bar{A} sont adaptés au cation A, alors que les sites \bar{C} ont perdu la mémoire de leur occupation. Il est plus facile pour le cation A de sauter vers un site vacant \bar{A} , et on appelle énergie de désaccord l'énergie supplémentaire requise pour sauter vers un site vacant \bar{C} . Une simulation sur ordinateur basée sur ces principes a fourni des résultats tant structuraux que dynamiques. Le verre virtuel, calculé par l'ordinateur, comporte des chemins de migration constitués de sites \bar{A} et des zones de sites \bar{C} . Cependant les limites de ces zones ne sont pas statiques, elles fluctuent dans le temps. Ingram et Bunde ont pu calculer la conductivité en courant continu de ce verre, en fonction de la température et de la concentration en ions mobiles A. Ils retrouvent les deux principaux résultats expérimentaux, la loi d'Arrhénius et la variation selon une loi en puissance de la conductivité en fonction de la concentration en ions mobiles. Nous reparlerons de ce modèle et de ses relations avec à la dynamique des ions mobiles au chapitre V.

Au regard de ces modèles, un verre est donc bien loin d'être un matériau complètement désordonné. Les modèles cluster-tissue de Rao et de Ingram, le modèle de relaxation de site de

Ingram et Bunde et le modèle CNR modifié de Greaves ont en commun une conception de la structure des verres dans laquelle un ordre à moyenne distance est associé à la migration des ions conducteurs. Ces derniers peuvent donc être vus comme des déterminants partiels de l'ordre à moyenne distance, alors que les cations formateurs ont une zone d'influence structurale plus limitée, mais l'ordre à courte distance qu'ils imposent est plus précis. Cependant, une preuve expérimentale directe en faveur de ce type de modèle est très difficile à obtenir.

b. Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique qui permet d'accéder aux énergies de liaison des électrons de cœur. Celles-ci dépendent en particulier de la charge réelle portée par l'élément sondé, de son environnement d'une façon générale. Outre la nature des éléments présents, l'XPS permet donc en théorie de déterminer la charge et l'environnement d'un élément donné. Cette technique est basée sur la mesure de l'énergie cinétique E_C des électrons éjectés par un bombardement de rayons X. Connaissant l'énergie $h\nu$ du faisceau X et le travail d'extraction $e\phi_{sp}$ que l'électron dépense pour quitter la surface du matériau – deux paramètres qui ne dépendent que du spectromètre – on en déduit facilement l'énergie de liaison électronique E_B :

$$E_B = h\nu - E_C - e\phi_{sp}$$

L'énergie requise pour éjecter des électrons de cœur est de quelques keV. On estime qu'un faisceau d'une telle énergie ne pénètre que très peu dans le matériau, sur une profondeur de 50 Å environ. L'XPS est donc une technique d'analyse de surface. Or la surface des verres à base de sulfures, malgré toutes les précautions possibles, est toujours polluée. Le dispositif décrit ci-dessous, qui équipe le Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, permet de remédier à ce problème. Les études par XPS sont le résultat d'une collaboration avec M^{mcs} D. Gonbeau et G. Pfister-Guillouzo et avec L. Benoist.

Le spectromètre utilisé est un Surface Sciences Instruments, couplé à un bâti ultravide Méca 2000. Lors de la mesure, la pression dans l'enceinte est de 10^{-7} à 10^{-8} Pa. Une boîte à gants à atmosphère contrôlée ouvre directement sur le sas d'introduction du spectromètre. Les échantillons sont donc introduits dans le spectromètre sans jamais cesser d'être sous atmosphère inerte. Ce sont des morceaux de verres massifs de 1 mm d'épaisseur, de 20 mm² de

de surface environ. Ils sont disposés dans un étai qui est amené dans la zone de mesure, puis fracturés sous vide secondaire. La surface ainsi mise à jour, non polluée, est analysée par un faisceau de rayons X d'un diamètre de 150 μm environ. Le taux d'oxygène mesuré par cette méthode est similaire à celui obtenu par analyse chimique, soit environ 5%. Les conditions expérimentales sont les suivantes : on utilise la raie $K\alpha$ monochromatisée de l'aluminium (1,486 keV), un canon à électrons ("flood gun") compense les effets de charge, le pic C_{1s} du carbone de pollution, toujours présent à l'état de traces, permet de calibrer l'énergie. Un spectre XPS est constitué de pics simples si l'on étudie les électrons des orbitales s et de doublets pour les électrons des autres orbitales, à cause du couplage spin-orbite qui lève la dégénérescence des niveaux électroniques. Nous avons analysé le pic B_{1s} du bore et le doublet $S_{2p_{3/2-1/2}}$ du soufre.

Un exemple de spectre, le doublet $S_{2p_{3/2-1/2}}$ obtenu pour un verre binaire $0,4B_2S_3$ $0,6Li_2S$, est montré à la figure I-5.

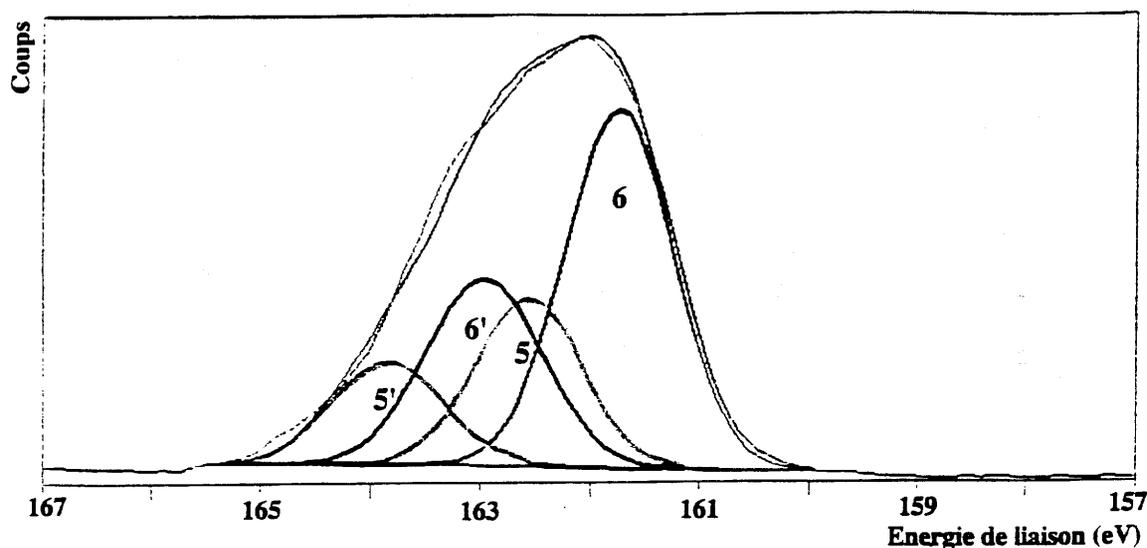


Figure I-5 : Spectre du soufre $S_{2p_{3/2-1/2}}$ désommé en deux composantes, pour le verre $0,33B_2S_3$ $0,67Li_2S$:

- un doublet 6-6' représentant $(67\pm 10)\%$ des atomes de soufre,
- un doublet 5-5' représentant $(33\pm 10)\%$ des atomes de soufre.

L'accord entre le spectre expérimental et le spectre théorique est très bon.

La désomation de ce spectre permet de connaître le nombre de composantes, deux ici, leurs poids respectifs. De nombreux critères permettent de diminuer le nombre de paramètres de la désomation, comme la largeur à mi-hauteur des pics, leur forme, l'écartement des composantes des doublets, le rapport de leurs intensités. Autant que faire se peut, on procède, pour attribuer des pics ou des doublets et pour déduire de leurs positions l'environnement correspondant, par comparaison avec des étalons de structure connue comportant les mêmes éléments chimiques que l'échantillon analysé. Ce n'est malheureusement pas toujours possible. Les résultats obtenus sont donnés en pourcentages d'atomes par pic ou par doublet, l'erreur absolue est inférieure à 10%.

c. Comparaisons verre-cristal

Commençons par définir une notation que nous utiliserons très souvent : nous désignerons la forme vitreuse d'un matériau X par $v-X$, et par $c-X$ sa forme cristallisée. La comparaison des phases vitreuses et cristallisées est basée sur l'idée que les entités structurales présentes dans un verre sont semblables à celles que l'on connaît dans les phases cristallisées de composition voisine. Une des réussites de cette approche est le travail de Krogh-Moe sur les verres borates modifiés (Krogh-Moe 1965). Cet auteur a remarqué que les résultats de spectroscopie vibrationnelle de ces verres peuvent être interprétés en termes d'entités structurales présentes dans les phases cristallisées. Cette hypothèse a été en partie confirmée par la RMN du bore 10 et 11 par Bray (Jellison *et al.* 1978). Le résultat n'est certainement pas univoque, mais il aurait été difficile d'imaginer les entités proposées par Krogh-Moe à partir de rien.

Cependant il faut être prudent avec cette "technique", comme le montre le cas de SiSe_2 . La seule phase cristallisée $c\text{-SiSe}_2$ (I) connue jusqu'aux travaux récents de Pradel et Ribes, est constituée de tétraèdres SiSe_4 reliés par les arêtes (Pradel *et al.* 1993). On aurait pu penser que le verre $v\text{-SiSe}_2$ est également constitué de tétraèdres SiSe_4 , liés également par les arêtes. La RMN a montré que la première partie de cette proposition est vraie, mais que les tétraèdres ne sont plus liés uniquement par les arêtes, mais aussi par les sommets. L'ordre à courte distance est donc préservé, alors que l'ordre à moyenne distance est bouleversé. Sur cette base, Pradel et Ribes ont entrepris de rechercher des polymorphes de $c\text{-SiSe}_2$ (I) et de fait ont mis en évidence deux nouvelles phases, dont certains éléments structuraux se retrouvent dans le verre.

Il est donc très dangereux d'exclure une hypothèse structurale relative à un verre sous prétexte que des entités structurales similaires n'existent pas dans les phases cristallisées connues. L'idéal est en fait d'avoir la signature expérimentale des entités structurales présentes dans les phases cristallisées. Cette signature peut être une fréquence en spectroscopie vibrationnelle, ou un déplacement chimique ou une forme de raie en RMN. Si le verre produit le même résultat expérimental, les chances sont grandes pour que les entités présentes dans la phase cristallisée existent aussi dans le verre. Malheureusement, on ne dispose pas toujours de résultats expérimentaux sur la phase cristallisée. Nous verrons que l'on peut toutefois extraire des informations intéressantes de la comparaison cristal-verre.

I-4. DYNAMIQUE DES IONS CONDUCTEURS

a. De la conduction en courant continu à l'infrarouge lointain

Nous allons répertorier différentes techniques que nous avons utilisées pour observer les mouvements des ions conducteurs. Mais il est utile avant cela de montrer qu'il n'existe pas de solution de continuité entre les informations obtenues par ces techniques (Liu *et al.* 1990). Nous traiterons plus en détail ce problème au chapitre V, il suffit de dire ici que la réponse d'un verre conducteur ionique à une excitation électromagnétique de pulsation ω est telle que le montre la figure I-6. Chaque technique permet d'explorer une zone particulière de fréquence et les différentes techniques se recoupent. La résonance magnétique nucléaire est un autre outil très efficace pour l'étude de la dynamique, elle sera traitée indépendamment au paragraphe I-5.

b. Conduction ionique en courant continu

Obtenir la valeur de la conductivité ionique n'est pas le seul but de ces mesures, car la conduction ionique est un phénomène thermiquement activé, qui obéit donc à une loi d'Arrhénius :

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\sigma}^{dc}}{kT}\right)$$

On utilise parfois une loi en $\sigma \cdot T(T)$:

$$\sigma_{dc} = \frac{\text{const}}{T} \cdot \exp - \frac{E_{\sigma}^{dc}}{kT}$$

Les deux grandeurs fondamentales sont donc l'énergie d'activation E_{σ}^{dc} , et le terme pré-exponentiel σ_0 , k représentant la constante de Boltzmann. Il faut, pour les obtenir, réaliser des mesures sur toute une gamme de température.

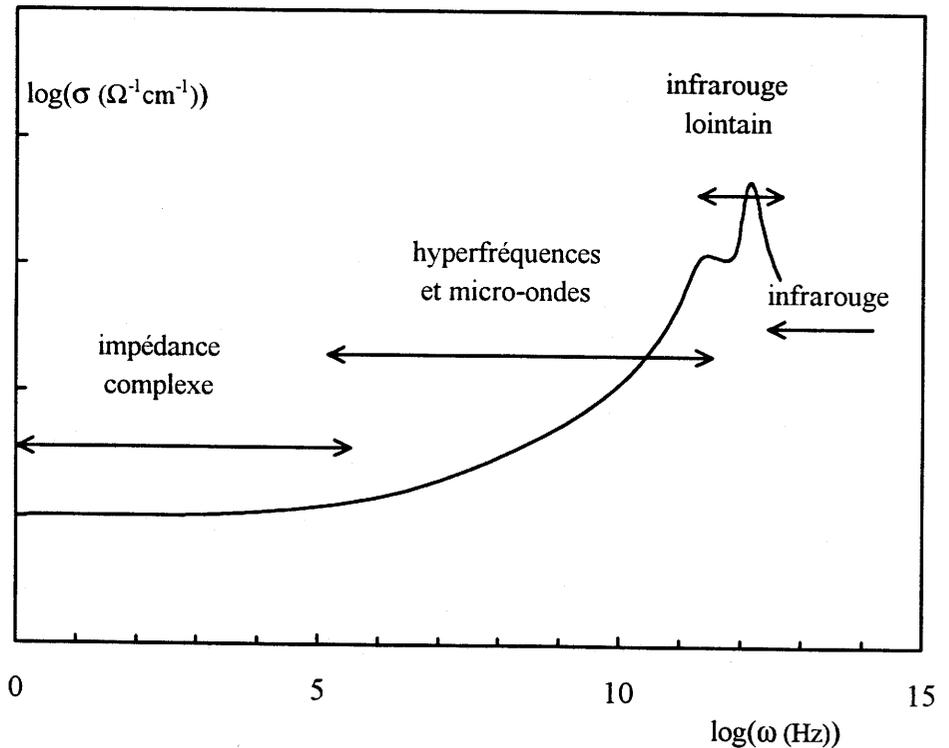


Figure 1-6 : Les différentes techniques d'étude de la dynamique des ions conducteurs et leurs zones d'application en fonction de la pulsation ω de l'excitation électromagnétique.

La conductivité $\sigma(\omega)$ est la grandeur couramment utilisée jusqu'à des fréquences de 100 GHz. Elle est remplacée dans la zone d'infrarouge par le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$. Ces deux grandeurs sont reliées :

$$\sigma(\omega) = \alpha(\omega) \cdot c \cdot \epsilon_0 \cdot n(\omega),$$

où $n(\omega)$ est l'indice de réfraction, c la vitesse de la lumière et ϵ_0 la permittivité électrique du vide.

Pour éviter les problèmes de polarisation d'électrode, on ne mesure pas directement la conductivité en courant continu, mais la conductivité en fonction de la fréquence angulaire ω , selon la technique de spectroscopie d'impédance (Bauerle 1969). A chaque température, on

mesure sur toute une gamme de fréquences la tension $V^*(\omega)$ aux bornes d'un échantillon parcouru par un courant $I^*(\omega)$. On en déduit son impédance $Z^*(\omega)$, * dénotant un nombre complexe. On peut représenter les résultats dans un diagramme d'Argand, dans lequel la partie imaginaire de l'impédance complexe est fonction de sa partie réelle. On obtient alors une courbe en forme d'arc de cercle, dont l'intersection avec l'axe réel représente la résistance de l'échantillon en courant continu, à la température de mesure. Nous avons utilisé un Solartron 1174 couplé à une interface Solartron 1186, qui fait office à la fois de générateur de tension et d'analyseur de réponse. Il mesure en fait le rapport complexe des tensions aux bornes de l'échantillon et aux bornes d'une résistance de référence placée en série. Le système de mesure automatisé est piloté entièrement par un ordinateur multitâches temps réel HP 1000 (Ménétrier 1985). Une cellule spéciale permet de réaliser l'expérience sous atmosphère inerte. Nous avons travaillé sur une gamme de fréquence de 1 Hz à 10^5 Hz, avec une tension de 5 mV. Les températures variaient de 25 °C à 80 °C.

Ce type de mesure nécessite des électrodes, et assurer leur bon contact avec l'échantillon est le point délicat. Nous avons utilisé des électrodes d'or déposées par pulvérisation cathodique sur des morceaux de verre massif et des électrodes de TiS_2 pressées sur des pastilles de verre broyé. Les premières sont bloquantes : elles sont équivalentes à une capacité en série avec l'échantillon et se traduisent dans le diagramme d'impédance par une droite quasi-verticale coupant l'axe réel à la valeur de la résistance de l'échantillon. Les secondes sont semi-bloquantes, car TiS_2 est un matériau d'intercalation dans lequel les ions Li^+ peuvent diffuser. Il en résulte dans le diagramme d'impédance une droite de Warburg, qui fait un angle de 45° avec l'axe réel et le coupe à la valeur de la résistance de l'échantillon. La figure I-7 montre les diagrammes d'impédance obtenus avec les deux types d'électrodes. Hojjaji a montré que les deux techniques donnent des résultats identiques, que le verre soit sous forme massive ou sous forme de poudre pressée (Hojjaji 1991).

Finalement nous avons obtenu dans un diagramme d'Arrhénius des droites avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,995. Les énergies d'activation qui sont déduites de la pente sont reproductibles d'un échantillon à l'autre à $\pm 0,02$ eV, les résultats étant donnés pour une loi en $\sigma(T)$, plutôt que pour une loi en $\sigma \cdot T(T)$.

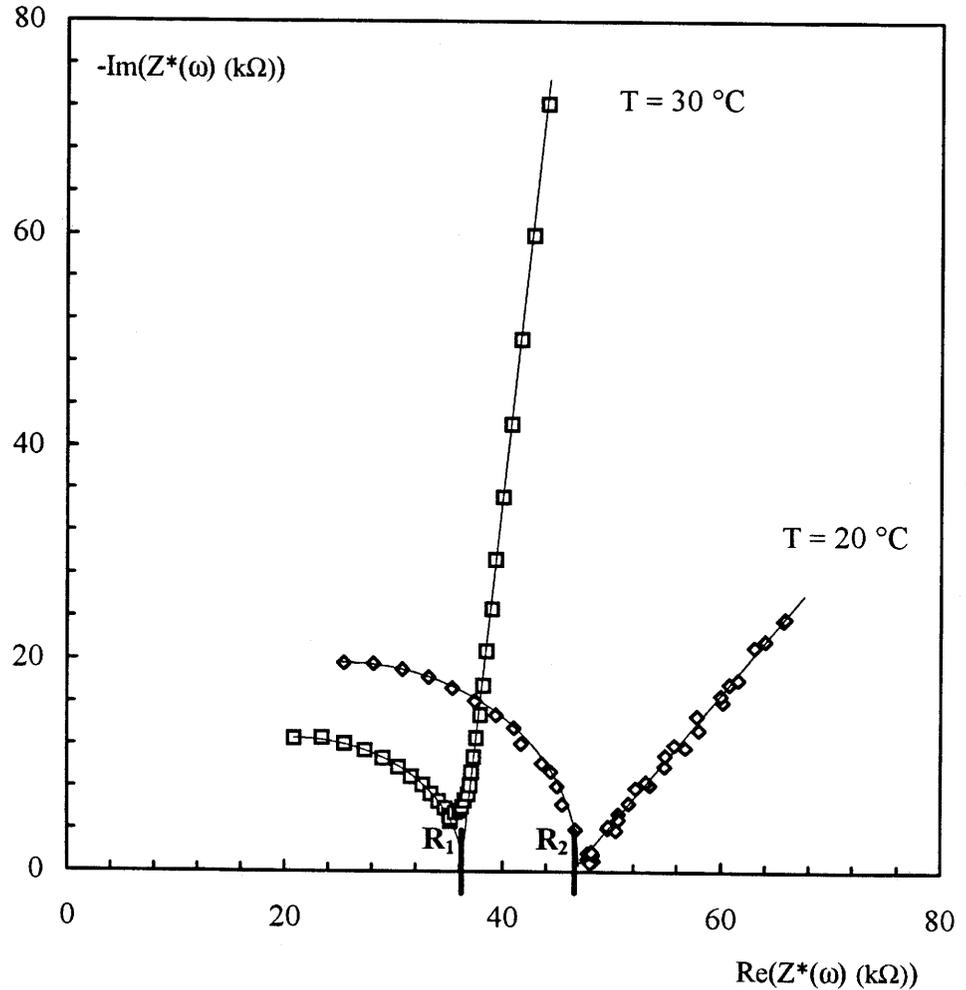


Figure I-7 : Diagramme d'impédance complexe pour un verre binaire, à deux températures différentes.

Les électrodes d'or sont bloquantes et produisent une droite quasi verticale, alors que les électrodes de TiS_2 sont semi-bloquantes et produisent une droite de Warburg inclinée à 45° . Les arcs de cercles représentent la conduction dans le verre, dont les résistances R_1 et R_2 pour chaque température sont indiquées sur l'axe réel.

c. Conduction ionique en fonction de la fréquence

La variation en fonction de la fréquence de la partie réelle de la conductivité ionique peut être représentée, comme nous le verrons au chapitre V, par une loi en puissance :

$$\sigma(\omega) = \sigma_{\text{dc}} + A\omega^s$$

La valeur de l'exposant s apporte des informations sur le mécanisme de la conduction, le terme A est thermiquement activé et contient donc l'énergie d'activation en fréquence E_σ^{ac} . On peut

utiliser les résultats de spectroscopie d'impédance complexe pour déterminer la valeur de s . Mais cela n'est possible que pour de "mauvais" conducteurs ioniques, pour lesquels le terme $A\omega^s$ est prépondérant devant le terme σ_{dc} dès $10^2 - 10^3$ Hz. Nous avons dans ce cas déterminé par régression linéaire des valeurs de s , avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,995. Ces valeurs de s sont reproductibles à $\pm 0,05$.

Pour les bons conducteurs ioniques, le terme $A\omega^s$ reste négligeable devant le terme σ_{dc} jusque vers 10^7 Hz. Pour atteindre de telles fréquences, il n'est plus possible d'utiliser des câbles électriques : des guides d'onde les remplacent. En collaboration avec J.L. Miane, du Laboratoire de Physique des Interactions Ondes-Matière de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux, nous avons mesuré la phase et l'amplitude de l'onde électromagnétique réfléchi par un échantillon. La conductivité ionique est ensuite déduite de ces mesures.

Le montage expérimental, dont un schéma est représenté à la figure I-8, regroupe un générateur de fréquence, des guides d'ondes coaxiaux terminés par une cellule recevant l'échantillon et un analyseur de réseau vectoriel HP 8753. Nous avons travaillé entre 100 MHz et 5 GHz. Des électrodes ne sont pas nécessaires pour ces mesures. Nous n'avons pas pu entreprendre d'étude en température, car l'étanchéité de la cellule n'est pas suffisante pour supporter des variations de température significatives. Le point délicat dans l'exploitation des résultats est la transformation de l'amplitude et de la phase mesurées en permittivité électrique, dont on déduit ensuite très facilement la conductivité. Les équations de Maxwell et les conditions aux limites qui relient ces grandeurs étant transcendantes, nous avons procédé en modélisant la réponse de l'échantillon par un circuit équivalent, à partir duquel on détermine la permittivité (Miane *et al.* 1994).

Finalement nous avons obtenu des valeurs de s par régression linéaire, avec une reproductibilité de $\pm 0,02$ et un coefficient de corrélation supérieur à 0,995.

d. Infrarouge lointain

Traditionnellement, la grandeur utilisée en infrarouge est le nombre d'onde. L'infrarouge lointain couvre la zone de 3 cm^{-1} à 600 cm^{-1} , c'est à dire de 1 THz à 20 THz. Les modes excités sont donc des modes "mous", de très faible énergie. Ils correspondent en particulier dans le cas des verres aux vibrations des ions conducteurs dans leur site et

produisent des spectres très larges, comparativement aux pics plus fins observés à plus haute énergie, correspondant aux liaisons formant le réseau vitreux covalent.

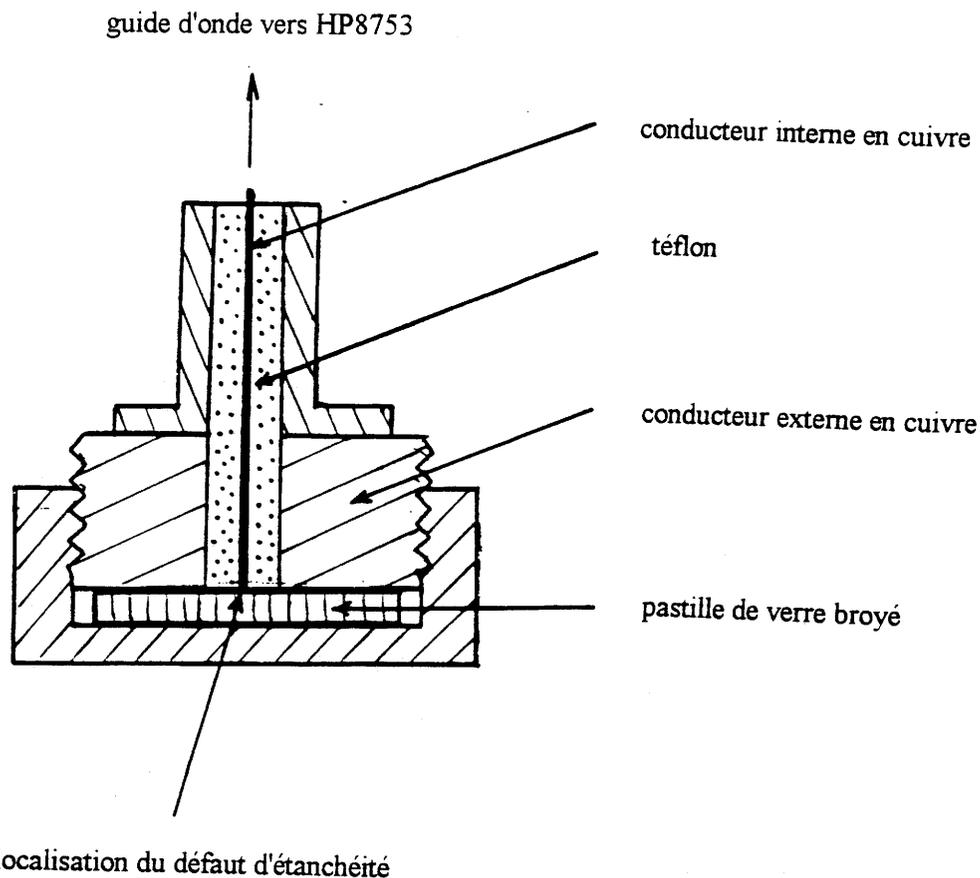


Figure I-8 : Représentation schématique du dispositif de mesure de conduction à haute fréquence. Pour des variations de température importantes, l'échantillon est attaqué par l'air à l'endroit indiqué sur le schéma. L'air s'infiltrerait probablement entre le conducteur interne et le téflon.

En collaboration avec Miss R. Matthews et J.C. Lassègues du Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline de l'Université Bordeaux I, nous avons enregistré des spectres en transmission, au moyen d'un spectromètre Nicolet 20F. Les conditions d'expérience étaient les suivantes : la fréquence était comprise entre 650 cm^{-1} et 50 cm^{-1} , avec un pas de 4 cm^{-1} , et 20 spectres étaient accumulés. Un mélange de 2 mg de verre et de 100 mg de polyéthylène était pastillé sous vide avec une pression de 5 MPa. Dans un premier temps, ces pastilles ont été introduites dans des sacs de polyéthylène scellés en boîte à gants. Les spectres

ainsi obtenus présentant des ondulations dues à des interférences sur les parois des sacs, nous avons ensuite opéré sans sac. La figure I-9 montre que le seul effet de cette mesure est de supprimer les ondulations. Le verre est donc suffisamment protégé de l'atmosphère par le polyéthylène.

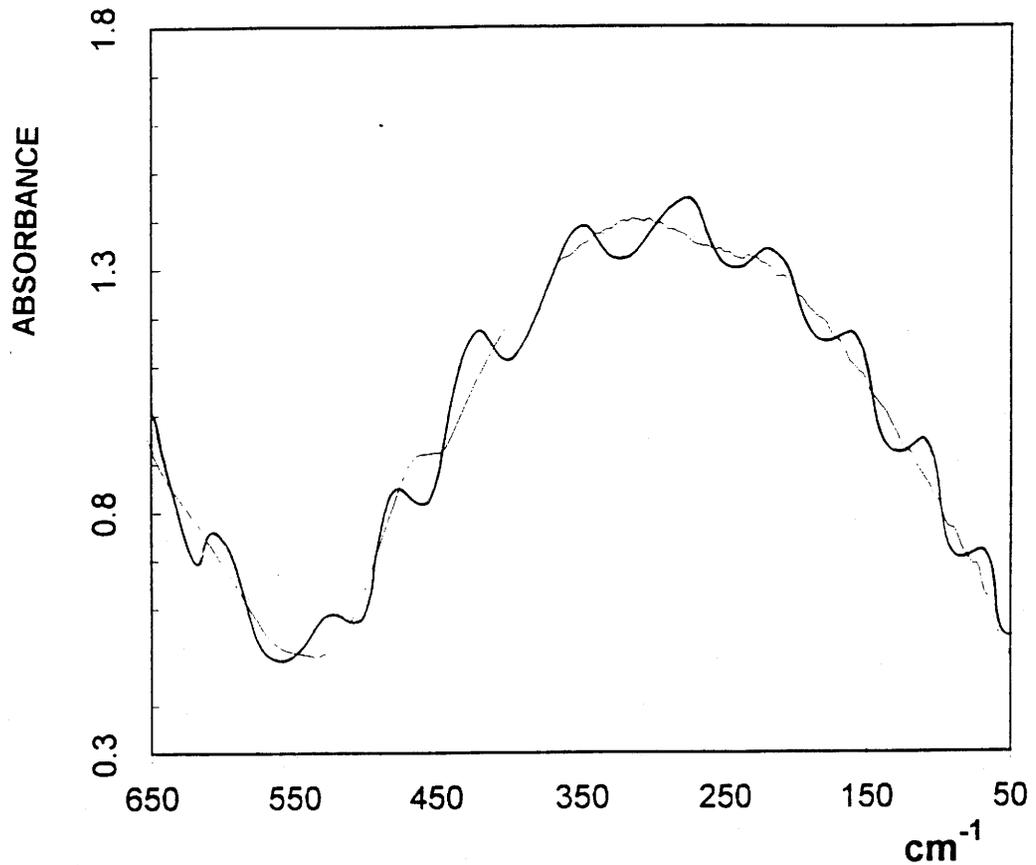


Figure I-9 : Spectre infrarouge lointain d'un verre binaire, avec sac de polyéthylène de protection, et sans sac.
Le sac produit des interférences sur ses faces. En son absence, les interférences disparaissent sans que le signal soit autrement affecté.

Les spectres que nous présentons résultent de la soustraction du spectre obtenu avec une pastille ne comportant que du polyéthylène, au spectre obtenu avec une pastille contenant le verre.

Bien que l'infrarouge lointain soit sensible aux vibrations de l'ion conducteur, nous avons plutôt utilisé cette technique à des fins d'étude structurale, comme nous le verrons au paragraphe III-5. Ses vibrations dépendant de son environnement, on peut tenter de tirer des spectres d'infrarouge lointain des informations sur le site de l'ion conducteur.

I-5. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

a. Introduction

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique très puissante, à la fois pour l'étude structurale et pour l'étude de la dynamique atomique, mais c'est aussi une technique très complexe. Il nous est donc apparu nécessaire de lui consacrer une place particulière dans ce chapitre, d'autant plus que nous l'avons largement utilisée dans notre travail. La RMN est basée sur l'observation de niveaux d'énergie nucléaires, dont la dégénérescence est levée par l'application d'un champ magnétique statique \mathbf{H}_0 . Lorsque les transitions entre ces niveaux, provoquées par l'application d'un champ radiofréquence \mathbf{H}_1 , se réalisent, on est à la résonance. On peut ainsi connaître les différences d'énergie entre les niveaux. Celles-ci étant modulées par les interactions entre les noyaux et leur environnement, on peut en déduire des informations structurales sur l'environnement du noyau sondé. Par ailleurs, les mouvements atomiques rendent ces interactions dépendantes du temps. La RMN permet donc *a priori* d'obtenir des renseignements sur ces mouvements.

Après avoir traité le cas simple, mais exemplaire, où l'on ne considère que les champs \mathbf{H}_0 et \mathbf{H}_1 , nous traiterons des méthodes de mesure de la RMN. Puis nous détaillerons les interactions entre les spins et leur environnement et nous verrons comment en déduire des informations structurales. Enfin, nous tenterons d'expliquer comment les relaxations des spins sont liées aux mouvements des ions.

b. Transitions entre niveaux Zeeman

Pour décrire l'effet sur les spins nucléaires de l'application d'un champ magnétique statique et d'un champ électromagnétique radiofréquence, plusieurs approches complémentaires sont utiles.

La mécanique quantique considère un noyau de moment cinétique angulaire (spin) \mathbf{I} , de moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$, colinéaire à \mathbf{I} , donné par $\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{I}$, où γ est le rapport gyromagnétique. L'Hamiltonien \mathcal{H}_Z pour un moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$ dans un champ magnétique statique \mathbf{H}_0 est : $\mathcal{H}_Z = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_0$. Si \mathbf{H}_0 est selon l'axe z , les valeurs propres sont : $E = -\mu_z H_0 = -\gamma \hbar H_0 m$, où m est le nombre quantique magnétique, qui peut prendre $2I+1$ valeurs entre $-I$ et $+I$. Un noyau de spin non nul voit donc la dégénérescence de ses niveaux levée par l'application de \mathbf{H}_0 : c'est l'effet Zeeman. Les $(2I+1)$ niveaux sont tous séparés par une énergie $\Delta E = \gamma \hbar H_0$. Il est possible d'induire des transitions entre ces niveaux, au moyen d'un champ radiofréquence \mathbf{H}_1 , perpendiculaire à \mathbf{H}_0 , de fréquence angulaire ω . Pour une valeur de la fréquence angulaire notée ω_0 , appelée fréquence de Larmor, l'énergie fournie au noyau, $\hbar \omega_0$, est égale à la différence d'énergie entre les niveaux Zeeman, $\gamma \hbar H_0$. On est alors à la résonance, les transitions entre niveaux se réalisent, on a $\omega_0 = \gamma H_0$. La variation spectrale de l'énergie absorbée est représentée par une fonction de Dirac à ω_0 , toutes les transitions se faisant avec la même énergie.

La statistique quantique étend son domaine d'étude au système de N noyaux ; prenons-les identiques et de spin $1/2$ pour simplifier. Le champ statique \mathbf{H}_0 crée alors 2 niveaux, notés $|+\rangle$ et $|-\rangle$. La statistique de Boltzmann permet d'évaluer la répartition de population entre ces deux niveaux à l'équilibre thermodynamique. A température ambiante, le rapport de population des deux niveaux est très faible, d'environ 10^{-5} . L'énergie absorbée, qui est la quantité mesurée, est proportionnelle à cette différence de population. Un grand nombre de noyaux, environ 10^{23} , est nécessaire pour obtenir un signal mesurable. L'application du champ radiofréquence \mathbf{H}_1 , en permettant les transitions $|+\rangle \rightarrow |-\rangle$ et $|-\rangle \rightarrow |+\rangle$ avec la même probabilité, provoque une décroissance exponentielle de la différence de population initiale. Après la suppression du champ \mathbf{H}_1 , le système revient à l'équilibre thermodynamique initial de la même façon. Par rapport à l'approche précédente, la considération du système de spins

apporte donc une information supplémentaire : on connaît l'évolution temporelle de la grandeur mesurée, proportionnelle à la différence de population.

Pour le magnétisme classique, l'effet d'un champ statique \mathbf{H}_0 sur un moment magnétique μ est de faire précesser ce dernier autour de la direction de \mathbf{H}_0 , selon laquelle est choisi l'axe Oz. L'aimantation totale \mathbf{M} est orientée selon Oz, car les moments magnétiques précessent sans cohérence de phase. La fréquence de précession, ou fréquence de Larmor, est $\omega_0 = \gamma H_0$. Introduisons maintenant le champ radiofréquence \mathbf{H}_1 . Ce champ est équivalent à un champ magnétique tournant dans xOy. La résonance se traduit par le fait que le champ \mathbf{H}_1 tourne autour de Oz avec une vitesse angulaire ω_0 , la même que les spins. Il est commode d'étudier le mouvement dans un repère lié à \mathbf{H}_1 , dit repère tournant, noté Ox'y'z'. L'axe Oz' est confondu avec l'axe Oz, l'axe tournant Ox' est selon la direction de \mathbf{H}_1 , et l'axe Oy' est perpendiculaire aux deux premiers. Dans ce repère, les spins précessent autour de \mathbf{H}_1 , qui est fixe à la résonance. Avant l'application de \mathbf{H}_1 à $t = 0$, l'aimantation totale est selon Oz'. A partir de $t = 0$, elle commence à tourner autour de Ox', à $\omega_1 = \gamma H_1$, donc décrit le plan z'Oy', comme l'illustre la figure I-10.

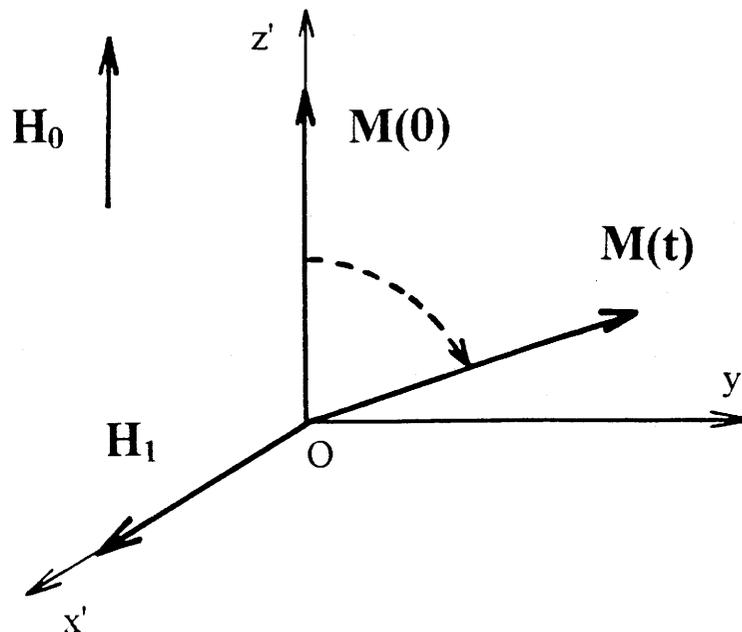


Figure I-10 : Effet de l'application du champ radiofréquence \mathbf{H}_1 sur l'aimantation totale.

Après suppression de \mathbf{H}_1 , l'aimantation revient de même sur l'axe à sa position initiale, on peut pendant ce temps mesurer sa projection sur Oy' . Cette approche est complémentaire des précédentes, elle permet de visualiser simplement l'effet de \mathbf{H}_0 et de \mathbf{H}_1 . De plus, pour un système comportant un grand nombre de spins, les principaux résultats du magnétisme classique sont équivalents à ceux de la statistique quantique.

c. Observation de la résonance

Nous avons vu que l'interaction Zeeman produit sous l'effet d'un champ radiofréquence \mathbf{H}_1 un pic de Dirac à la fréquence ω_0 . Mais ce n'est pas la seule interaction en cause : de nombreuses interactions internes au système de spins viennent moduler les positions des niveaux d'énergie. Finalement, cette modulation est telle que l'on obtient une gamme continue de fréquences de transitions, c'est à dire un spectre en fréquence. Celui-ci peut être observé par deux techniques. En RMN à onde continue, on irradie continûment l'échantillon avec un champ radiofréquence et on observe l'énergie absorbée en fonction de l'énergie fournie en faisant varier le champ statique. Cette technique est celle des débuts de la RMN. Mais comme la séparation entre les niveaux Zeeman, et donc le rapport signal sur bruit, sont proportionnels à \mathbf{H}_0 , on s'est attaché à produire des champs statiques de plus en plus intenses, au moyen d'aimants à supraconducteurs. La valeur de \mathbf{H}_0 est alors fixée, on excite l'ensemble de la gamme de fréquence par un court pulse de champ radiofréquence. La gamme de fréquence irradiée est la transformée de Fourier du signal radiofréquence. Elle est donc d'autant plus large qu'il est plus court. Si le champ radiofréquence \mathbf{H}_1 est appliqué pendant une durée τ , l'aimantation totale \mathbf{M} décrit un arc de cercle dans le plan $z'Oy'$, en tournant d'un angle $\theta = \omega_1\tau$. Il est donc possible, en choisissant la durée du pulse, d'orienter l'aimantation totale selon un angle θ voulu. Dans la pratique, on l'amène très fréquemment selon Oy' et on parle alors d'un pulse de 90° . Après suppression de \mathbf{H}_1 , l'aimantation totale \mathbf{M} revient à sa position initiale. Deux processus distincts gouvernent ce retour à l'équilibre et seront discutés dans le paragraphe consacré à la relaxation. Le plus rapide consiste en un déphasage des spins dans le plan $x'Oy'$, le second, beaucoup plus lent dans les solides en l'absence de mouvements atomiques, ramène l'aimantation totale selon Oz' . C'est la composante de \mathbf{M} sur Oy' qui est mesurée, on peut donc enregistrer sa décroissance après le pulse : c'est la "free induction decay", FID. Cette décroissance représente le premier processus, sa transformée de Fourier constitue le spectre en fréquence. L'ensemble de ces processus est schématisé à la figure I-11.

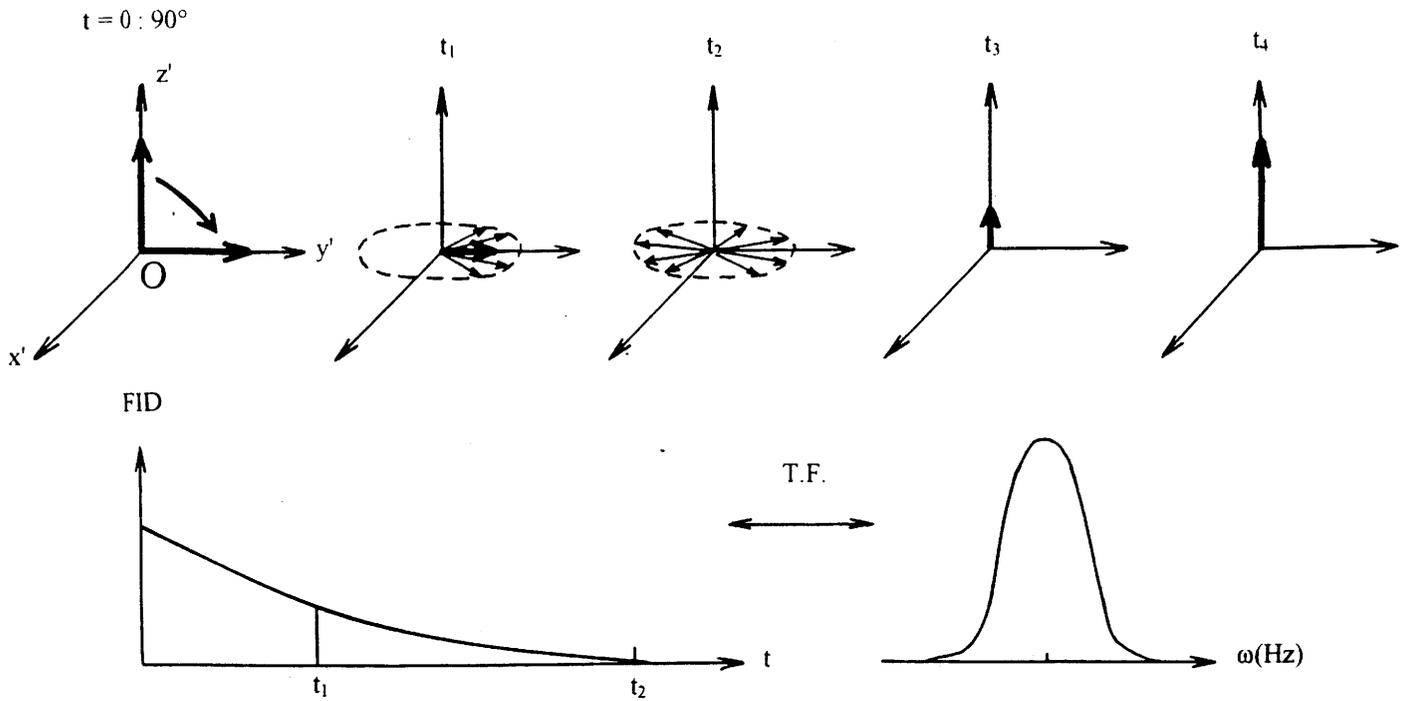


Figure I-11 : Aimantation, FID et spectre après un pulse de 90° .

A $t = 0$, un pulse de 90° amène l'aimantation sur Oy' . Les spins commencent alors à se déphaser et à t_1 , l'aimantation sur Oy' a diminué. Elle s'annule à t_2 : le processus de retour à l'équilibre le plus rapide s'est achevé. Le second, beaucoup plus lent en l'absence de mouvement atomique, ramène l'aimantation totale selon Oz' . Ce processus est en cours à t_3 et il est achevé à t_4 , le système est revenu à son état initial.

Nous appellerons dans la suite séquence simple la séquence que nous venons de décrire, avec un pulse suivi de l'enregistrement de la FID. Cependant, on ne peut par cette séquence enregistrer le début de la FID, à la fois parce qu'elle commence au milieu du pulse, et parce qu'il y a un temps mort de quelques microsecondes dû à l'électronique, entre la fin du pulse et le début de l'enregistrement. Le début du signal est donc perdu, c'est lui qui aurait donné les composantes les plus larges dans le spectre en fréquence. On peut estimer que les raies de plus de 10 kHz de largeur sont distordues (Eckert 1992). Ce problème est très important dans les solides, car certaines interactions créent des décroissances très rapides de la FID, donc des raies très larges. On le résout généralement avec les techniques d'écho de spin.

Un écho est obtenu au moyen d'une séquence de pulses séparés par un temps τ . L'écho de Hahn, très souvent utilisé, consiste en une séquence 90° - τ - 180° . Un premier pulse de 90° amène l'aimantation totale sur y' . Les spins commencent alors à se déphaser dans le plan $x'Oy'$. Après un temps τ , un pulse de 180° est appliqué. Comme le montre la figure I-12, son effet est de renverser les spins dans le plan $x'Oy'$. Ils se refocalisent après un temps τ à l'opposé de Oy' . La FID enregistre l'aimantation dès avant la refocalisation, elle contient donc tout le signal. D'autres séquences d'écho sont aussi utilisées comme nous le verrons plus loin.

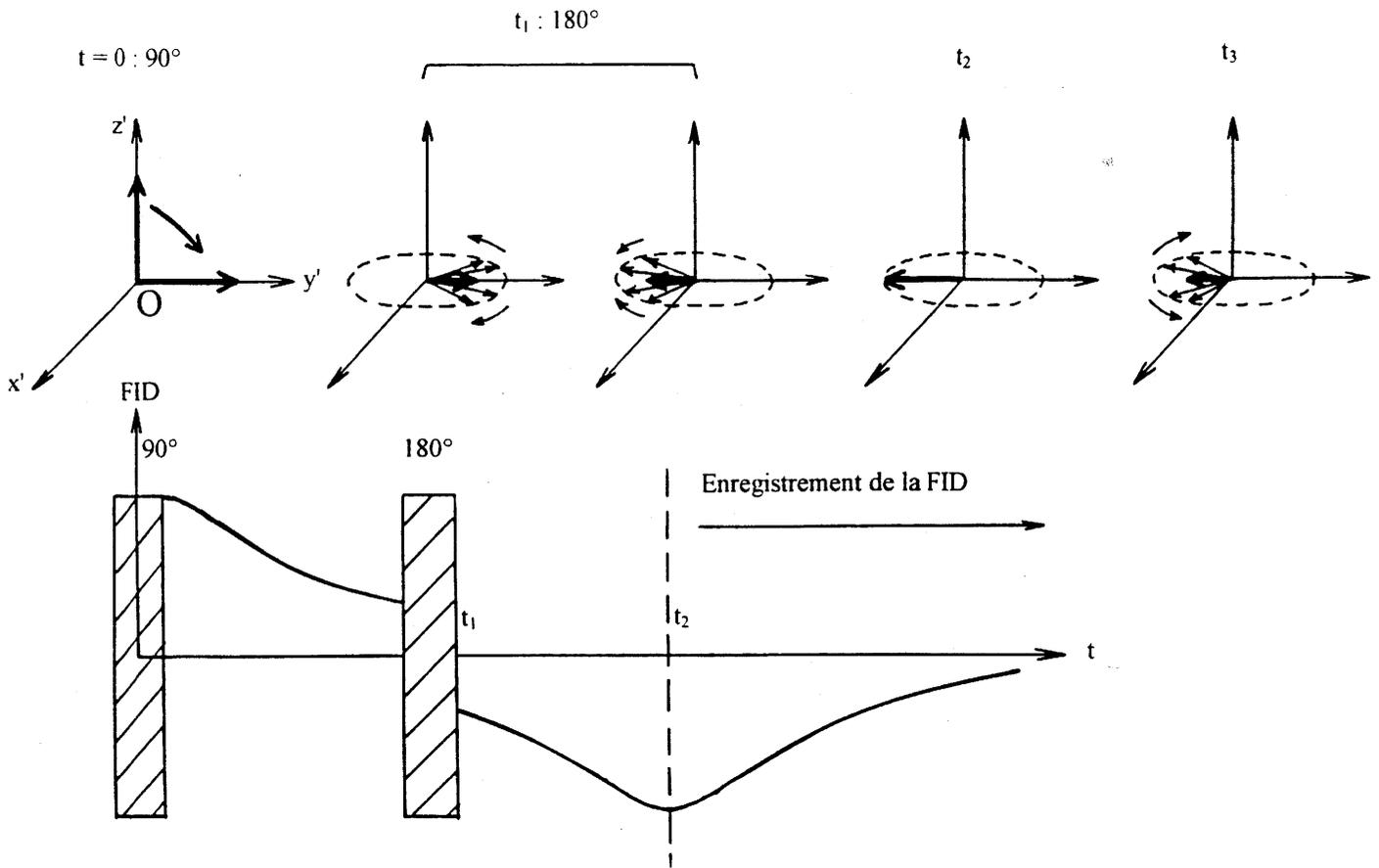


Figure I-12 : Echo de Hahn, 90° - τ - 180° .

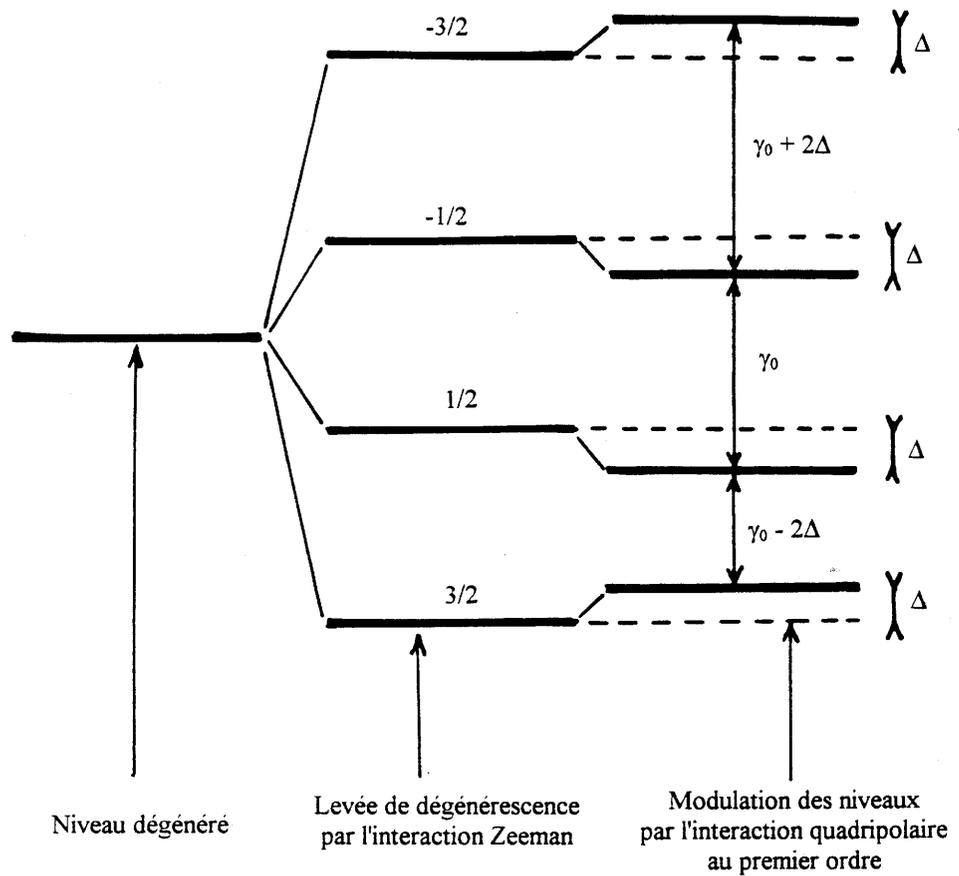
A $t = 0$, un pulse de 90° amène l'aimantation sur Oy' . Les spins se déphasent dans le plan $x'Oy'$. A t_1 , un pulse de 180° est appliqué. Les spins sont renversés dans le plan $x'Oy'$ mais gardent leur direction de rotation. Ils se refocalisent donc à t_2 selon la direction opposée à Oy' , avec $t_2 = 2t_1$. Après t_2 , on peut enregistrer la FID dès son maximum : aucune partie du spectre n'est perdue.

Dans la pratique, on applique le pulse de 180° sur y' , ce qui refocalise l'aimantation selon la direction de Ox' .

d. Spectre RMN et structure

Trois principales interactions internes au système de spin existent dans un échantillon diamagnétique : les interactions magnétiques dipolaires entre spins nucléaires, les interactions électriques quadripolaires entre un spin (supérieur à $1/2$) et le gradient de champ électrique local, et les interactions magnétiques de déplacement chimique entre un spin et le champ statique H_0 , par l'intermédiaire des électrons avoisinant le spin. La caractéristique commune de ces interactions est l'anisotropie. Elles dépendent en effet toutes de l'environnement autour du noyau sondé. La structure atomique locale affecte donc les valeurs moyennes dans le temps de ces interactions, donc les niveaux d'énergie et la structure du spectre. Il est par conséquent théoriquement possible d'obtenir des informations structurales à partir du spectre. Toutes ces interactions sont décrites dans un formalisme hamiltonien, et comme leur intensité est faible devant celle de l'interaction Zeeman, la théorie des perturbations permet de calculer les niveaux d'énergie (Abragam 1961). Mais ces interactions, indépendamment de considérations géométriques, ne suffisent pas à expliquer la forme de raie. En effet, les multiples orientations par rapport à H_0 que peut prendre, dans un verre ou dans une poudre, la structure locale autour du noyau sondé, participent aussi à la forme de raie. La raie est alors dite inhomogène, puisque chacune de ses parties résulte d'un environnement particulier, donc d'une fréquence de Larmor différente. Nous allons tenter de voir successivement l'effet sur le spectre des interactions pour une orientation donnée, puis d'intégrer l'ensemble des orientations.

Un noyau de spin supérieur à $1/2$ possède un moment électrique quadripolaire eQ , qui exprime l'écart à la symétrie sphérique de la densité de charge nucléaire. Ce moment quadripolaire peut interagir avec le gradient de champ électrique local : c'est l'interaction quadripolaire. Le tenseur de gradient de champ électrique est caractérisé par son système d'axes principaux et son paramètre d'asymétrie. Au premier ordre, l'effet de cette interaction sur les niveaux d'énergie est représenté à la figure I-13, pour un spin $3/2$. Les niveaux $|1/2\rangle$ et $|-1/2\rangle$ étant déplacés dans un sens opposé à celui des niveaux $|3/2\rangle$ et $|-3/2\rangle$, le spectre comprend trois pics. On parle de raie centrale et de satellites dans le cas de spins demi-entiers. Au second ordre, l'interaction quadripolaire si elle est suffisamment forte fait éclater la raie centrale en deux composantes.



Spectre théorique résultant de l'interaction quadripolaire au premier ordre

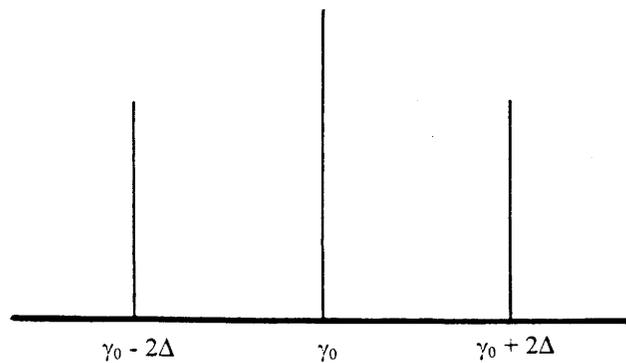


Figure I-13 : Effet de l'interaction quadripolaire au premier ordre, pour un spin $I = 3/2$. Les quatre niveaux d'énergie sont décalés, on obtient un spectre à trois raies.

L'écartement des raies, aussi bien des deux composantes de la raie centrale que des satellites, dépend de deux paramètres, le paramètre d'asymétrie du gradient de champ électrique η et la constante de couplage quadripolaire Q_{cc} . Cette dernière est proportionnelle au moment quadripolaire eQ et à la composante la plus grande du tenseur de gradient de champ électrique dans son système d'axes principaux. Les renseignements structuraux fournis par l'interaction quadripolaire sont très importants. En effet, si Q_{cc} est nulle, cela signifie que le noyau sondé est dans un site de symétrie sphérique, donc dans un environnement octaédrique ou tétraédrique : le spectre présente alors une raie unique. En revanche, si η est nul, cela indique que le noyau est dans un site de symétrie cylindrique, donc dans un environnement triangulaire. On a alors une raie centrale et deux satellites pour un spin de $3/2$, et la raie centrale est de plus élargie si l'interaction quadripolaire est suffisamment forte.

Le mouvement orbitalaire des électrons écrante au niveau du noyau sondé le champ statique : c'est l'interaction de déplacement chimique. Cet effet est représenté par un tenseur de déplacement chimique. L'effet sur le spectre est de déplacer toutes les raies, par rapport à une référence donnée. Le décalage dépend de l'environnement du noyau sondé, il permet donc en théorie de différencier ses éventuels différents environnements.

Les interactions magnétiques dipolaires noyau-noyau sont plus difficiles à traiter. En effet, si par exemple dans le cas des interactions quadripolaires les couples gradient de champ électrique noyau sondé sont isolés les uns des autres, les paires spin spin de l'interaction dipolaire sont en interaction entre elles. Il est en fait impossible de les séparer, car les interactions inter-paires sont dans les matériaux qui nous intéressent aussi fortes que les interactions intra-paires. Néanmoins, si l'on considère deux spins, l'interaction dipolaire module les niveaux d'énergie de telle sorte que l'on obtient deux fréquences de transition ; l'écart entre ces fréquences dépend de la distance entre les deux spins. Généralement, les interactions dipolaires entre paires de spin se traduisent par un effet global sur la forme de raie. Il est équivalent de dire que le spectre résultant de ces interactions est une raie homogène, que les paires spin spin ne sont pas isolées, ou que les interactions dipolaires constituent un problème à N corps. On représente leur effet par une convolution du spectre par une gaussienne. Celle-ci se justifie par le fait que l'on peut trouver des paires spin spin dans toutes les directions, ce qui revient à considérer une distribution gaussienne de champs locaux, donc de fréquences de Larmor. Nous verrons que l'effet de la diffusion ionique est très important sur cette forme de raie.

Après avoir démontré l'effet des interactions indépendamment des orientations, voyons maintenant l'effet de ces dernières. Il est remarquable que cet effet est le même quelle que soit l'interaction considérée. Mathématiquement, pour une orientation donnée décrite par les angles d'Euler (θ, φ) , la fréquence de transition est proportionnelle à $(3\cos^2\theta - 1 - \eta\sin\theta\cos 2\varphi)$, où η est le paramètre d'asymétrie du tenseur représentant l'interaction considérée. L'orientation (θ, φ) est relative aux axes principaux de ce tenseur. La raie inhomogène s'obtient en intégrant sur tout l'espace les fonctions de Dirac résultant de l'interaction Zeeman, modulées par les interactions quadripolaires et de déplacement chimique, multipliées par la fonction de dépendance angulaire ci-dessus. On convolue ensuite par une gaussienne pour tenir compte des interactions dipolaires. Un exemple de cette démarche est représenté à la figure I-14. Selon la largeur de la gaussienne, on peut obtenir un spectre constitué d'une seule raie large homogène, ou un spectre inhomogène dans lequel plusieurs composantes homogènes sont distinguables.

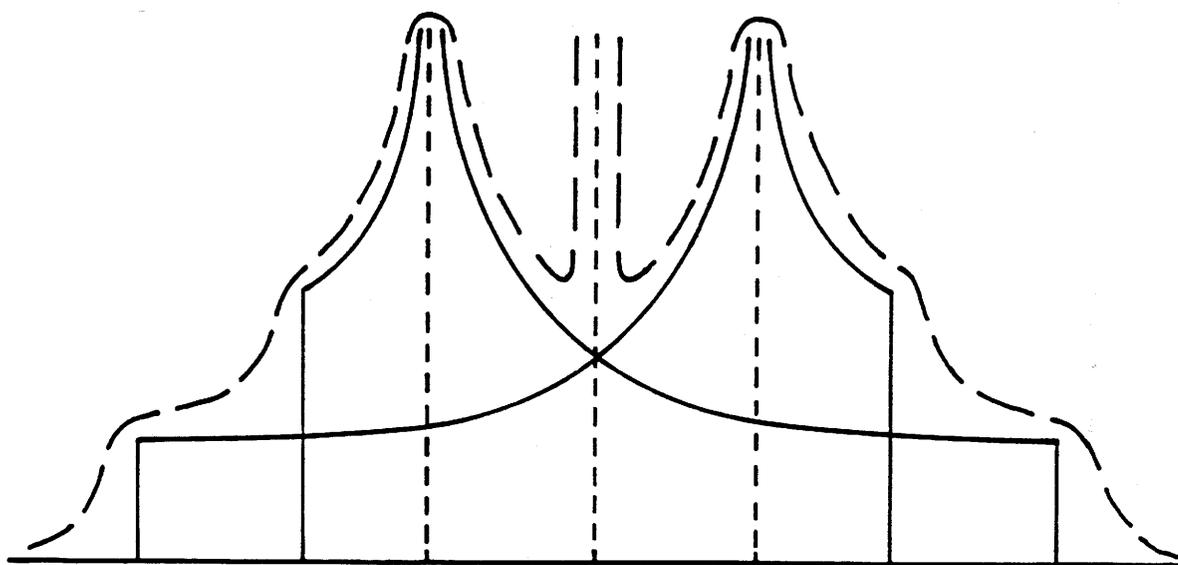


Figure I-14 : Analyse de la forme spectrale, pour l'interaction quadripolaire au premier ordre, pour un spin $I = 3/2$.

L'interaction quadripolaire crée au premier ordre trois pics de Dirac (pointillés courts). Ces raies peuvent être déplacées globalement par l'interaction de déplacement chimique, par rapport à une référence donnée. Les différentes orientations ont pour effet de faire apparaître des raies larges et structurées sur les satellites (trait continu). Nous avons pris le cas d'une structure locale asymétrique, une symétrie sphérique ou cylindrique auraient donné des formes différentes (cf. figure I-15). Enfin les interactions dipolaires se traduisent par une convolution par une gaussienne (pointillés longs).

Les formes de raies en fonction de la symétrie du site sont représentées à la figure I-15. Elles s'appliquent à toutes les interactions : aux satellites seulement au premier ordre, et à la raie centrale au deuxième ordre dans le cas de l'interaction quadripolaire, aux raies dues à l'interaction de déplacement chimique, ou à l'interaction dipolaire si les interactions entre paires de spin sont faibles comme c'est le cas dans les composés moléculaires. Toutefois, pour cette dernière interaction, le paramètre d'asymétrie η est nul.

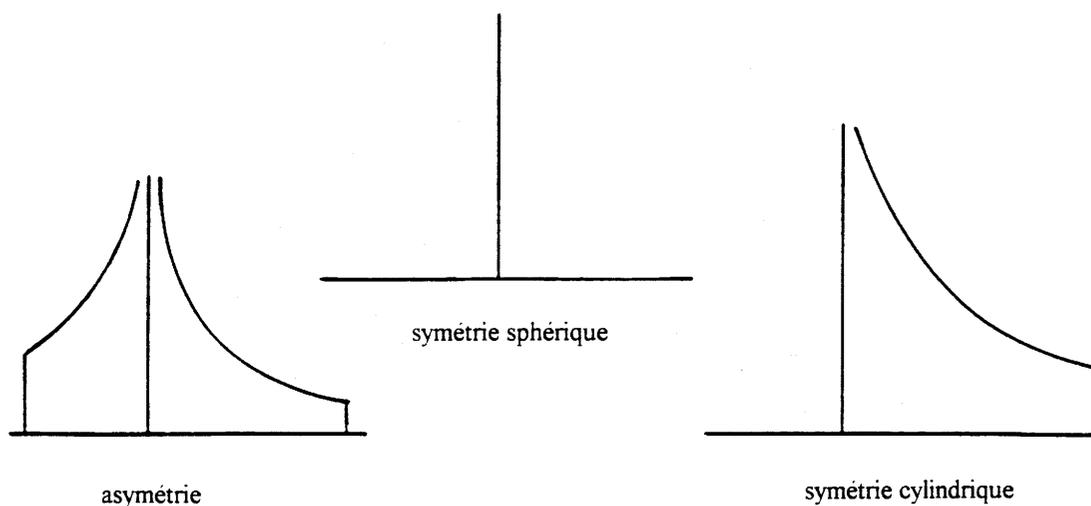


Figure I-15 : Effet de l'orientation sur un spectre de poudre ou de verre en fonction de la symétrie autour du noyau sondé.

Ces formes s'appliquent à toutes les interactions.

Un dernier paramètre est important dans le cas des verres. A cause du désordre structural, les simulations de spectre ont montré qu'il faut introduire une distribution du paramètre d'asymétrie et de la constante de couplage quadripolaire, dans le cas d'un spectre dominé par l'interaction quadripolaire (Bray *et al.* 1988).

e. Relaxation RMN et dynamique atomique

Ce sont les fluctuations temporelles des interactions qui, après suppression du champ radiofréquence H_1 , ramènent le système de spins à l'équilibre thermodynamique. Ce passage d'un état d'équilibre à l'autre est appelé relaxation. Or, la diffusion des ions est un processus qui crée d'importantes fluctuations des champs électriques et magnétiques. La mesure des

temps de relaxation en fonction de la température peut donc apporter des informations sur ces mouvements ioniques. On distingue deux types de processus responsables de la relaxation, c'est à dire permettant des transitions entre niveaux nucléaires autres que celles induites par H_1 . Ce sont les interactions spin-spin, caractérisées par un temps de relaxation T_2 et les interactions spin-réseau, caractérisées par un temps de relaxation T_1 . Dans le solide et en l'absence de mouvement atomique, la relaxation spin-spin est de plusieurs ordres de grandeur plus rapide que la relaxation spin-réseau. La première correspond à la répartition de l'énergie, par exemple celle fournie par le champ radiofréquence H_1 , entre les spins, c'est à dire à l'établissement d'une température de spin. Le système de spins est ramené à l'équilibre thermodynamique, les spins se répartissent selon une distribution de Boltzmann, caractérisée par une "température de spin" différente de la température du réseau, la température au sens habituel du terme. Cette relaxation est aussi appelée relaxation transversale car elle est liée aux variations des composantes des interactions dans le plan $x'Oy'$, qui ne modifient pas l'énergie totale du système de spins. La seconde correspond à l'égalisation de la température de spin et de la température de réseau, par des échanges d'énergie entre les spins et le réseau. Elle correspond à un retour à l'équilibre thermodynamique du système spin plus réseau. Les spins sont alors répartis selon une distribution de Boltzmann, caractérisée par une température égale à la température du réseau. Cette relaxation est aussi appelée relaxation longitudinale, car elle est liée aux variations des composantes des interactions sur l'axe Oz , qui impliquent une variation de l'énergie totale du système de spins. Ces processus sont schématisés à la figure I-11. L'interprétation des temps de relaxation spin-spin et spin-réseau que nous venons de présenter dans cette introduction établit un parallèle clair entre T_1 et T_2 . C'est celle qui est développée par Bray (Bray *et al.* 1988), elle n'est pas partagée par tous les auteurs qui s'intéressent à ces problèmes. Nous renvoyons le lecteur au livre de Slichter pour plus de détails (Slichter, 1992).

Après cette introduction aux temps de relaxation du point de vue de la statistique quantique, il est utile de revenir à une approche classique, qui permet de visualiser les spins dans le repère tournant $Ox'y'z'$. Immédiatement après le pulse de 90° , les spins sont alignés sur l'axe Oy' . L'aimantation sur Oy' est alors à son maximum, elle commence ensuite à décroître, sous l'effet d'un déphasage des spins dans le plan $Ox'y'$, dû aux mécanismes homogènes et inhomogènes que nous discutons un peu plus loin. Si la décroissance de la FID est exponentielle, le spectre, sa transformée de Fourier, est lorentzien. La constante de temps de cette évolution est appelée T_2^* , temps de relaxation spin-spin apparent. Même si la

décroissance de la FID n'est pas exponentielle, T_2^* est définie comme le temps au bout duquel la FID a été divisée par e par rapport à sa valeur initiale. Pour des spectres de forme simple, $1/T_2^*$ est proportionnel à la demi-largeur à mi-hauteur du spectre RMN, strictement égale si le spectre est lorentzien. T_2^* est appelé temps de relaxation spin-spin apparent parce que des mécanismes inhomogènes comme homogènes participent à la décroissance de l'aimantation et donc à la largeur de raie. Les mécanismes d'élargissement inhomogènes, qui déterminent la forme de raie, sont dus aux différences d'environnement et d'orientation des spins, ainsi qu'aux inhomogénéités de champ magnétique. Les mécanismes homogènes, qui conduisent à l'élargissement gaussien de la raie, ne comportent que les interactions dipolaires spin-spin. Pour accéder au temps de relaxation spin-spin T_2 , il faut ne prendre en compte que les mécanismes homogènes. Or, une séquence d'écho 90° - τ - 180° rephase uniquement les inhomogénéités. Les signaux d'écho successifs mesurés dans une séquence 90° - τ - 180° - 2τ - 180° - 3τ ... décroissent ainsi en fonction de τ avec une constante de temps ne représentant que les mécanismes homogènes, donc égale à T_2 . Cette séquence est connue sous le nom de séquence de Carr-Purcell.

Nous avons vu que la fonction de forme utilisée pour simuler les interactions dipolaires est en l'absence de mouvement une gaussienne. Cela s'explique par le fait que les orientations aléatoires des dipôles produisent une distribution gaussienne des champs locaux, donc des fréquences de transition. Toutefois, lorsque des ions sautent entre deux sites, ils subissent un champ local fluctuant dans le temps. Pour des mouvements rapides, seule sa valeur moyenne prise sur un temps long par rapport à la période du mouvement est observée. Cette valeur moyenne peut être très inférieure à la valeur instantanée. La largeur à mi-hauteur étant liée à la distribution de champs locaux, elle diminue en cas de mouvements suffisamment rapides, ou de façon équivalente, le temps de relaxation spin-spin apparent augmente : c'est le rétrécissement par le mouvement, le "motional narrowing". L'effet sur le temps de relaxation spin-spin est par essence identique : les interactions dipolaires ressenties par les ions en mouvement rapide étant moins fortes, T_2 augmente tout comme T_2^* . Parallèlement, la forme de raie évolue de gaussienne à lorentzienne. Les temps de relaxation spin-spin et spin-spin apparent étant de la sorte affectés par le mouvement, il est *a priori* possible d'extraire de leur étude des informations sur celui-ci. Le lien entre cette représentation de T_2 et celle que nous avons abordée au début de ce paragraphe, basée sur des échanges d'énergie entre spins, est difficile, mais les deux doivent être considérées.

Les échanges d'énergie entre les spins et le réseau permettent à l'aimantation de revenir sur l'axe Oz. Ces processus, caractérisés par un temps de relaxation T_1 , commencent dès le pulse de 90° , en même temps que les relaxations spin-spin, mais sont dans les solides beaucoup plus lents. Ils sont mesurés au moyen d'une séquence 180° - τ - 90° , répétée pour diverses valeurs de τ . Le second pulse ramène la composante selon Oz de l'aimantation sur Oy' pour permettre sa mesure. Elle varie en fonction de τ suivant une loi exponentielle, dont la constante temporelle est T_1 . Les mouvements atomiques facilitent d'autant plus ces processus qu'ils se produisent à des fréquences proches de la fréquence de Larmor, et il est en théorie possible de les caractériser en étudiant le temps de relaxation spin-réseau.

Nous allons maintenant présenter les relations entre mouvement et relaxation d'un point de vue plus mathématique, en partant de l'Hamiltonien du système de spins, pour arriver à la grandeur caractérisant le mouvement, sa densité spectrale. D'une façon générale, l'Hamiltonien dépendant du temps peut s'écrire :

$$H = \sum_{ij,\alpha} F_{ij}^\alpha \cdot A_{ij}^\alpha ,$$

où les F_{ij}^α sont des fonctions aléatoires, inconnues *a priori*, représentant les positions relatives des atomes i et j et les A_{ij}^α les opérateurs de spin représentant les interactions responsables de la relaxation. On définit les fonctions de corrélation des F_{ij}^α :

$$\phi(t) = \langle F_{ij}^\alpha(0) \cdot F_{ij}^\alpha(t) \rangle = \int F_{ij}^\alpha(t') \cdot F_{ij}^\alpha(t'+t) \cdot dt'.$$

Ces fonctions représentent les corrélations entre les positions relatives des atomes i et j au temps $t = 0$ et à un temps ultérieur. Ce sont des fonctions décroissantes du temps, qui tendent vers zéro lorsque le temps tend vers l'infini : les corrélations s'atténuent et finissent par disparaître. La transformée de Fourier de la fonction de corrélation est appelée densité spectrale du mouvement, notée $J(\omega)$, représentée à la figure I-16. Ce sont les fluctuations des F_{ij}^α qui permettent les transitions, qui sont caractérisées par leur fréquence (globalement 0, ω_0 ou $2\omega_0$ comme nous allons le voir), et par l'écart Δm entre les niveaux de départ et d'arrivée, et dont la probabilité est proportionnelle à la densité du mouvement à cette fréquence. Selon l'interaction considérée, différents opérateurs de spin et différentes fréquences de transition parmi 0, ω_0 ou $2\omega_0$ sont à prendre en compte pour calculer les temps de relaxation en fonction de la densité spectrale du mouvement. On montre que, dans les verres et les poudres, sous certaines hypothèses dont nous reparlerons dans la suite, on a (Slichter 1992) :

$$\frac{1}{T_1} = C [J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)] ,$$

$$\frac{1}{T_2} = C [6J(0) + 10J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)] .$$

où C dépend de l'interaction responsable de la relaxation.

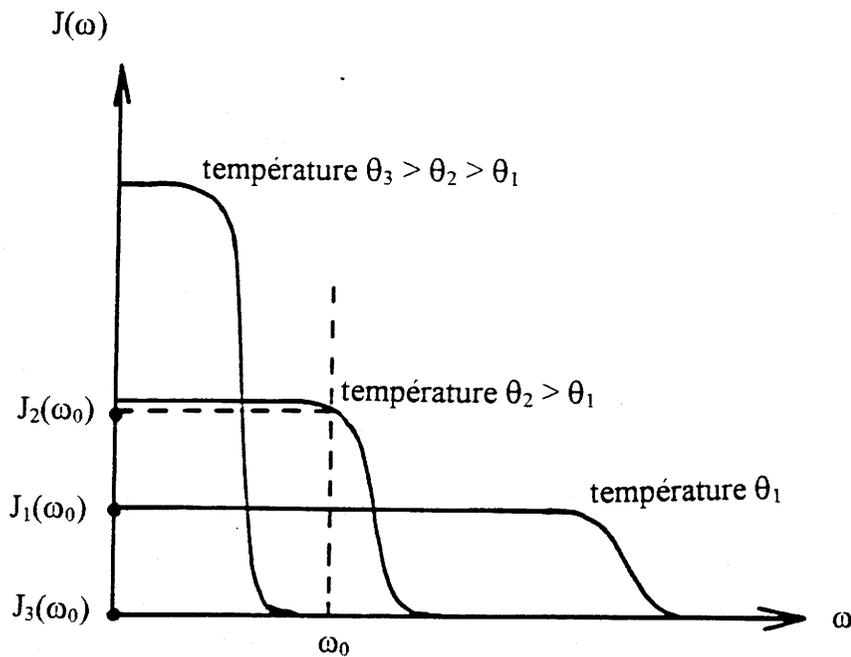


Figure I-16 : Densité spectrale du mouvement pour un matériau donné, représentée à différentes températures.

La surface délimitée par la courbe $J(\omega)$ est constante, elle correspond à l'énergie totale disponible dans les mouvements.

Lorsque la température augmente, $J(\omega_0)$ passe par un maximum, comme $J(2\omega_0)$. En revanche, $J(0)$ croît constamment. Ces évolutions sont équivalentes à celles de T_1 et T_2 .

Ces relations permettent de comprendre les évolutions de T_1 et de T_2 en fonction de la température et en fonction du matériau. Comme T_1 ne dépend que de $J(\omega_0)$ et de $J(2\omega_0)$, deux termes qui passent par un maximum lorsque la température varie, comme le montre la figure I-16, $1/T_1$ passe aussi par un maximum. Les transitions de spin mises en jeu dans ce processus sont caractérisées par $\Delta m = 1$ ou $\Delta m = 2$, elles correspondent donc à des fréquences ω_0 et $2\omega_0$. A la température correspondant au maximum, la fréquence du mouvement est idéalement adaptée à celles des transitions des spins (la fréquence de Larmor) et la relaxation est la plus rapide. La situation est plus compliquée pour T_2 , qui dépend en outre de $J(0)$. Ce

terme correspond à un mécanisme appelé “flip-flop”, qui correspond à une transition globale $\Delta m = 0$, à travers lequel les échanges d'énergie se réalisent entre les spins. Or $J(0)$ croît continûment avec la température, si bien que $1/T_2$ diminue si la température augmente ; nous retrouvons là le rétrécissement par le mouvement, même si la relation avec l'approche précédente n'est pas évidente.

Il est clair que le temps de relaxation spin-réseau sera plus petit pour un bon conducteur ionique, les mouvements ioniques à la fréquence de Larmor étant plus nombreux. En revanche, comme les mécanismes inhomogènes interviennent dans le temps de relaxation spin-spin apparent, les largeurs de raies des bons conducteurs ioniques ne sont pas très différentes de celles des matériaux dans lesquels il n'y a pas de mouvements ioniques. De plus, le rétrécissement par le mouvement (ou le terme $J(0)$) complique la situation. Ainsi, à une température donnée, un mauvais conducteur ionique peut être dans la zone de la raie rigide alors qu'un bon conducteur ionique est dans la zone de rétrécissement extrême. Le temps de relaxation spin-spin apparent du premier sera donc plus petit que celui du second. Les relations entre mouvement et relaxation des spins nucléaires sont donc complexes.

f. Appareillage

Nous avons utilisé un spectromètre Bruker MSL 200 de haute puissance, à transformée de Fourier, associé à un aimant supraconducteur stabilisé à 4,692 T. Les fréquences de travail correspondantes sont de 77,7 MHz pour le lithium 7, de 64,2 MHz pour le bore 11. 20 à 400 spectres ont été accumulés pour l'obtention d'un rapport signal sur bruit satisfaisant.

Les échantillons étaient contenus dans des tubes de silice scellés sous vide. Leur température peut varier de 100 à 400 K. Elle est obtenue au moyen d'un flux d'argon gazeux, qui s'écoule autour du tube de silice après avoir été réchauffé par une résistance. La température de l'échantillon ainsi obtenue est stable à $\pm 0,5$ K pendant l'acquisition.

Certains spectres ont été analysés par simulation, au moyen des programmes LINESIM et WINNMR (logiciels Bruker). Les spectres que nous présentons ont leur abscisse graduée en Hertz, par rapport à une référence. Cette référence est dans le cas du lithium une solution de LiCl, et nous avons choisi dans le cas du bore un gel $B(OC_4H_7)_3$.

STRUCTURE

CHAPITRE DEUX

B₂S₃ VITREUX ET LES MODELES DE B₂S₃ CRISTALLISE

II-1. INTRODUCTION

Les premières investigations portant sur le système bore-soufre furent l'œuvre de Berzelius et Wöhler au début du dix-neuvième siècle (Berzelius 1824, Sainte-Clair Deville *et al.* 1858). Sabatier, Moissan et Hoffman poursuivirent ces travaux et synthétisèrent vers les années mille neuf cents, diverses phases dont B_2S_3 (Sabatier 1891, Moissan 1892, Hoffman 1911). Pendant près de soixante ans, ces recherches ne se développèrent guère, à cause de l'extrême hygroscopicité des sulfures de bore, qui s'hydrolysent immédiatement en présence de traces d'eau. La mauvaise qualité du bore amorphe utilisé comme produit de départ fut un obstacle supplémentaire. De plus, B_2S_3 , comme son homologue oxyde B_2O_3 , s'obtient beaucoup plus facilement sous forme vitreuse que sous forme cristallisée. Sa caractérisation en est rendue plus difficile.

Ainsi, il faut attendre 1960 pour voir un progrès important, avec la synthèse et la publication du diagramme de diffraction de rayons X de B_2S_3 par Hagemuller et Chopin (Hagemuller *et al.* 1962,1963). Une première structure sera proposée en 1970 par Gilles (Chen *et al.* 1970), une seconde en 1975 par Krebs (Krebs 1975). Outre B_2S_3 , de très nombreux sulfures de bore solides sont mentionnés dans la littérature : $B_{12}S$, B_4S , BS , BS_2 , B_8S_{16} et B_2S_5 (Krebs 1983). Certaines de ces phases n'existent probablement pas, seules BS_2 et B_8S_{16} sont avérées par la détermination précise de leur structure cristalline.

Dans cette partie, nous allons déterminer sur quelle structure de $c\text{-}B_2S_3$, parmi les deux proposées, nous pouvons tenter de nous appuyer, puis examiner des résultats de spectroscopie de photoélectrons X obtenus antérieurement sur la phase vitreuse, et enfin proposer des expériences complémentaires.

II-2. LES DEUX MODELES DE $c\text{-B}_2\text{S}_3$

a. Le modèle de Gilles

Au cours de recherches sur les propriétés thermodynamiques des thioborates d'éléments lourds, un groupe de l'Université du Kansas a préparé en 1969 $c\text{-B}_2\text{S}_3$ et déterminé sa structure. Gilles a obtenu ce matériau en chauffant à 700 °C un mélange de bore et de sulfure de fer, dans un tube de graphite, sous courant d'hélium. Dans la zone froide du tube de graphite, il a recueilli des monocristaux blancs, de densité 1,71. Une étude sur film a permis de proposer une maille, sur la base de laquelle toutes les raies du spectre de diffraction de rayons X sont indexées (Chen *et al.* 1970). La structure a été résolue par les méthodes directes (Chen 1969). Le tableau II-1 regroupe les paramètres cristallographiques, ils seront indicés I dans la suite.

$c\text{-B}_2\text{S}_3$ selon Gilles	monoclinique, C2/m
$a_I = 4,048(4) \text{ \AA}$ $b_I = 37,09(4) \text{ \AA}$ $c_I = 10,73(1) \text{ \AA}$ $\beta_I = 90(2)^\circ$	$d_{\text{exp}} = 1,71(5)$ $d_{\text{th}} = 1,701$ $Z = 14$
Méthodes directes	R : non déterminé

Tableau II-1 : Paramètres cristallographiques pour $c\text{-B}_2\text{S}_3$ selon Gilles (Chen *et al.* 1970).

Les paramètres de mailles sont obtenus sur films, la structure est résolue par les méthodes directes, sans qu'un facteur de reliabilité ne soit proposé.

$c\text{-B}_2\text{S}_3$ selon Gilles, dont la maille élémentaire est représentée à la figure II-1, est constitué de chaînes en zig-zag, bâties à partir de cycles B_2S_2 . Ces cycles sont reliés entre eux par un atome de soufre ou bien sont liés à un triangle BS_3 . Les chaînes se développent

parallèlement les unes aux autres. Les principales caractéristiques de cette structure sont :

- son caractère monodimensionnel,
- le nombre très élevé de cycles B_2S_2 ,
- une liaison B-S-B à 180° ,
- deux atomes de soufre (S_9 et S'_9) séparés par une distance de $2,01 \text{ \AA}$,
- d'assez larges espaces inoccupés.

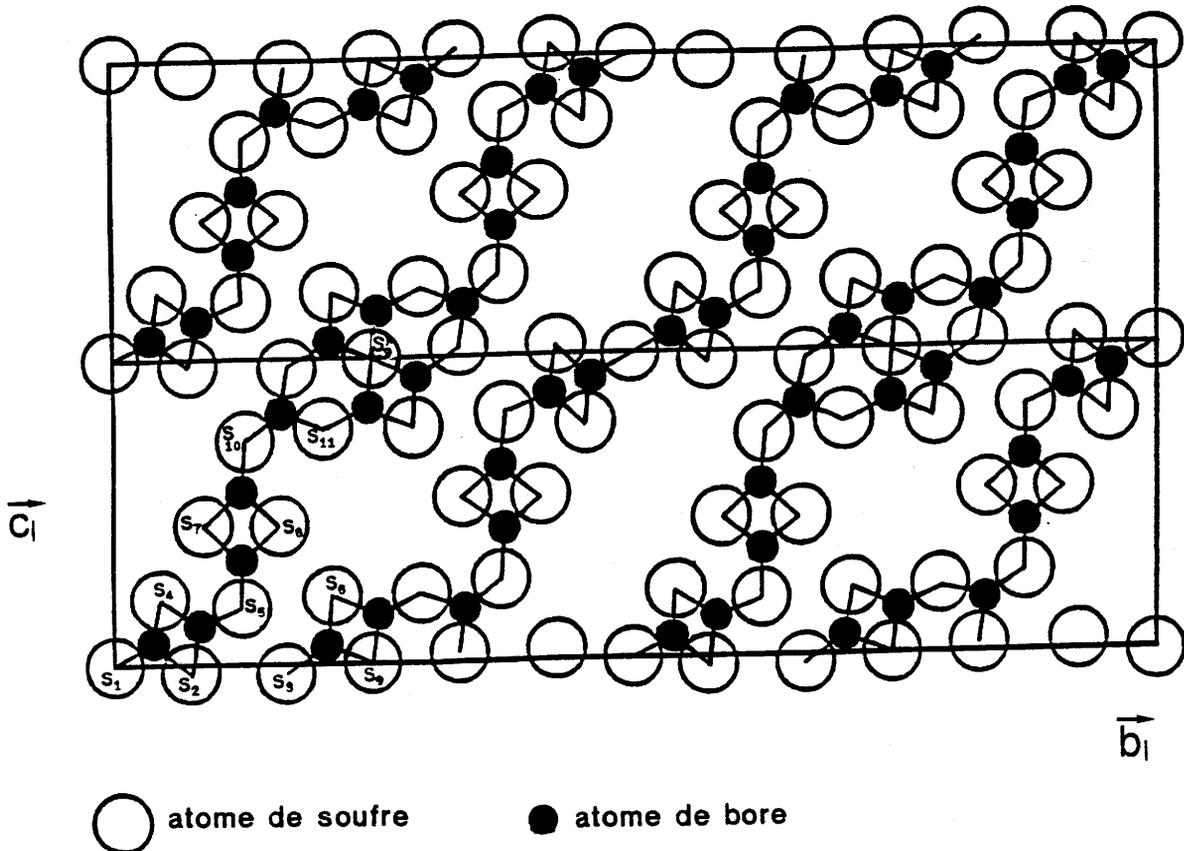


Figure II-1 : Deux mailles de $c\text{-B}_2\text{S}_3$ selon Gilles, dans le plan perpendiculaire à a_1 (Chen 1969). La structure est constituée de chaînes, elle comporte des cycles B_2S_2 . Les deux atomes de soufre distants de $2,01 \text{ \AA}$, S_9 et S'_9 , sont ici superposés.

b. Le modèle de Krebs

Le groupe de l'Université de Münster qui a proposé en 1975 une autre structure de $c\text{-B}_2\text{S}_3$ se consacre à des recherches sur la préparation et la caractérisation cristallographique de composés du soufre avec des éléments du groupe A de la classification périodique

(Krebs 1983). C'est en préparant un thioborate d'argent $\text{Ag}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$, dans un creuset de graphite introduit dans un tube de silice scellé sous vide, que Krebs a obtenu en outre $c\text{-B}_2\text{S}_3$. Des monocristaux aciculaires de ce matériau, de couleur blanche, de densité 1,96, se sont développés dans la zone froide du tube, soumis à un gradient de température de 800 °C à 600 °C pendant dix jours.

La structure a été déterminée par Krebs (Krebs 1975), puis ce résultat a été confirmé à partir de mesures réalisées sur un diffractomètre à quatre cercles à 293 K et 140 K, le facteur de reliabilité obtenu étant $R = 5,7\%$ (zum Hebel *et al.* 1988). Les paramètres cristallographiques sont rassemblés dans le tableau II-2, ils seront indicés II dans la suite. Contrairement à l'auteur précédent, Krebs a reconnu l'existence d'une micro-macle, le long du plan $(\bar{2}01)$. Différents modèles ont été utilisés pour affiner la structure, le rapport volumique des deux individus étant soit estimé à partir des intensités de certaines réflexions, soit considéré comme une variable de l'affinement (zum Hebel *et al.* 1988).

$c\text{-B}_2\text{S}_3$ selon Krebs	monoclinique, $P2_1/c$
$a_{\text{II}} = 4,039(1) \text{ \AA}$ $b_{\text{II}} = 10,722(2) \text{ \AA}$ $c_{\text{II}} = 18,620(4) \text{ \AA}$ $\beta_{\text{II}} = 96,23(3)^\circ$	$d_{\text{exp}} = 1,93(3)$ $d_{\text{th}} = 1,952$ $Z = 8$
Méthode de Patterson	$R = 5,7\%$

Tableau II-2 : Paramètres cristallographiques pour $c\text{-B}_2\text{S}_3$ selon Krebs (Krebs 1975, zum Hebel *et al.* 1988).

La structure est résolue en tenant compte d'une micro-macle le long du plan $(\bar{2}01)$.

$c\text{-B}_2\text{S}_3$ selon Krebs est une structure lamellaire, dont la cohésion est assurée par des liaisons de van der Waals. Une couche, représentée figure II-2, comprend des cycles B_3S_3 et

B_2S_2 , reliés par des atomes de soufre. Des chaînes en zig-zag de cycles B_3S_3 se développent le long de $[010]$, chaque cycle B_3S_3 étant relié à un cycle B_3S_3 d'une chaîne adjacente par un cycle B_2S_2 . La distance entre les couches varie de 3,66 Å à 293 K à 3,59 Å à 140 K (zum Hebel *et al.* 1988). L'empilement des atomes de soufre d'une couche sur l'autre est proche d'un empilement de type hexagonal compact. La coexistence de cycles thioboroxol B_3S_3 (ainsi nommés par analogie avec les cycles plans B_3O_3 de ν - B_2O_3 , appelés cycles boroxol (Krogh-Moe 1969)) et de cycles B_2S_2 est la principale caractéristique de cette structure, en plus de son caractère bidimensionnel. Notons que des cycles B_3S_3 existent dans $(BS_2H)_3$ et ses sels, alors que l'on rencontre des cycles B_2S_2 dans $(BS_2H)_2$ et $(BSN(C_2H_5)_2)_2$ (Krebs 1983), comme dans $TlBS_2$ et SrB_2S_4 (Püttmann *et al.* 1992).

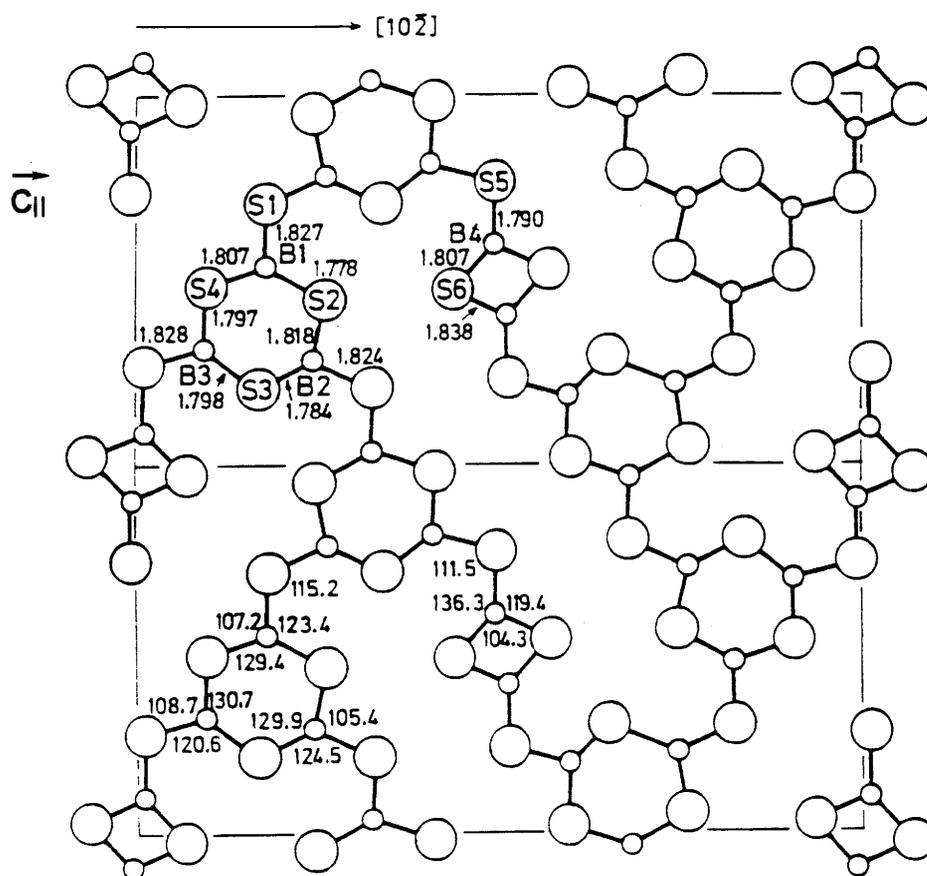


Figure II-2 : Représentation de c - B_2S_3 selon Krebs, dans le plan des couches à liaisons covalentes (Diercks *et al.* 1977).

La structure est bidimensionnelle, elle comporte des cycles B_2S_2 et des cycles thioboroxol B_3S_3 .

c. Comparaison

Si les deux structures sont construites sur des triangles BS_3 et sont chacune très différentes de $c\text{-B}_2\text{O}_3$, elles n'ont toutefois que peu en commun. On pourrait penser qu'il s'agit d'un cas de polymorphisme, fréquent pour les matériaux facilement vitrifiables, mais Krebs a mis en évidence une relation entre sa propre maille élémentaire et celle de Gilles : la maille de Gilles est celle que l'on obtient si l'on méconnaît l'existence de la micro-macle (Diercks *et al.* 1977). La figure II-3 illustre ce résultat.

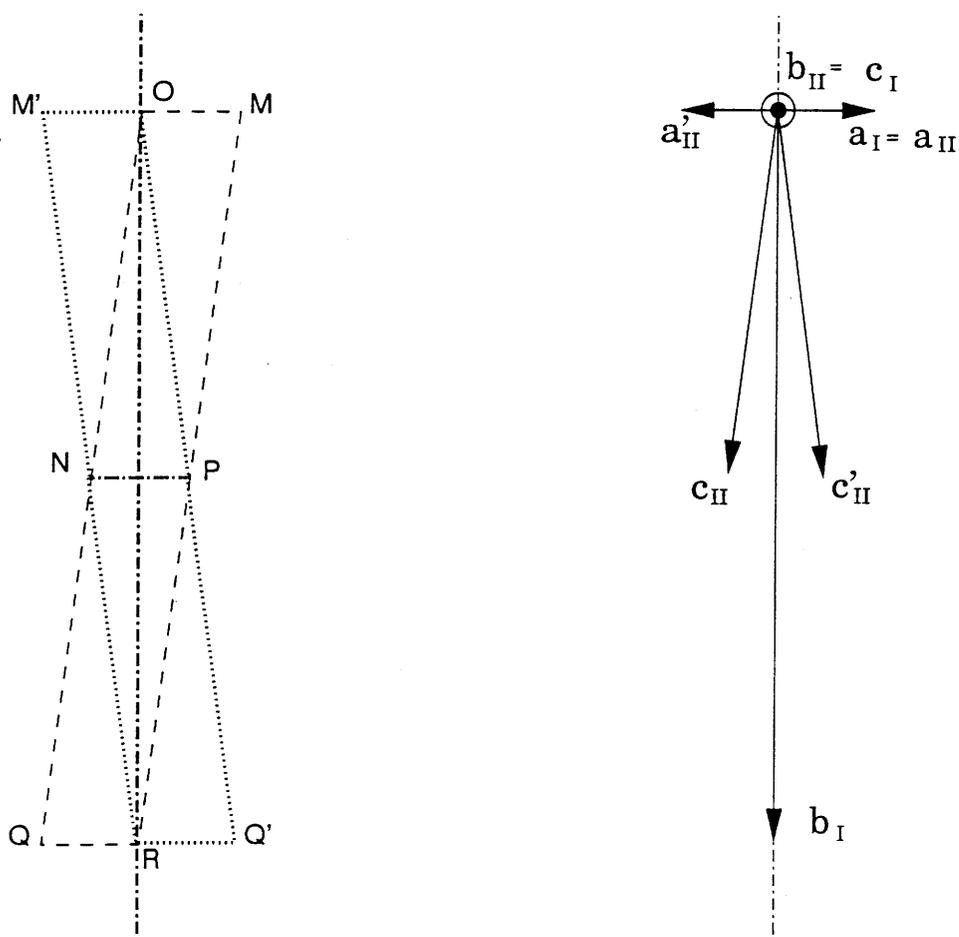


Figure II-3 : Comparaison des mailles de Krebs et de Gilles.

La méconnaissance de la micro-macle conduit à la maille de Gilles.

- Tracé du plan de macle
- - - - Individu 1 de Krebs : mailles OMPN et NPRQ, repère (a_{II}, b_{II}, c_{II})
- Individu 1' de Krebs : mailles OM'NP et PNRQ', repère (a_{II}, b_{II}, c_{II})
- Maille de Gilles ORQ'M, repère (a_I, b_I, c_I)

Deux doubles mailles de Krebs, images l'une de l'autre par le plan de macle, sont superposées. Un individu 1 est représenté par les mailles OMPN et NPRQ et le repère $(\mathbf{a}_{II}, \mathbf{b}_{II}, \mathbf{c}_{II})$; son image, l'individu 1', est représentée par les mailles OM'NP et PNRQ' et le repère $(\mathbf{a}'_{II}, \mathbf{b}'_{II}, \mathbf{c}'_{II})$. La méconnaissance de la macle conduit à choisir une maille centrée ORQ'M et un repère $(\mathbf{a}_I, \mathbf{b}_I, \mathbf{c}_I)$ orthogonal, c'est à dire la maille de Gilles. A ce stade, les éléments de symétrie identifiés par Gilles posent problème. Il aurait dû voir à la fois le miroir détecté par Krebs, perpendiculaire au plan de la figure, et le pseudo-miroir du plan de macle. Il en a en fait bien été ainsi : Gilles a vu deux miroirs «approximatifs», perpendiculaires à \mathbf{c}_{II} et à \mathbf{b}_{II} . Ne pouvant indexer son spectre de poudre que dans le système monoclinique, il a dû en choisir un «arbitrairement», le pseudo-miroir du plan de macle (Chen *et al.* 1970). Cette erreur sur la maille est sans conséquence sur l'indexation du diagramme de poudre, et c'est bien ce qui la rend si difficile à déceler. Pourtant, Gilles a détecté des pseudo-extinctions ; il explique qu'elles peuvent signaler l'existence d'une macle mais ne poursuit pas dans cette voie (Chen 1969).

Partant d'une mauvaise maille, la résolution structurale de Gilles ne peut être juste. Il a d'ailleurs eu beaucoup de mal à proposer des positions atomiques. La figure II-4 représente la carte de densité électronique qu'il a obtenue par les méthodes directes, et les positions des atomes de soufre et de bore qui en sont déduites. Seuls neuf atomes de soufre sont localisés directement. Les positions des autres atomes de soufre et des atomes de bore sont déduites à partir de considérations cristallographiques et du nombre de motifs par maille attendu. Une telle solution a conduit Gilles à ne pas proposer de facteur de fiabilité. Cependant, on remarque que les neuf atomes de soufre localisés forment un empilement compact. Or, dans la structure de Krebs, les atomes de soufre forment un tel empilement. Il est donc possible que les neuf pics de densité électronique calculés par Gilles représentent bien neuf atomes de soufre, mais le reste de la structure est néanmoins faux.

La solution de Gilles conduit à une étrangeté cristallographique : les deux atomes de soufre S_9 et S'_9 sont distants de 2,01 Å. Or les plus petites distances soufre-soufre sont de l'ordre de 2,5 Å dans les structures type CaS ou Li_2S , de 3,0 Å dans les feuillets de MoS_2 , de 3,5 Å dans les structures de type spinelle comme FeCr_2S_4 (Pascal 1966). Dans des structures comportant des atomes de bore et de soufre, comme $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{S}_5$ (Hardy 1968), Tl_3BS_3 (Krebs *et al.* 1988), $\text{Ag}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ (Krebs *et al.* 1984) ou $\text{Li}_5\text{B}_7\text{S}_{13}$ (Hiltmann *et al.* 1993), les distances

soufre-soufre vont de 2,93 Å à 3,20 Å. Une distance de 2,88 Å comme dans les cycles B_2S_2 de $c-B_2S_3$ selon Krebs est exceptionnellement courte. Dans le cas de paires disulfures, la distance soufre-soufre est comprise entre 2,0 Å et 2,1 Å, mais l'existence d'une paire disulfure est interdite dans $c-B_2S_3$. Il n'y a pas en effet de charge négative disponible pour former des paires S_2^{2-} . L'existence des atomes de soufre S_9 et S'_9 séparés par 2,01 Å est donc problématique. Il n'est finalement pas surprenant qu'une étude cristallographique douteuse conduite à des résultats cristallochimiques pour le moins originaux.

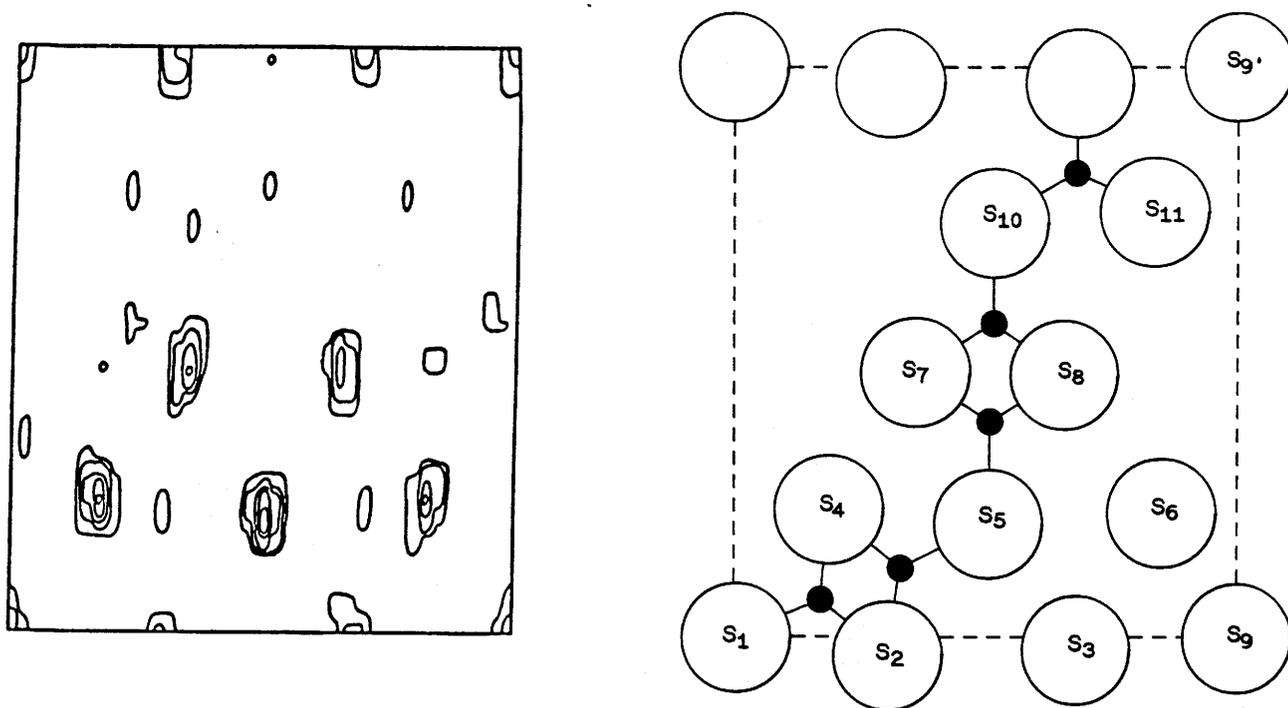


Figure II-4 : La carte de densités électroniques calculée par Gilles et les positions atomiques qui en sont déduites (Chen 1969).

Un quart de la maille est représenté. Les positions des atomes de soufre S_1 à S_9 ne posent pas de problème, mais celles des atomes de soufre S_{10} et S_{11} ne sont pas observées sur la carte de densité électronique. Elles sont déduites de considérations cristallochimiques.

Confronté à deux structures de $c-B_2S_3$, nous avons montré que l'une est fautive et qu'il ne s'agit pas de deux polymorphes de ce matériau. La relation entre les mailles, les difficultés de la résolution structurale de Gilles, les conclusions cristallochimiques que sa structure impose, le prouvent assez. Le seul point qui reste obscur est la différence des densités mesurées : 1,96 pour Krebs, 1,71 pour Gilles. Il nous semble toutefois que cet argument n'est

pas suffisant pour adopter le modèle de Gilles. Nous allons donc dans le paragraphe suivant réexaminer les résultats de spectroscopie de photoélectrons X de ν -B₂S₃, basés sur des entités structurales dérivées de celles existant dans la structure de Gilles (Estournès 1992).

II-3. SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X DE B₂S₃ VITREUX

La caractérisation de ν -B₂S₃ par spectroscopie de photoélectrons X (XPS), a été réalisée au Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, par M^{mes} G. Pfister-Guillouzo et D. Gonbeau et par L. Benoist. Le pic B_{1s} du bore et le doublet S_{2p_{3/2-1/2}} du soufre sont présentés à la figure II-5, le tableau II-3 regroupe les résultats de leur désomation. Le pic B_{1s} du bore comprend deux composantes : l'une à 192,7 eV provient des atomes de bore engagés dans des liaisons avec des atomes d'oxygène, l'autre à 191,1 eV des atomes de bore liés à des atomes de soufre. Ce pic n'apporte donc pas d'information, hormis la confirmation de la pollution par l'oxygène. En revanche, le doublet S_{2p_{3/2-1/2}} du soufre met en évidence deux types de soufre, c'est à lui que nous allons nous intéresser. Le spectre de la figure III-5 est désommé en deux doublets ; une désomation avec trois doublets a été envisagée auparavant (Gonbeau *et al.*, soumis à publication). Elle permet certes d'atteindre un accord légèrement meilleur avec le spectre expérimental, mais pas suffisamment selon nous pour être justifiée. Ce point illustre bien les difficultés que pose la désomation des spectres XPS, sur lesquelles nous reviendrons dans la partie III-2d.

Doublet	Energie (eV)	Pourcentage
2-2'	163,3-164,5	24 ± 10
1-1'	163,8-165,0	76 ± 10

Tableau II-3 : Les différents types d'atomes de soufre, obtenus par désomation du spectre de la figure II-5.

S'il nous semble clair que la structure de Gilles est fautive, il n'en demeure pas moins que des entités comparables à celles qu'il propose peuvent exister dans $\nu\text{-B}_2\text{S}_3$. Nous allons successivement examiner les avantages et les inconvénients d'interprétations basées sur des entités structurales issues des structures de Gilles et de Krebs, avant d'élargir le problème par une approche plus systématique.

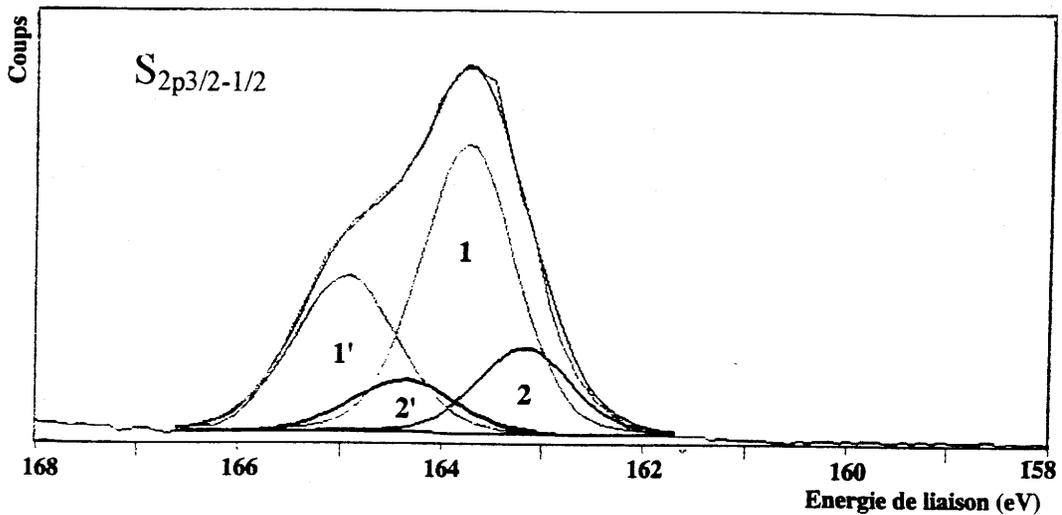
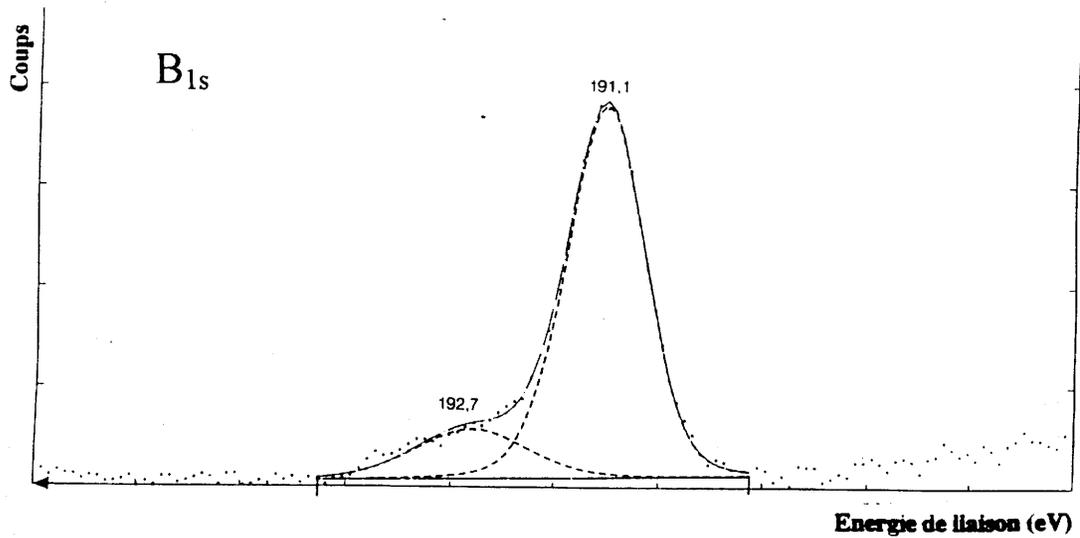


Figure II-5 : Spectres XPS de $\nu\text{-B}_2\text{S}_3$: pics B_{1s} et doublets $\text{S}_{2p_{3/2-1/2}}$.

Le spectre du bore a deux composantes : la plus faible représente la pollution par l'oxygène, l'autre les atomes de bore engagés dans des liaisons bore-soufre. Le spectre du soufre a été désommé en deux doublets, représentant deux environnements du soufre.

a. Interprétation par des entités similaires à celles proposées par Gilles

Le fait expérimental que $v\text{-B}_2\text{S}_3$ forme très facilement de longues fibres lors de sa trempe a présidé au choix d'entités structurales monodimensionnelles, similaires à celles de Gilles. L'égalité des densités de la phase de Gilles et de $v\text{-B}_2\text{S}_3$ n'est pas un argument en faveur de telles entités, car la densité d'une phase amorphe est généralement inférieure à celle de la phase cristallisée correspondante. Dans la structure de $v\text{-B}_2\text{S}_3$ proposée (Estournès 1992), une modification des chaînes de Gilles est apportée : une rotation autour de leur axe bore-bore des cycles B_2S_2 est permise. Ainsi, la distance $\text{S}_9\text{-S}'_9$ n'est plus 2,01 Å, mais varie de 2,15 Å à 2,35 Å. Par ailleurs, les chaînes restent ce qu'elles sont chez Gilles à une distribution des angles de liaison près, l'amorphicité étant essentiellement due au désordre entre les positions des chaînes. Les différents types d'atomes de soufre présents dans une telle structure sont :

- des atomes de soufre dans les cycles B_2S_2 hors embranchement ($\text{B-S-B} = 60^\circ$) : 38%,
- des atomes de soufre dans les cycles B_2S_2 embranchés sur un triangle BS_3 ($\text{B-S-B} = 60^\circ$) :
 - dont deux à une distance voisine de 2,25 Å : 9,5%,
 - et deux à une plus grande distance : 9,5%,
- des atomes de soufre liant deux cycles B_2S_2 ($\text{B-S-B} = 120^\circ$) : 19%
- des atomes de soufre liant un cycle B_2S_2 et un embranchement ($\text{B-S-B} = 120^\circ$) : 19%,
- des atomes de soufre liant deux cycles B_2S_2 ($\text{B-S-B} = 180^\circ$) : 5%.

L'interprétation retenue est que l'énergie de liaison des électrons de cœur est essentiellement affectée par l'angle de la liaison B-S-B. Des calculs ont montré en effet que l'énergie des électrons de cœur d'un atome de soufre engagé dans un cycle B_2S_2 , avec un angle de liaison de 60° , est supérieure à celle des électrons de cœur d'un atome de soufre reliant deux cycles B_2S_2 , avec un angle de liaison de 120° (Gonbeau *et al.*, soumis à publication). Ainsi, le doublet 1-1' (figure II-5) est attribué aux atomes de soufre engagés dans une liaison à 60° , le doublet 2-2' à ceux engagés dans une liaison à 120° . Comme le montre le tableau II-4, l'accord entre les pourcentages théoriques et expérimentaux n'est pas très bon ; il était meilleur dans une désomation faisant apparaître trois doublets. Il n'est pas ici tenu compte des atomes de soufre engagés dans une liaison à 180° , car ils sont très nettement minoritaires.

Cependant une telle structure de $v\text{-B}_2\text{S}_3$ pose les mêmes problèmes que la structure de $c\text{-B}_2\text{S}_3$ de Gilles. La liaison B-S-B à 180° est un cas d'espèce qui n'existe à notre connaissance

dans aucune phase cristallisée. Surtout, les deux atomes de soufre très proches S_9 et S'_9 restent problématiques. Dans la modification permise par la rotation des cycles B_2S_2 , ils se situent à une distance de 2,15 Å à 2,35 Å. Or une telle distance entre deux atomes de soufre n'existe pas à notre connaissance. Elle est intermédiaire entre la distance caractéristique des paires disulfures (2,0 Å à 2,1 Å), qui ne peuvent exister dans B_2S_3 , et les distances soufre-soufre que l'on rencontre dans les matériaux cités au paragraphe II-2c. En conséquence, il nous semble qu'il faille pour $v\text{-}B_2S_3$ renoncer à des entités structurales dérivées de celles de Gilles.

Doublet	Pourcentage expérimental	Interprétation basée sur Gilles		Interprétation basée sur Krebs	
		Angle B-S-B	Pourcentage théorique	Angle B-S-B	Pourcentage théorique
2-2'	24 ± 10	120°	40	60°	17
1-1'	76 ± 10	60°	60	120°	83

Tableau II-4: Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques pour les différents types d'atomes de soufre, dans des structures de $v\text{-}B_2S_3$ dérivées des structures de Gilles et de Krebs.

Les deux interprétations se différencient par l'attribution des deux types de soufre à l'un ou l'autre des deux pics.

b. Interprétation par des entités similaires à celles proposées par Krebs

Considérons une structure de $v\text{-}B_2S_3$ basée sur des cycles B_2S_2 et B_3S_3 comme $c\text{-}B_2S_3$. Le verre est alors constitué de chaînes de cycles B_3S_3 , qui sont liées les unes aux autres par des cycles B_2S_2 . La désorganisation à longue distance crée probablement des espaces libres, ce qui explique que la densité du verre soit inférieure à celle du cristal (1,71 contre 1,96), comme c'est habituellement le cas. Les types d'atomes de soufre présents dans la structure de Krebs sont :

- les atomes de soufre dans les cycles B_2S_2 (B-S-B = 60°) : 17 %,
- les atomes de soufre dans les cycles B_3S_3 (B-S-B = 120°) : 50 %,

- les atomes de soufre liant deux cycles B_2S_2 ($B-S-B = 120^\circ$) : 17 %,
- les atomes de soufre liant un cycle B_2S_2 et un cycle B_3S_3 ($B-S-B = 120^\circ$) : 17 %.

Il est clair qu'une telle structure de $v-B_2S_3$ n'est pas compatible avec les résultats XPS tels qu'ils ont été interprétés précédemment, en associant le pic de plus haute énergie avec l'angle de liaison le plus fermé. Elle ne comporte en effet que 17% d'atomes de soufre dont l'angle de la liaison B-S-B est de 60° , alors que le doublet qui les représenterait contient 76% de l'intensité totale. Toutefois, puisqu'il nous semble que la structure basée sur des entités similaires à celles de Gilles est irréaliste, nous envisageons une interprétation allant dans un sens opposé à l'interprétation précédente, en attribuant le doublet 1-1' aux atomes de soufre engagés dans une liaison à 120° et le doublet 2-2' à ceux engagés dans une liaison à 60° . Cette interprétation est contraire aux résultats des calculs, mais il faut noter que ces calculs ont été réalisés sur des fragments isolés, ne comportant pas de cycles B_3S_3 (Gonbeau *et al.*, soumis à publication). L'accord obtenu dans cette hypothèse entre les pourcentages théoriques et expérimentaux est bon, comme le montre le tableau III-4. Quoi qu'il en soit, une technique seule ne suffit pas pour établir la structure d'un verre, même s'il semble que la structure dérivée de celle de Krebs permet d'interpréter les résultats ci-dessus. Il reste cependant possible que le verre et le cristal soient de structures différentes, comme c'est le cas pour B_2O_3 . $c-B_2O_3$ est en effet bâti sur de simples triangles BO_3 , alors que des cycles boroxol existent dans $v-B_2O_3$ (Youngman *et al.* 1994).

c. Autres possibilités

Au-delà des comparaisons avec des phases cristallisées, les possibilités de structure sont vastes. Nous allons en examiner quelques-unes, en nous souvenant que le bore est tricoordonné comme le montre la RMN (Suh *et al.* 1991), en supposant que le soufre forme deux liaisons covalentes, et en excluant les liaisons homopolaires. Le soufre à trois liaisons covalentes n'a été observé qu'en la présence de bore tétravalent (Hardy *et al.* 1968, Krebs 1983, zum Hebel *et al.* 1993), de la même façon que l'on trouve du bore tétravalent et des oxygènes à trois liaisons covalentes dans $c-B_2O_3$ haute pression (Prewitt *et al.* 1968). Les possibilités de structure décrites ci-dessous sont en conséquence basées sur des triangles BS_3 avec des atomes de soufre pontants. $v-B_2S_3$ peut donc comporter :

- ni cycles B_3S_3 ni cycles B_2S_2 . Une telle structure est composée de simples triangles, comme $c-B_2O_3$ ou le modèle de $v-B_2O_3$ proposé par Elliott (Williams *et al.* 1982). Il

- paraît difficile dans ce modèle de trouver deux types d'atomes de soufre.
- des cycles B_2S_2 uniquement, reliés par des atomes de soufre. Dans cette hypothèse, la structure est monodimensionnelle, conformément aux observations macroscopiques. Elle comprend deux types d'atomes de soufre dans un rapport 67:33. Mais le cycle B_2S_2 , caractérisé par de très courtes liaisons bore-bore et soufre-soufre, est qualifié de contraint par Krebs (Krebs 1983). Si tel est le cas, cette structure est plutôt improbable. On peut envisager l'existence d'une structure contenant à la fois des cycles B_2S_2 et de simples triangles BS_3 . Le rapport des types d'atomes de soufre est alors ajustable, mais soit on perd le caractère monodimensionnel, soit on retrouve des entités du type de celles de Gilles.
 - des cycles B_3S_3 uniquement, reliés par des atomes de soufre. Une telle structure comprend deux types d'atomes de soufre dans un rapport 75:25. Mais on peut, comme dans l'hypothèse boroxol pour $v-B_2O_3$, envisager l'existence de cycles à six atomes et de simples triangles. Là encore, le rapport des deux types d'atomes de soufre est ajustable. Le rapport des deux types d'atomes d'oxygène dans $v-B_2O_3$ serait de 67:33 si tous les atomes de bore faisaient partie de cycles boroxol ; d'après la RMN de l'oxygène 17, il est de 55:45, ce qui correspond à 83% d'atomes de bore dans des cycles boroxol (Jellison *et al.* 1977).
 - des cycles B_3S_3 et B_2S_2 . Le rapport des nombres de cycles et donc des types de soufre peut être différent de ce qu'il est dans le cristal. Un équilibre doit se créer, entre une situation avec beaucoup de cycles B_3S_3 difficiles à connecter avec leurs trois liaisons, et une situation avec beaucoup de cycles B_2S_2 stressés. Cet équilibre n'est pas forcément équivalent dans le cristal et dans le verre.

La spectroscopie de photoélectrons X ne permet donc pas de déterminer univoquement la structure de $v-B_3S_3$, bien qu'elle apporte des informations intéressantes. D'ailleurs, aucune technique ne permet à elle seule d'arriver à ce résultat ; la connaissance de la structure d'un verre passe toujours par la confrontation de résultats issus de différentes techniques. C'est la raison pour laquelle le paragraphe suivant est consacré à d'autres techniques, qui pourraient apporter des informations complémentaires.

II-4. CONCLUSION

Pour trancher entre les différentes hypothèses évoquées ci-dessus, nous proposons d'une part la détermination de la fonction de distribution radiale de ν - B_2S_3 , d'autre part des expériences de RMN, dans l'esprit de ce qui a été réalisé pour ν - B_2O_3 .

Une expérience de diffusion des rayons X au LURE a été ajournée à cause d'une panne. Le synchrotron fournit un faisceau de longueur d'onde ajustable et très intense, ce qui permet une exposition de l'échantillon limitée à quelques heures. Par ailleurs, une expérience de diffusion de neutrons nécessiterait de préparer ν - B_2S_3 avec du bore 11 amorphe exclusivement et ce produit est très cher. Dans les deux cas, la fonction de distribution radiale indiquerait immédiatement si le verre comporte des cycles B_2S_2 . Ceux-ci sont en effet caractérisés par des distances transannulaires bore-bore et soufre-soufre très courtes (1,75 Å et 2,88 Å), très différentes des autres distances rencontrées dans ce système. Par contre l'existence de cycles B_3S_3 serait très difficile à prouver par ces techniques, car les distances caractéristiques de ce cycle se retrouvent dans d'autres entités, comme les simples triangles BS_3 .

La RMN du bore 11 a montré que celui-ci est tricoordonné, mais la RMN pourrait permettre d'aller beaucoup loin, en distinguant les éventuels différents types de bore. Deux possibilités ont été explorées pour ν - B_2O_3 , l'une basée sur la simulation des spectres en RMN statique, l'autre sur la RMN DAS (Dynamic Angle Spinning).

Dans ν - B_2O_3 , la simulation du spectre RMN de l'oxygène 17 a permis de mettre en évidence deux sites pour l'oxygène (Jellison *et al.* 1977). L'un est caractérisé par une faible distribution du paramètre d'asymétrie, il est attribué à l'oxygène dans les cycles boroxol, dont l'angle de liaison varie très peu autour de 120° . L'autre site admet au contraire une large distribution du paramètre d'asymétrie. L'oxygène reliant deux cycles boroxol, avec un angle de liaison pouvant varier plus fortement autour de 120° , produit cette distribution. Cette démarche est envisageable dans ν - B_2S_3 , tant pour la RMN du bore 11 que du soufre 33. En effet, les atomes de bore engagés dans des liaisons à 120° et à 60° , s'ils existent, sont plus différents entre eux que les deux types d'oxygène dans ν - B_2O_3 , et le moment quadripolaire du bore 11 est d'un ordre de grandeur supérieur à celui de l'oxygène 17. De plus la RMN du bore 10 permet de séparer la distribution du paramètre d'asymétrie de celle du moment quadripolaire (Jellison *et al.* 1977). On peut donc espérer détecter deux types de bore s'ils

existent. Nous n'avons pas entrepris ces simulations, car elles nécessitent des programmes informatiques complexes ; par ailleurs, la RMN du soufre 33 n'est pas ou peu connue.

Une technique particulière est la RMN DAS. Cette technique permet d'annuler à la fois les interactions dipolaires et quadripolaires, en utilisant les deux angles de rotations qui les annulent respectivement. Il ne reste donc que les interactions de déplacement chimique, qui devraient conduire à des pics à des positions différentes pour les deux types éventuels de bore. Cette technique, complexe et encore très peu répandue, se pratique sur des noyaux en très faible concentration, si bien qu'il faut enrichir le verre en bore 10 pour faire la RMN du bore 11. Dans $v\text{-B}_2\text{O}_3$, Zwanziger vient ainsi d'obtenir pour la première fois une preuve directe de l'existence des cycles boroxol (Youngman *et al.* 1994).

Le cas de $v\text{-B}_2\text{S}_3$, un verre relativement simple puisque comportant seulement deux éléments, illustre les difficultés d'étude de la structure des verres et montre bien qu'une technique seule ne saurait jamais être suffisante pour déterminer l'ordre à moyenne distance. La comparaison entre $v\text{-B}_2\text{S}_3$ et $c\text{-B}_2\text{S}_3$, ne nous a servi ici qu'à formuler ou réfuter des hypothèses structurales. Mais cette "technique", associée à l'XPS, aurait pu donner des informations bien plus précises si l'on avait disposé de $c\text{-B}_2\text{S}_3$ de structure connue. On aurait alors pu comparer les spectres XPS de $v\text{-B}_2\text{S}_3$ et de $c\text{-B}_2\text{S}_3$ et de leurs similarités et différences déduire avec plus de précision et d'assurance la structure du verre. La connaissance de la structure de la phase cristallisée ne donne donc la pleine mesure de son potentiel que si la signature expérimentale (ici les spectres XPS) de cette structure est connue. Là peuvent réellement commencer des comparaisons enrichissantes.

Nous allons dans la partie suivante utiliser de nouveau cette méthode, cette fois pour étudier l'environnement du lithium dans les verres binaires. La structure de la phase cristallisée n'est dans ce cas pas connue : il va donc falloir commencer par la déterminer.

CHAPITRE TROIS

L'ENVIRONNEMENT DU LITHIUM DANS LES DES VERRES BINAIRES

III-1. INTRODUCTION

Si l'on se demande quel aspect structural gouverne la conduction ionique des verres, la réponse la plus immédiate met en avant l'environnement de l'ion conducteur. Celui-ci peut être considéré sous deux points de vue. D'une part la nature des entités formant la matrice vitreuse est bien sûr déterminante. Ainsi, il a été possible pour certains systèmes vitreux de discuter l'évolution de l'énergie d'activation de la conduction en courant continu, en fonction de la nature de ces entités structurales (Ménétrier *et al.* 1991). Il est cependant clair que, d'autre part, l'arrangement de ces entités autour de l'ion conducteur est lui aussi très important, comme le montrent différents modèles récents (R.J. Elliott *et al.* 1994, S.R. Elliott 1994).

Devant la difficulté pour obtenir cette information dans les verres du système $B_2S_3-Li_2S$, nous avons résolu de voir ce qu'il en était dans les phases cristallines de ce système. Deux phases sont apparues lors de la cristallisation des verres, correspondant à des valeurs de x de 0,375 (la phase peut s'écrire $Li_6B_{10}S_{18}$) et de 0,75 (la phase peut s'écrire Li_3BS_3) (Estournès 1992). Nous reviendrons sur la première dans le paragraphe III-2. Nous verrons qu'elle ne peut être comparée qu'au verre de même composition, qui correspond à un point singulier du domaine vitreux, qui s'étend par ailleurs de $x = 0,5$ à $x = 0,75$. La structure de la seconde n'était pas connue et son diagramme de diffraction de rayons X n'a pas permis de mettre en évidence une isotypie avec une des phases du type M_3AX_3 , comme Tl_3BS_3 (Krebs *et al.* 1988), Li_3BO_3 (von Stewner 1970), Ag_3AsS_3 (Kihara *et al.* 1986)...

Ce chapitre est consacré, après quelques précisions et rappels sur les entités thioborées, à la détermination et la description de la structure de $c-Li_3BS_3$. Les conséquences sur l'environnement du lithium dans les verres sont enfin examinées, à la lumière de spectres de diffusion de neutrons obtenus antérieurement. Finalement, la spectroscopie infrarouge lointain permet de discuter le problème du nombre de sites pour le lithium.

III-2. LES ENTITES STRUCTURALES THIOBOREES

a. Résultats antérieurs

Beaucoup d'informations sur la structure des verres du système $B_2S_3-Li_2S$ ont déjà été acquises (Ménérier *et al* 1992a). La démarche a été la suivante : une technique a permis de proposer des entités structurales, celles-ci ont alors été confirmées ou infirmées par d'autres techniques. On n'a donc pratiquement jamais de preuve directe de l'existence d'une entité structurale dans un verre, mais plutôt un faisceau d'indices concordants.

Dans le cas des verres à base de bore, une technique de choix pour l'étude de la structure est la RMN du bore 11, qui permet d'évaluer les ratios de bore trivalent (noté B^{III}) et tétravalent (noté B^{IV}) (Yun *et al* 1981). Il a ainsi été montré au Laboratoire que le taux de bore tétravalent diminue presque linéairement de 35% à quasiment 0% dans les verres $(1-x)B_2S_3 \cdot xLi_2S$, lorsque le taux de modificateur augmente de 0,5 à 0,75 (Suh *et al* 1991). La figure III-1 montre que ce comportement est commun à divers autres systèmes.

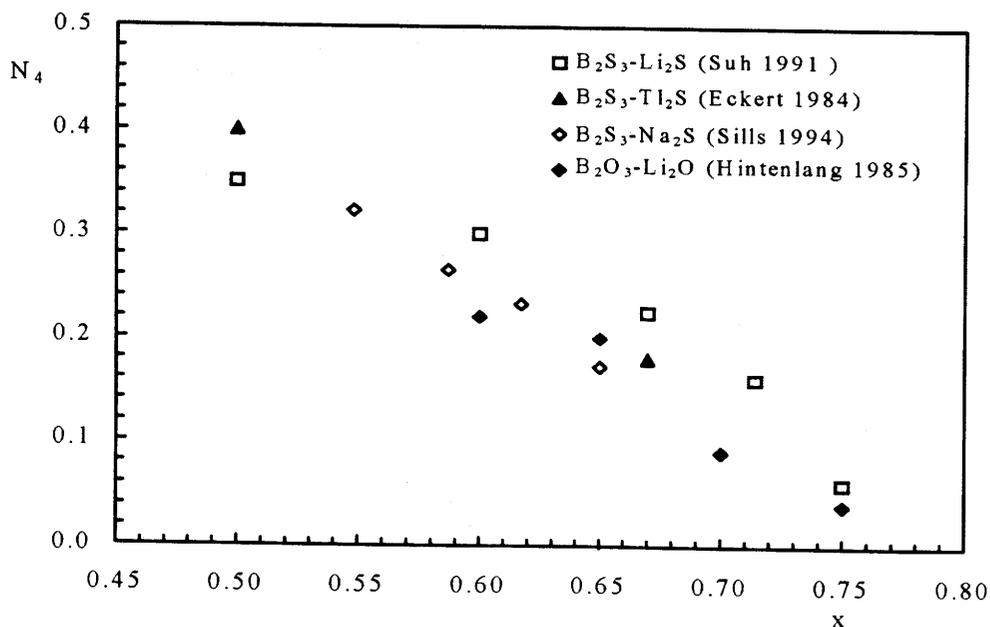


Figure III-1 : Taux d'atomes de bore tétravalent en fonction du taux de modificateur, pour divers systèmes vitreux.

Malgré les légères différences entre les évolutions observées dans ces systèmes, peut-être dues aux incertitudes expérimentales, la tendance générale est évidente.

A partir de ces résultats et en tenant compte de l'équilibre des charges, des entités structurales, représentées à la figure III-2, ont pu être proposées. Des expériences de diffusion Raman et de diffusion de neutrons les ont confirmées, et l'évolution de la conduction ionique en courant continu a été discutée sur ces bases (Ménétrier *et al.* 1992b, Ménétrier *et al.* 1991).

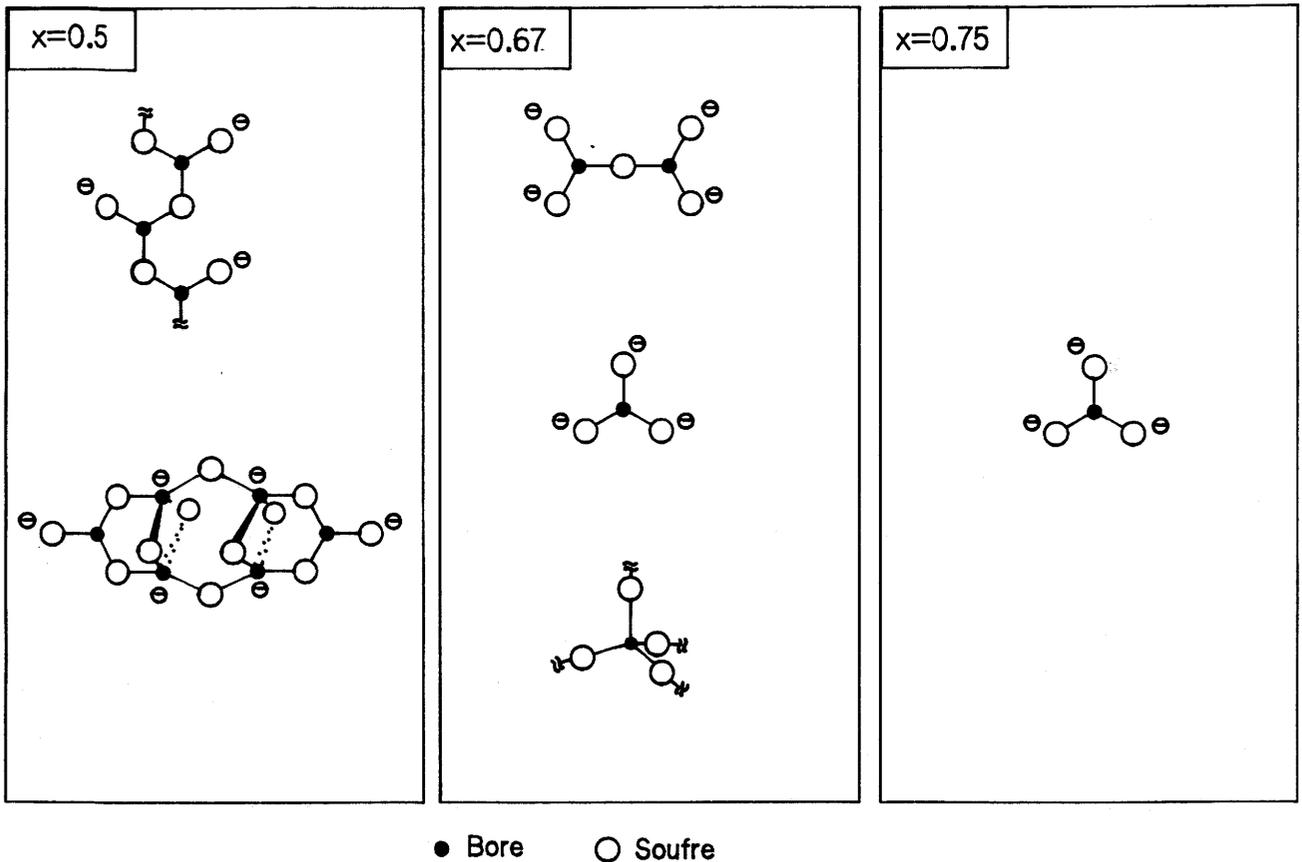


Figure III-2 : Les diverses entités structurales proposées pour les verres de composition $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$ (Ménétrier *et al.* 1992).

Lorsque le taux de modificateur augmente, les unités structurales se fragmentent et le taux d'atomes de soufre non pontants croît.

Cependant, la relation entre entités structurales et résultats expérimentaux n'est probablement pas bi-univoque, ce d'autant plus que les entités structurales sont étendues, c'est à dire d'autant plus que le taux de modificateur est faible. Ainsi, pour $x = 0,5$, la relativement faible teneur en modificateur va de paire avec l'existence d'atomes de soufre pontants en grand nombre, donc d'entités structurales très développées, comme celles qui sont représentées à la figure III-2. Toutefois, dans cette partie du domaine vitreux, on est moins assuré de l'unicité des solutions proposées que pour les verres les plus modifiés. En effet, pour $x = 0,75$, la RMN

indique que quasiment tous les atomes de bore sont tricoordonnés. Comme on a pour cette composition un lithium pour un soufre, l'équilibre des charges implique que les entités structurales sont des triangles BS_3^{3-} , avec trois soufres non pontants.

b. Quelques précisions sur la RMN du bore

Comme la RMN du bore est la technique fondamentale pour l'étude des verres à base de bore, nous avons jugé utile de tenter de clarifier les problèmes que cette technique pose et la façon dont ils sont résolus. Nous n'envisageons ici que l'utilisation de la RMN en vue d'explorer l'environnement chimique des atomes de bore, à partir de la forme de la raie. Nous verrons au chapitre VI que la RMN du bore permet également de suivre la dynamique des ions lithium.

A cause de son caractère d'acide de Lewis fort, le bore a la particularité d'admettre deux coordinations : il peut être en site triangulaire ou tétraédrique. Il semble que le bore tétravalent ne puisse être lié qu'à des soufres pontants, la charge étant alors délocalisée sur toute l'entité BS_4 . Le bore trivalent admet au contraire des liaisons avec des soufres pontants aussi bien que non pontants, ce sont alors ces derniers qui portent la charge. Les bores trivalents avec trois ou aucun soufres pontants sont dans un site de symétrie D_{3h} (ou $\bar{6}m2$) et sont notés B_s^{III} , alors que les autres en site moins symétrique sont notés B_a^{III} .

Le bore 11, isotope dont l'abondance naturelle est de 80%, est un noyau de spin 3/2. Il subit donc des interactions électriques quadripolaires en plus des interactions magnétiques. La figure III-3 montre que les interactions quadripolaires du second ordre permettent de distinguer les atomes de bore trivalents et tétravalents. En effet, alors que le spectre d'un matériau ne contenant que des atomes de bore tétravalents consiste en une raie simple (III-3b), la raie centrale du spectre d'un matériau ne contenant que des atomes de bore trivalents est éclatée (III-3c). Si le matériau comporte les deux types d'atomes de bore, le spectre est une somme pondérée des deux spectres précédents (III-3a). Les interactions quadripolaires permettent donc de distinguer les deux types de bore qui peuvent être présents dans un même matériau.

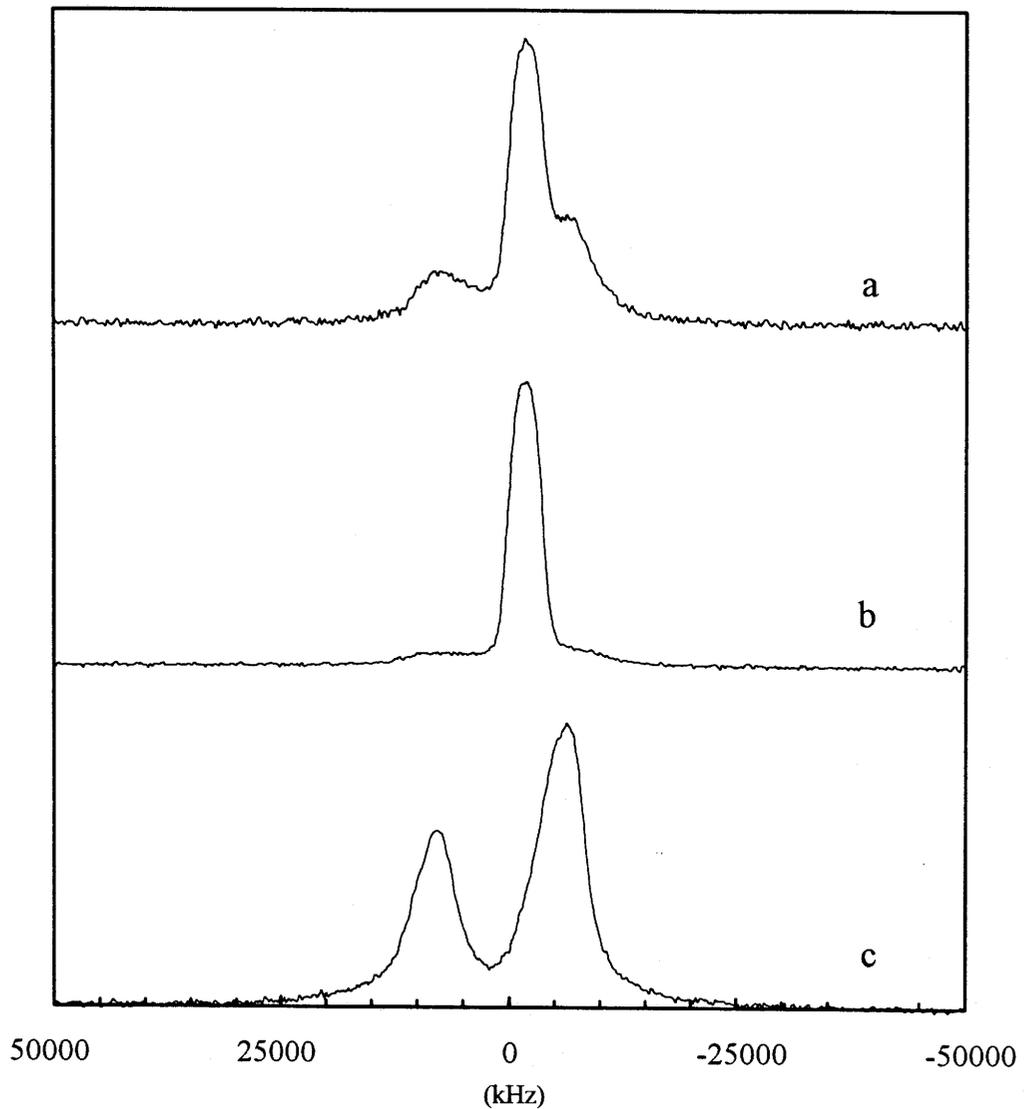


Figure III-3 : Spectres RMN de matériaux comportant des atomes de bore dans différents environnements.

- c : B_2S_3 , uniquement des atomes de bore en site triangulaire,
- b : $Li_6B_{10}S_{18}$, (presque) uniquement des atomes de bore en site tétraédrique,
- a : un mélange des deux matériaux ci-dessus, dans des proportions donnant un atome de bore en site triangulaire pour un atome de bore en site tétraédrique. La désomation du spectre permet de retrouver cette proportion.

La distinction entre les atomes de bore trivalents symétriques et asymétriques est impossible en RMN pulsée à fort champ. Bray avait pu la mener à bien pour les verres du système $B_2O_3-Li_2O$, mais en RMN à onde continue (Bray 1985). A faible champ, les effets des interactions quadripolaires sont en effet exaltés, alors que ceux des interactions de déplacement chimique sont amoindris : la distinction B^{III}/B^{IV} est facilitée et la distinction B_s^{III}/B_a^{III} est

possible. Aux champs très élevés permis par les aimants supraconducteurs, les raies associées à B^{III} , dominées par les interactions quadripolaires du second ordre, deviennent moins séparées, alors que celles qui sont associées à B^{IV} , dominées par les interactions de déplacement chimique, s'élargissent. Il est donc impossible de distinguer $B_s^{\text{III}}/B_a^{\text{III}}$ et difficile, voire impossible au-delà de 8 T, de distinguer $B^{\text{III}}/B^{\text{IV}}$.

La rotation à l'angle magique ne permet pas d'affiner les raies dominées par l'effet quadripolaire du second ordre, sauf à très fort champ. Ainsi à 11,7 T, Eckert et Kennedy ont obtenu un spectre avec rotation de l'échantillon à l'angle magique (Magic Angle Spinning, MAS), qui montre que l'interaction de déplacement chimique permet de distinguer parfaitement $B^{\text{III}}/B^{\text{IV}}$ et peut-être même $B_s^{\text{III}}/B_a^{\text{III}}$ (Eckert 1992). Les bandes de rotations qui recouvrent les raies principales seraient éliminées à des vitesses de rotation de 15 kHz selon ces auteurs. La RMN DAS, mentionnée au paragraphe II-4 est probablement une solution d'avenir pour ces problèmes.

Après ces considérations préliminaires, voyons comment on obtient un spectre RMN du bore 11. Le problème est complexe si l'on veut obtenir des spectres permettant la détermination des taux de bore trivalent et tétravalent. La figure III-3a montre comment on peut déterminer, à partir du spectre d'un échantillon contenant à la fois du bore trivalent et du bore tétravalent, le taux de chaque espèce de bore. Mais derrière cette apparente simplicité se cachent bien des problèmes, dont l'origine réside dans la largeur des satellites quadripolaires. Même en utilisant un pulse aussi bref que possible (2 μs dans notre cas), il n'est pas possible d'irradier une gamme de fréquence supérieure à 500 kHz environ. Or, les interactions quadripolaires sont si fortes que les satellites ne sont pas totalement situés à l'intérieur de la zone de fréquence irradiée. On démontre ce résultat en mesurant la durée de pulse nécessaire pour faire tourner l'aimantation de 90° . Pour un gel $B(\text{OC}_4\text{H}_9)$ dans lequel les interactions quadripolaires sont nulles, cette durée est de 5,75 μs . Elle est de 4,5 μs dans un composé ne comportant que des bores tétravalents ($\text{Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$), et de 3,2 μs dans un composé ne comportant que des atomes de bore trivalents (Li_3BS_3). La durée du pulse de 90° est d'autant plus courte que la proportion des transitions non irradiées est grande ; ce phénomène est appelé nutation. Dans ces conditions, on n'excite pas dans la même proportion les transitions pour le bore trivalent ou tétravalent, dans un matériau contenant les deux types d'atomes de bore. Le rapport gyromagnétique effectif n'est donc pas le rapport gyromagnétique théorique, on a en fait deux rapports gyromagnétiques apparents différents. La durée du pulse pour

amener l'aimantation sur l'axe Oy' n'étant pas la même pour les deux types de bore, il n'est pas possible d'utiliser une séquence d'écho pour étudier les noyaux de bore. On doit donc choisir une séquence simple.

Sur le bore tétravalent, on n'attend a priori aucun effet des interactions quadripolaires, la symétrie du site étant sphérique. Cependant, la liaison bore-soufre étant à caractère fortement covalent, un très faible écart à la symétrie sphérique suffit pour provoquer un gradient de champ électrique relativement fort. Les électrons de liaison sont en effet à la fois plus proches du noyau sondé que pour une liaison ionique, et ils sont localisés. Finalement, on obtient pour un bore tétravalent une raie centrale simple et des satellites quadripolaires extrêmement larges. La figure III-3b montre, pour $c\text{-Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$, que les satellites sont si étalés qu'ils ne sont pas visibles sur le spectre. L'écart à la symétrie sphérique est cependant assez faible pour que l'effet des interactions quadripolaires se limite à des perturbations du premier ordre, même à faible champ comme en RMN à onde continue. Par contre, la symétrie cylindrique du site du bore trivalent se traduit par une valeur maximale du paramètre d'asymétrie, si bien que la raie centrale est fortement affectée par les effets quadripolaires du second ordre. La figure III-3c représente la raie centrale du spectre de $v\text{-B}_2\text{S}_3$, qui ne comprend que des bores en site triangulaire, les satellites étant encore plus étalés et moins visibles que précédemment puisque l'interaction quadripolaire est plus intense. Les pics observés correspondent donc, aussi bien pour les atomes de bore tétravalents que pour les atomes de bore trivalents, uniquement aux raies centrales.

La figure III-4 représente l'aimantation sur l'axe Oy' en fonction de la durée de pulse pour chacun des deux noyaux. On observe que pour des très faibles durées de pulse, les proportions de transitions excitées sont pratiquement égales pour les deux noyaux. Pour une telle durée de pulse, le coefficient de proportionnalité entre l'aire du signal RMN obtenu et le nombre total de noyaux présent dans l'échantillon est identique pour les deux types de bore. La désomation du spectre, puis l'intégration de ces composantes, permet donc d'accéder aux taux d'atomes de bore de chaque type. Selon le critère de Massiot, ces conditions sont remplies, pour un spin $3/2$, si le pulse fait tourner l'aimantation d'un angle inférieur à $\pi/8$ rd (Taulelle *et al.* 1992). Or l'angle de rotation est relié à la durée du pulse :

$$\theta = \omega_1 \cdot \tau = \gamma \cdot H_1 \cdot \tau$$

Pour obtenir des valeurs de l'angle de rotation faibles, il faut donc diminuer la puissance du champ radiofréquence, la durée minimale du pulse étant fixée par l'électronique du spectromètre.

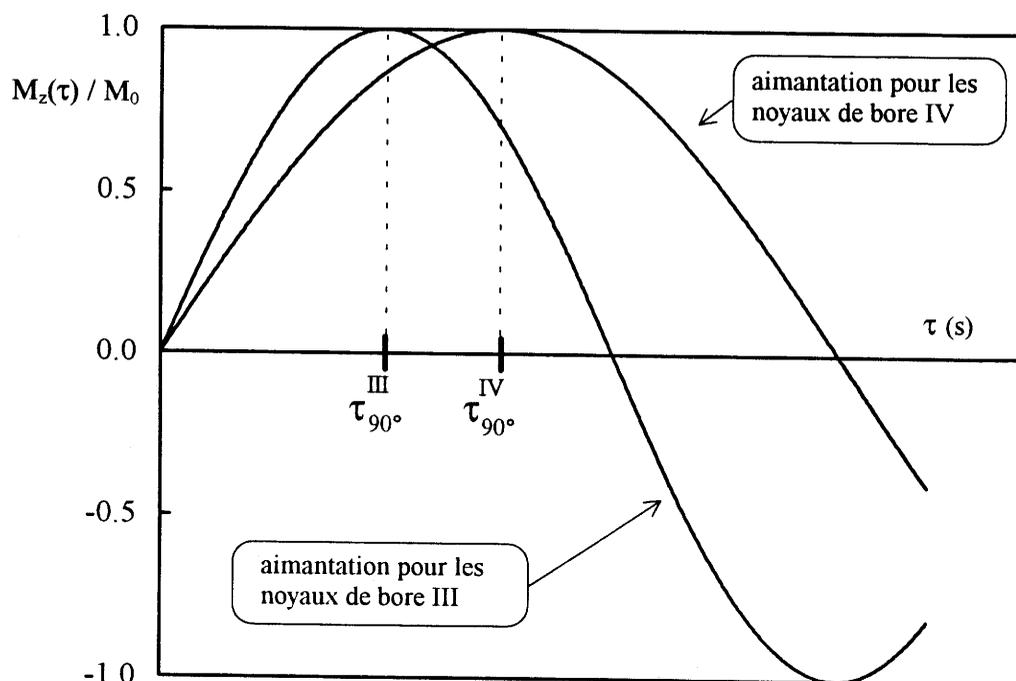


Figure III-4 : Variation en fonction de la durée de pulse de l'aimantation sur l'axe Oz des noyaux d'atomes de bore trivalents et tétravalents.

Les temps de pulse nécessaires pour faire tourner l'aimantation de 90° diffèrent pour les deux noyaux : c'est une conséquence de la nutation. On n'utilise donc pas les séquences d'écho, mais une séquence simple, (pulse court)-enregistrement.

Cependant l'utilisation d'une séquence simple ne résout pas tous les problèmes. En effet, une partie du signal est perdue pendant le temps mort entre le pulse et l'enregistrement. Eckert a noté que, pour une raie d'une largeur de 10 kHz et un temps mort de 10 μ s, 27% du signal est perdu (Eckert 1992). Comme le spectre relatif au bore tétravalent est plus étroit que celui relatif au bore trivalent, sa FID décroît moins vite, on en perd donc une moins grande proportion pendant le temps mort. Le nombre de bore en site tétravalent mesuré d'après les aires des signaux RMN est donc *a priori* surestimé. Il est par conséquent important de réaliser un étalonnage, qui peut se faire en comparant des résultats obtenus sur un spectromètre à fort champ à des résultats obtenus pour un même matériau en RMN à onde continue. Ainsi, Torgeson et Martin ont retrouvé par cette méthode les mêmes résultats que ceux obtenus par Bray en RMN à onde continue, pour des verres oxyde (Sills *et al.* 1994). Les résultats de RMN à onde continue sont considérés comme fiables, car il n'y a avec cette technique ni

problème de largeur d'irradiation, ni problème de temps mort. On ne détecte cependant pas davantage les satellites quadripolaires, à cause de leur trop grand étalement.

Une solution alternative pour l'étalonnage a été proposée au Laboratoire (Suh *et al.* 1991). Elle consiste à enregistrer les spectres de mélanges constitués d'un échantillon ne comportant que des bores trivalents (comme B_2O_3) et d'un autre ne comportant que des bores tétravalents (comme BPO_4), pour toute une gamme de proportions connues. Ces spectres servent d'étalon pour la détermination des taux de chaque type de bore d'un échantillon quelconque. La figure III-3a représente un exemple de cette démarche : la détermination expérimentale du taux d'atomes de bore tétravalents s'avère exacte dans les conditions d'expérimentation choisies. Finalement, quelle que soit la méthode utilisée, l'évolution du taux de bore tétravalent avec le taux de modificateur est sensiblement la même pour les différents systèmes vitreux, comme le montre la figure III-1 du paragraphe précédent.

c. Une phase particulière dans le système binaire : $Li_6B_{10}S_{18}$

Nous nous intéressons dans ce paragraphe à un point singulier du système binaire : le verre $0,625B_2S_3$ $0,375Li_2S$ (soit $v-Li_6B_{10}S_{18}$), et la phase cristallisée de même composition mise en évidence par Estournès (Estournès 1992). Par ailleurs, d'autres phases cristallisées viennent d'être découvertes par Krebs : $Li_5B_7S_{13}$ ($x = 5/12$) et $Li_9B_{19}S_{33}$ ($x = 9/28$) (Hiltmann *et al.* 1993), ainsi que $Li_{6+2n}(B_{10}S_{18})S_n$ ($n = 2$), correspondant à $x = 0,5$, qui va nous intéresser particulièrement (zum Hebel *et al.* 1990). Toutes ces phases sont bâties sur des entités $B_{10}S_{18}$, en forme de macrotétraèdres adamantanoïdes et reliées par les sommets. La première, $Li_5B_7S_{13}$, comporte en outre des tétraèdres B_4S_{10} plus petits, similaires à ceux qui existent dans $Pb_2B_2S_5$ (Hardy 1968). Tous les atomes de bore sont en coordinence quatre, les atomes de soufre forment deux ou trois liaisons covalentes avec les atomes de bore, et les atomes de lithium sont répartis dans des canaux formant un réseau tridimensionnel. Il y a de plus dans $Li_{6+2n}(B_{10}S_{18})S_n$ ($n = 2$) deux atomes de soufre localisés à l'intérieur des canaux, les atomes de lithium n'étant pas détectés par la diffraction des rayons X. Cependant, la RMN du lithium permet de distinguer six ions lithium "mobiles" de quatre autres qui semblent rester sur leur site (Grüne *et al.* 1993). Ces résultats expliquent la formulation choisie.

Considérant la phase $\text{Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$, que nous avons obtenue en cristallisant le verre correspondant mais qui n'est pas mentionnée explicitement par Krebs, il est probable qu'elle n'est pas très différente de $\text{Li}_{6+2n}(\text{B}_{10}\text{S}_{18})\text{S}_n$, $n = 2$: $\text{Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ peut s'écrire en effet $\text{Li}_{6+2n}(\text{B}_{10}\text{S}_{18})\text{S}_n$, $n = 0$, c'est à dire être similaire à la phase $n = 2$ sans les quatre atomes de lithium peu mobiles, ni les deux atomes de soufre situés dans les canaux. L'armature de la structure de $\text{Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ serait ainsi constituée, comme dans $\text{Li}_{6+2n}(\text{B}_{10}\text{S}_{18})\text{S}_n$, $n = 2$, de macrotétraèdres $\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ liés par les sommets, les ions lithium venant tous se placer dans les canaux. Cette hypothèse structurale est représentée à la figure III-5.

La vérification de cette hypothèse par diffraction des rayons X est difficile. Nous n'avons pas pu en effet obtenir de monocristal, ni de spectre de poudre de qualité suffisante pour une analyse par la méthode de Rietvelt. Nous avons cependant tenté une simulation de la diffraction des rayons X, au moyen du programme CERIOUS 3.1. (Molecular Simulation), en calculant le spectre de la phase $\text{Li}_{6+2n}(\text{B}_{10}\text{S}_{18})\text{S}_n$, $n = 0$. Cependant, la comparaison du spectre simulé avec le spectre expérimental et avec le spectre de la phase de Krebs $n = 2$ est très difficile, car toutes ces phases sont caractérisées par de très grandes mailles et des symétries spatiales très faibles. Nous n'avons donc pas pu conclure sur ces bases.

Nous avons alors voulu déterminer l'environnement du bore et du lithium au moyen de la RMN. La figure III-3b montre le spectre du bore 11 obtenu au moyen d'une séquence simple, pour $\text{Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ cristallisé, il est exactement identique pour la phase vitreuse. Le spectre consiste en une seule raie, il est caractéristique du bore en site tétraédrique. Par ailleurs, nous avons mesuré le temps de relaxation spin-réseau du lithium. Contrairement à ce que Krebs et Müller-Warmuth avaient observé pour $\text{Li}_{6+2n}(\text{B}_{10}\text{S}_{18})\text{S}_n$ ($n = 2$) (Grüne *et al.* 1993), nous avons observé une décroissance exponentielle de l'aimantation en fonction du temps. Ces résultats sont vrais aussi bien pour la phase cristallisée que pour la phase vitreuse. $\text{Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ ne comporte donc qu'un seul type de lithium, et la valeur de T_1 (quelques millisecondes) montre que tous ces ions sont "mobiles", la signification précise de ce terme étant discuté au paragraphe VI-2. Il est donc très probable que $\text{Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ est bien $\text{Li}_{6+2n}(\text{B}_{10}\text{S}_{18})\text{S}_n$, $n = 0$, d'autant plus que les phases $\text{Na}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ et $\text{Ag}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ comportent les mêmes macrotétraèdres que $\text{Li}_{6+2n}(\text{B}_{10}\text{S}_{18})\text{S}_n$, $n = 2$. Ces résultats laissent penser qu'il existe dans certaines conditions une solution solide $\text{Li}_{6+2n}(\text{B}_{10}\text{S}_{18})\text{S}_n$ entre $\text{Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ et Li_2S , pour des valeurs de n comprises entre 0 et 2, le lithium et le soufre provenant de Li_2S venant se placer dans les macrotétraèdres.

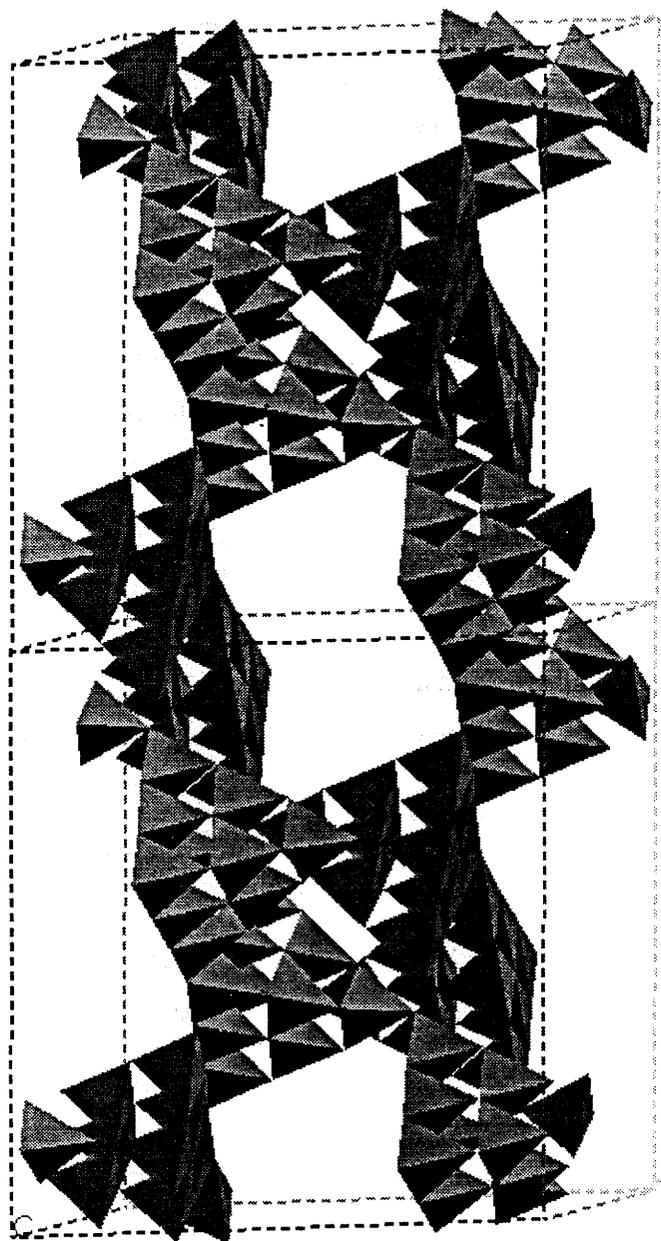


Figure III-5 : La structure $c\text{-Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$, dans l'hypothèse où cette phase est en fait $\text{Li}_{6+2n}(\text{B}_{10}\text{S}_{18})\text{S}_n$, $n = 0$.

On distingue les tétraèdres BS_4 , dans lesquels certains atomes de soufre sont tricoordonnés ainsi que que les macrotétraèdres $\text{B}_{10}\text{S}_{18}$.

Les résultats de RMN montrent finalement que les phases vitreuses et cristallisées $\text{Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ sont très comparables, avec des atomes de bore en site tétraédrique et des ions lithium mobiles. En revanche, la phase cristallisée $\text{Li}_{6+2n}(\text{B}_{10}\text{S}_{18})\text{S}_n$, $n = 2$, correspondant à

$x = 0,5$ est très différente de la phase vitreuse de même composition, qui se recristallise en Li_3BS_3 et $\text{Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$. En effet, le taux de bore en site tétravalent est de 100% dans la phase cristallisée, alors qu'il est d'environ 35% dans la phase vitreuse (Estournès 1992).

d. Les atomes de soufre non pontants en XPS

L'existence d'atomes de soufre non pontants dans les verres du système $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$ ne fait pas de doute, mais il n'en existe pas de preuve expérimentale directe. La spectroscopie de photoélectrons X est certainement une des techniques les plus à même de détecter les atomes de soufre pontants et non pontants, puisque les énergies de liaison des électrons de cœur de l'élément sondé dépendent de sa charge réelle, comme nous l'avons vu au paragraphe I-3b. L'XPS a d'ailleurs été appliquée avec succès à la détection des atomes d'oxygène pontants et non pontants, dans des silicates d'alcalin vitreux (Bruckner *et al.* 1978) aussi bien que dans d'autres verres à base d'oxydes (Smets *et al.* 1981). L'extension de cette technique aux verres à base de sulfures est difficile à cause de leur hygroscopicité. Cependant, certains verres à base de sulfures sont moins hygroscopiques ; ainsi, Almeida a pu détecter des atomes de soufre non pontants dans les verres de système $\text{GeS}_2\text{-Tl}_2\text{S}$ (Almeida *et al.* 1987), de même que Heo dans ceux du système $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Tl}_2\text{S}$ (Heo *et al.* 1988). Nous n'avons par contre trouvé aucune étude pour des sulfures alcalins et avons entrepris ce travail pour le système $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$, en collaboration avec M^{mcs} D. Gonbeau et G. Pfister-Guillouzo et avec L. Benoist, du Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. La figure III-6 représente le spectre XPS relatif au doublet $\text{S}_{2p_{3/2-1/2}}$ du soufre, pour 3 verres de la série de composition $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \ x\text{Li}_2\text{S}$.

Le verre $x = 0,75$ (correspondant à $v\text{-Li}_3\text{BS}_3$) ne comporte qu'un seul type d'atomes de soufre, le doublet correspondant est noté 6-6'. Or, la RMN du bore 11 montre que tous les atomes de bore sont tricoordonnés dans ce verre. Pour équilibrer les trois charges positives par unité formulaire Li_3BS_3 apportées par les ions lithium, il faut que les trois atomes de soufre soient non pontants ; il en va bien ainsi dans la phase cristallisée de même composition. En conséquence, nous attribuons le doublet 6-6' aux atomes de soufre non pontants.

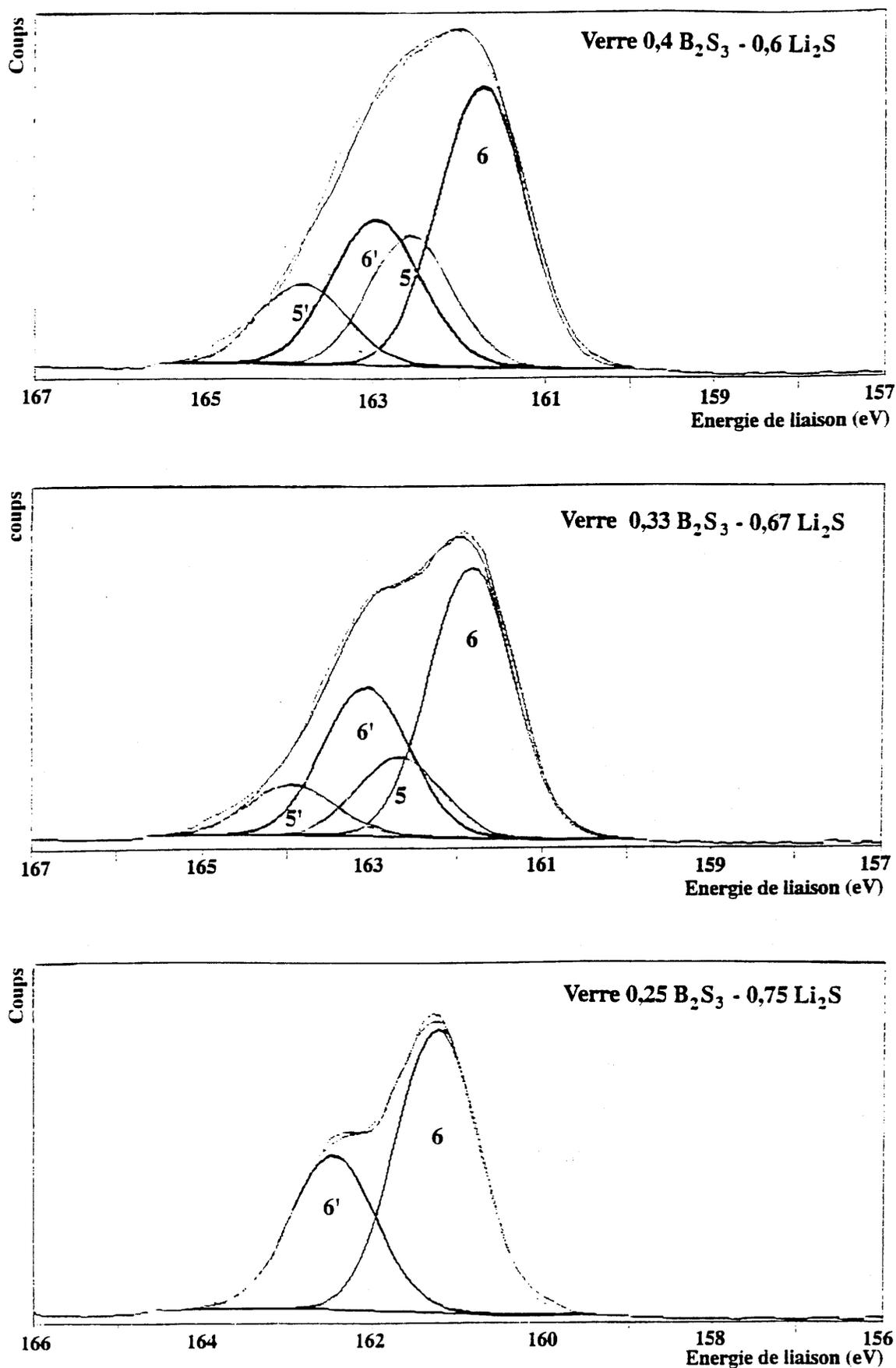


Figure III-6 : Spectres XPS du soufre $S_{2p_{3/2-1/2}}$ pour les verres de composition $(1-x)B_2S_3 \cdot xLi_2S$. L'apparition d'un second doublet pour les verres $x = 0,67$ et $x = 0,6$ traduit la présence d'atomes de soufre non pontants.

Pour les verres $x = 0,67$ et $x = 0,60$, la désomation du pic du soufre nécessite deux doublets : le premier est le même, en position, que celui qui a été obtenu pour le verre $x = 0,75$ (noté 6-6'), le second, d'intensité inférieure, décalé vers les hautes énergies, est noté 5-5'. Ces deux verres $x = 0,67$ et $x = 0,60$ comportent donc des atomes de soufre non pontants, majoritaires, ainsi qu'un autre type d'atomes de soufre. Une première approche est d'attribuer le doublet 5-5' aux atomes de soufre pontants, dont le taux doit bien diminuer si le taux de modificateur augmente.

L'écart d'énergie entre les deux doublets est de l'ordre de 1 eV. Cet écart est le même que celui qui a été observé dans les deux autres systèmes à base de sulfures étudiés (Almeida *et al.* 1987, Heo *et al.* 1988). Il est beaucoup plus faible que l'écart observé entre les doublets attribués aux atomes d'oxygène pontants et non pontants, 2,3 eV. Cela est dû pour Heo à la diminution de l'ionicité de la liaison avec le cation formateur dans les sulfures, par rapport aux oxydes.

D'autre part, la densité électronique autour des atomes de soufre non pontants est plus élevée que celle qui existe autour des atomes de soufre pontants. En conséquence, les photoélectrons éjectés d'un atome de soufre non pontants subissent une force répulsive plus intense. Leur énergie cinétique est donc plus importante, et l'énergie de liaison qui est déduite de cette mesure est plus faible. Le modèle à potentiel électrostatique prévoit bien que l'énergie de liaison croît avec le degré d'oxydation de l'élément considéré, pour un environnement atomique donné.

La connaissance du taux d'atomes de bore tétravalents permet de calculer le taux d'atomes de soufre non pontants. Il suffit d'écrire l'équilibre des charges positives apportées par les ions lithium et des charges négatives apportées soit par les atomes de bore tétravalents, soit par les atomes de soufre non pontants. La seule hypothèse de ce calcul est qu'il n'existe pas d'atomes de soufre non pontants reliés à des atomes de bore tétravalents. Il est par ailleurs établi pour des charges formelles, mais reste exact si la charge réelle apportée par les atomes de bore tétravalents est égale à celle qui est portée par les atomes de soufre non pontants. Le tableau III-1 regroupe les pourcentages d'atomes de soufre non pontants déduits de résultats de RMN, et mesurés directement en XPS. Il faut noter qu'une large erreur absolue sur le taux d'atomes de bore tétravalents se traduit par une bien plus faible erreur absolue sur le taux d'atomes de soufre non pontants qui en est déduit. Par exemple, nous avons obtenu en RMN, pour le verre $x = 0,60$, un taux d'atomes de bore tétravalents de 30%, qui correspond à un taux

d'atomes de soufre non pontants de 53%. Si nous considérons que le taux d'atomes de bore tétravalents est en fait compris entre 20% et 40% (soit une erreur relative de 33%), le taux d'atomes de soufre non pontants qui en est déduit est compris entre 58% et 49%, alors que le pourcentage mesuré en XPS est de 67%.

Verre	Pourcentage déduit de la RMN	Pourcentage mesuré en XPS
$x = 0,75$	100	100
$x = 0,67$	71 ± 5	76 ± 10
$x = 0,60$	53 ± 5	67 ± 10

Tableau III-1 : Les pourcentages d'atomes de soufre non pontants mesurés en XPS, dans l'hypothèse d'une désomation en deux doublets, pour des verres de composition $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$. Ces résultats sont comparés aux pourcentages d'atomes de soufre non pontants déduits des mesures de RMN.

Ainsi, il nous semble que l'écart entre les pourcentages d'atomes de soufre non pontants déterminés indirectement par RMN ou directement par XPS est trop important dans le cas de verre $x = 0,6$ pour être imputé à des incertitudes expérimentales. D'ailleurs, Heo a obtenu un excellent accord entre les pourcentages expérimentaux et théoriques dans le système $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ti}_2\text{S}$ (Heo *et al.* 1988). Le pourcentage théorique est dans ce cas simplement calculé en supposant que l'addition de chaque mole de Ti_2S implique la formation de deux moles d'atomes de soufre non pontants. Seung vient d'obtenir au Laboratoire un résultat similaire pour des verres du système $\text{As}_2\text{S}_3 \text{Li}_2\text{S}$ (Seung, non publié à ce jour). L'écart entre nos résultats de RMN et d'XPS est donc certainement dû à la particularité de notre système vitreux, dans lequel deux environnements existent pour les atomes de bore. Nous en avons tenu compte dans notre calcul du taux d'atomes de soufre non pontants déduit du taux d'atomes de bore tétraédriques, mais il est possible qu'il faille distinguer deux types d'atomes de soufre pontants. Ceux qui sont liés à un atome de bore trivalent pourraient avoir des niveaux électroniques différents de ceux qui sont liés à un atome de bore tétravalent. Ces derniers pourraient ainsi contribuer au doublet

6-6', ou bien donner lieu à un troisième doublet. La figure III-7 montre en effet qu'une désomation avec trois doublet est possible. Elle n'est pas nécessaire sur la base des spectres expérimentaux, mais leur confrontation avec les résultats de RMN ainsi qu'avec les résultats d'XPS obtenus pour d'autres systèmes montre qu'un troisième doublet est raisonnable. Le tableau III-2 regroupe les pourcentages expérimentaux obtenus sur la base de la désomation représentée à la figure III-7. L'accord est maintenant bon entre le nombre d'atomes de soufre représentés par le pic 6-6' et le nombre d'atomes de soufre non pontants déterminé par RMN. Les deux autres doublets pourraient correspondre à des atomes de soufre pontants liés à des atomes de bore trivalents et tétravalents. Toutefois, la désomation à trois doublets devrait être confirmée. Il existe des méthodes d'analyse mathématique très élaborées, comme l'analyse factorielle, qui pourraient confirmer la nécessité du troisième doublet, sans faire appel à autre chose qu'aux spectres par eux-mêmes. Cependant, la mise en œuvre de ces méthodes est difficile, et elles requièrent un plus grand nombre de spectres que ce dont nous disposons maintenant. Dans l'état actuel des choses, il est possible de conclure que l'XPS semble distinguer dans les verres du système $B_2S_3-Li_2S$ un troisième type d'atomes de soufre, en plus des atomes de soufre pontants et non pontants que l'on mentionne habituellement.

Verre	Doublet 6-6'		Doublet 5-5'	Doublet 4-4'
	RMN	XPS		
x = 0,60	53 ± 5	50 ± 10	31 ± 10	19 ± 10
x = 0,67	71 ± 5	70 ± 10	22 ± 10	8 ± 10

Tableau III-2 : Les pourcentages d'atomes de soufre non pontants mesurés en XPS, dans l'hypothèse d'une désomation en trois doublets, pour des verres de composition $(1-x)B_2S_3 \cdot xLi_2S$. Ces résultats sont comparés aux pourcentages d'atomes de soufre non pontants déduits des mesures de RMN.

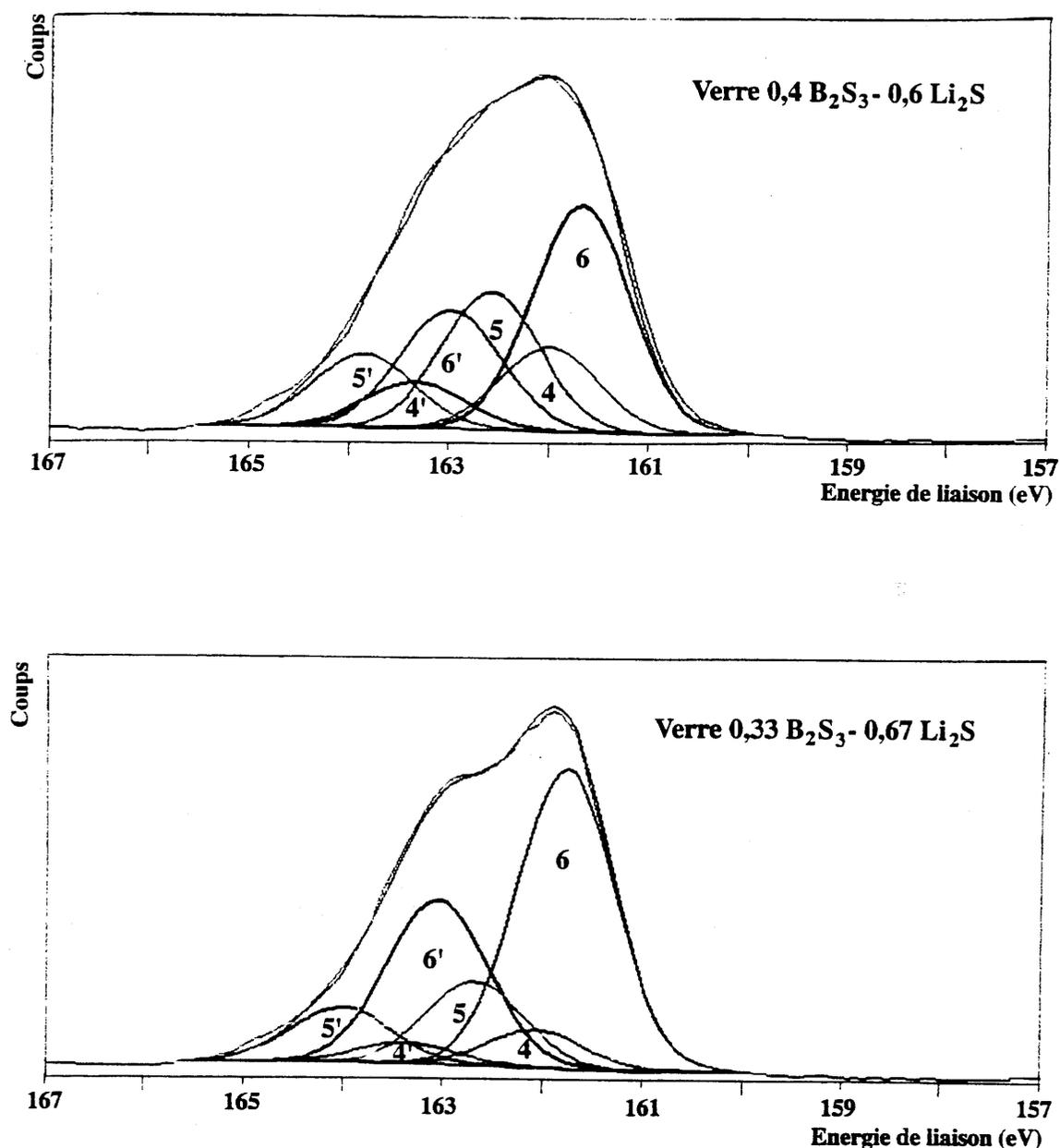


Figure III-7 : Spectres XPS du soufre $S_{2p_{3/2-1/2}}$ pour les verres de composition $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$. Le pic est ici désommé en trois doublets, l'accord entre les spectres expérimentaux et théoriques est légèrement meilleur qu'avec la désommation en deux doublets de la figure III-6.

Le cas du verre $x = 0,375$ est bien différent. Dans le paragraphe précédent, nous avons suggéré que ce verre est constitué de macrotétraèdres $\text{B}_{10}\text{S}_{18}$, similaires à ceux qui existent dans la phase $\text{Li}_{6+2n}(\text{B}_{10}\text{S}_{18})\text{S}_n$ ($n = 2$) dont la structure a été résolue par Krebs (zum Hebel *et al.* 1990). Or, ces macrotétraèdres comportent 14 atomes de soufre à 2 liaisons covalentes (78%) et 4 atomes de soufre à 3 liaisons covalentes (22%). Le spectre XPS, représenté à la

figure III-8, se désomme en 2 doublets, notés 4-4' et 3-3', représentant respectivement 77% et 23% des atomes de soufre. Nous attribuons le doublet 4-4' aux atomes de soufre à 2 liaisons covalentes, et le doublet 3-3' aux atomes de soufre à 3 liaisons covalentes. Ce résultat confirme que la phase $\text{Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ est bien constituée de macrotétraèdres $\text{B}_{10}\text{S}_{18}$.

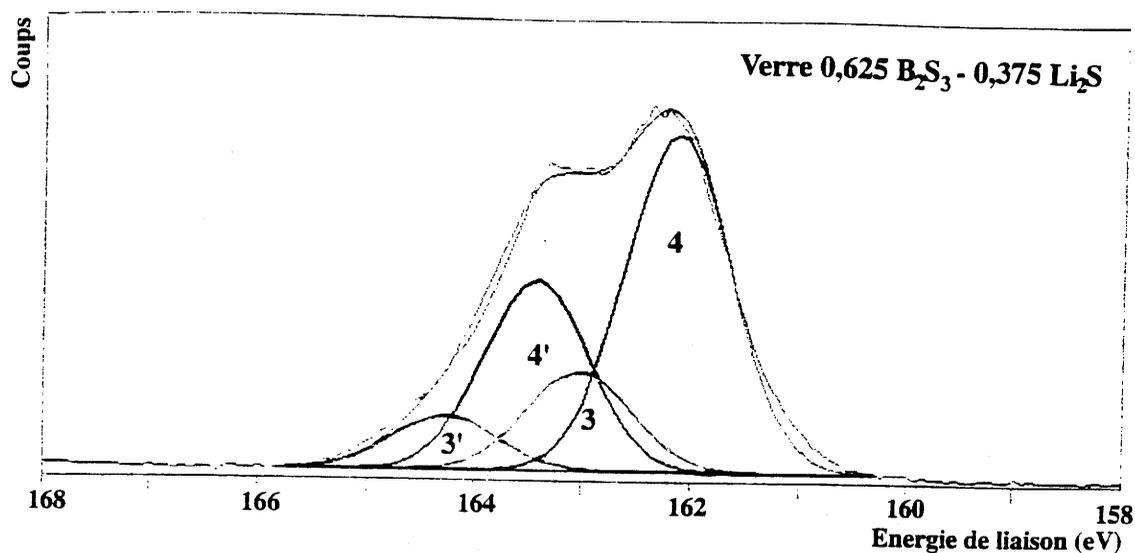


Figure III-8 : Spectre XPS du soufre $\text{S}_{2p_{3/2-1/2}}$ pour le verre de composition $0,375\text{B}_2\text{S}_3$ $0,625\text{Li}_2\text{S}$. Les deux doublets correspondent aux atomes de soufre à deux et trois liaisons covalentes.

Finalement, nous avons regroupé à la figure III-9 l'ensemble des résultats XPS pour le doublet $\text{S}_{2p_{3/2-1/2}}$, obtenus sur les matériaux de composition $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3$ $x\text{Li}_2\text{S}$. La charge formelle sur les atomes de soufre varie de -2 pour Li_2S ($x = 1$, atomes de soufre notés S^{2-}) à +1 pour les atomes de soufre à trois liaisons covalentes dans la phase $\text{Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ ($x = 0,375$, atomes de soufre notés $\text{S}_{\text{III}}^{+1}$). Elle passe par -1 pour les atomes de soufre non pontants dans les verres $x = 0,75-0,67-0,60$ (atomes de soufre notés $\text{S}_{\text{np}}^{-1}$), et par 0 pour les atomes de soufre à deux liaisons covalentes dans B_2S_3 ($x = 0$, atomes de soufre notés S_{120}^0 et S_{60}^0 selon l'angle B-S-B) ainsi que dans $\text{Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ ($x = 0,375$, atomes de soufre notés S_{II}^0) ou pour les atomes de soufre pontants dans les verres $x = 0,75-0,67-0,60$ (atomes de soufre notés S_{p}^0). Les énergies correspondantes augmentent avec la charge formelle, sauf en ce qui concerne celles qui sont relatives à B_2S_3 . Cette anomalie apparente s'explique par un résultat habituel en XPS :

la présence dans un matériau d'un cation supplémentaire, de faible électronégativité, n'augmente pas seulement la densité de charge électronique autour des anions non pontants, mais aussi autour des anions pontants et des autres cations. Cet effet non localisé a été remarqué en particulier dans des verres (Bruckner *et al.* 1978), il a aussi été établi théoriquement (Weich *et al.* 1976). En somme, l'addition de Li_2S non seulement crée des atomes de soufre non pontants, mais aussi augmente la densité électronique globale du réseau vitreux. Il est donc normal que l'énergie de liaison des électrons de cœur des atomes de soufres pontants soit plus faible dans les verres modifiés (doublets 5-5' et 4-4'), que dans B_2S_3 (doublets 2-2'). Cet effet s'observe d'ailleurs pour les verres $x = 0,75$ et $x = 0,6$: le doublet 6-6' est décalé de 0,5 eV vers les basses énergies pour le verre $x = 0,75$ par rapport au verre $x = 0,6$. La valeur de la figure III-8 est un fait une valeur moyenne pour les atomes de soufre non pontants dans les verres. Ce point illustre particulièrement les difficultés d'attribution des pics en XPS, même si l'on dispose d'un étalon comportant le même élément, dans le même environnement, que pour l'élément analysé. Une échelle de variation des énergies en fonction de la charge formelle, comme celle qui est représentée à la figure III-9, peut être en revanche très utile.

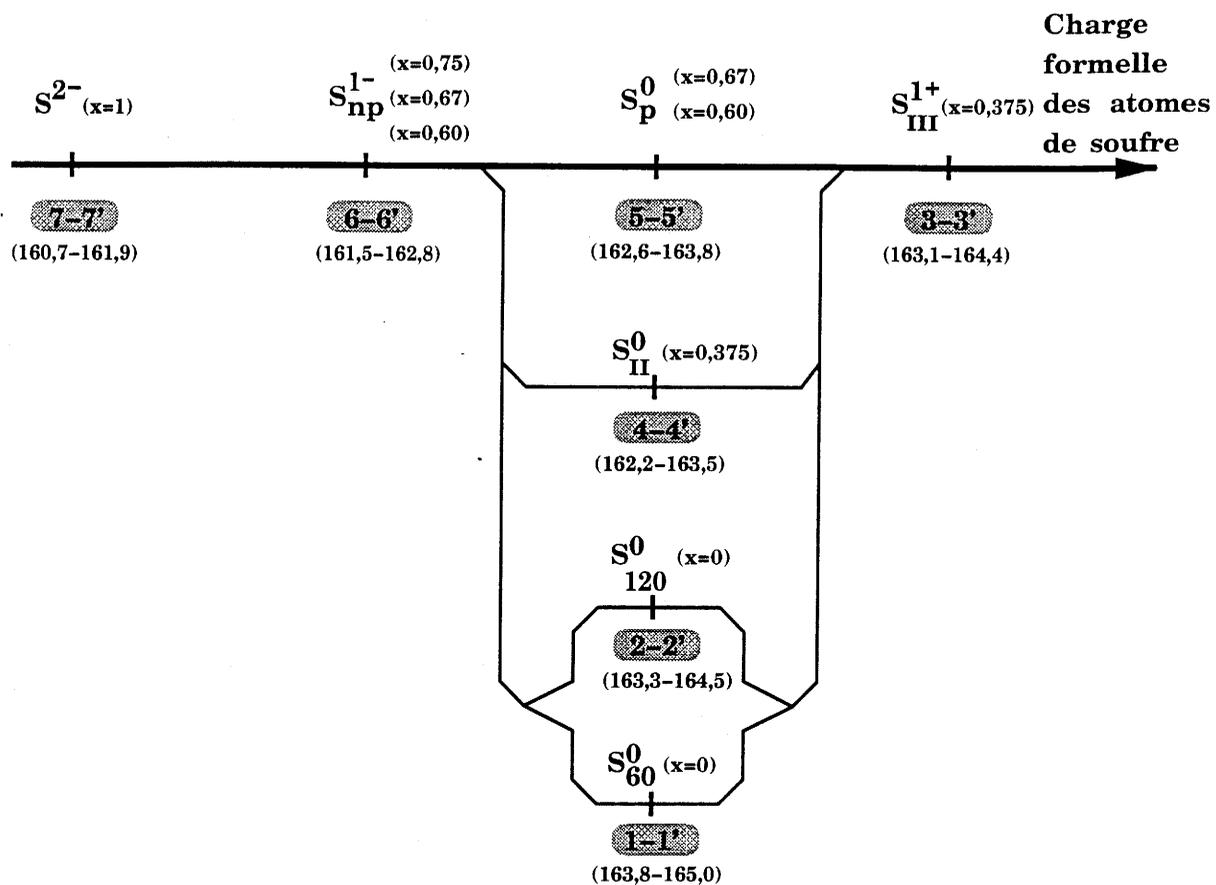


Figure III-9 : Les divers types d'atomes de soufre observés par XPS au cours de ce travail. Pour chaque charge formelle, figurent le matériau, la désignation du doublet, et les énergies qui correspondent à ce type d'atome de soufre.

III-3. STRUCTURE DE Li_3BS_3 CRISTALLISE

a. Résolution de la structure

La méthode de Bridgman, mise en œuvre au Laboratoire par J.P. Chaminade, a permis d'obtenir un agrégat de cristaux, duquel nous avons extrait quelques monocristaux. Les détails expérimentaux figurent au paragraphe I-2. Au moyen d'un microscope vidéo installé dans la boîte à gants, nous avons sélectionné un monocristal, de formes irrégulières, de dimensions $0,20 \times 0,25 \times 0,25 \text{ mm}^3$, de couleur jaunâtre. Pour l'étude structurale, il est introduit dans un capillaire scellé sous argon. Le reste de l'agrégat, broyé, a été utilisé pour les diagrammes de diffraction de rayons X sur poudre, pour l'analyse chimique et la mesure de densité.

Une étude sur films de Buerger et de Weissenberg, réalisée au Laboratoire par L. Trut, a révélé les paramètres de maille et la classe de Laüe, malgré la médiocre qualité du cristal. Les tâches de diffraction sont en effet diffuses et une petite partie ne provient pas du monocristal principal. Pour l'affinement des paramètres sur diagramme de poudre, nous avons choisi la géométrie Debye-Scherrer, en raison du faible coefficient d'absorption de l'échantillon. Le diagramme, représenté à la figure III-10, a été obtenu à l'aide d'un détecteur à localisation spatiale Inel CPS 120 opérant avec une radiation monochromatique ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). La présence de raies de faible intensité de Li_2S a permis de vérifier la calibration segmentée du détecteur courbe. Toutes les autres raies s'indexent à partir des données issues de l'étude du monocristal, indiquées au tableau III-3, et les extinctions systématiques permettent de proposer deux groupes d'espace, Pnma et $\text{Pna}2_1$. Un diagramme a également été enregistré sur un diffractomètre à géométrie Bragg-Ventano. Deux corrections ont été appliquées à la position des pics de ce diagramme. Une première a permis d'éliminer les contributions $K\alpha_2$, la seconde utilise Li_2S comme étalon interne. Les positions corrigées de ce diagramme coïncident exactement avec celles du diagramme précédent. Notons que la maille élémentaire et sa symétrie ponctuelle peuvent être obtenues directement à partir des positions et des intensités des pics en utilisant le programme DICVOL91 (Boultif *et al.* 1991), avec les figures de mérite suivantes : $M(20) = 41$ et $F(20) = 45$. L'ensemble des paramètres cristallographiques est répertorié au tableau III-3.

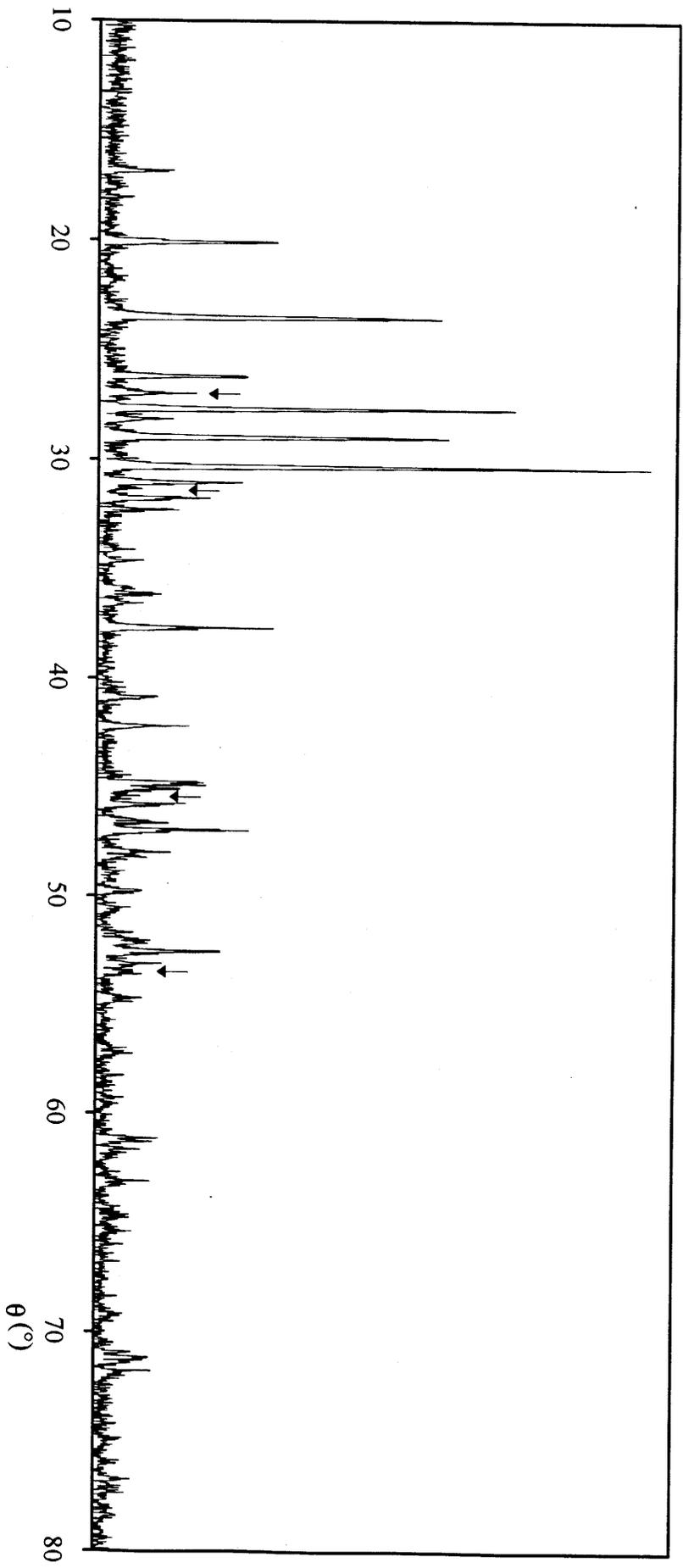


Figure III-10 : Spectre de diffraction de rayons X sur poudre de $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$.

Les flèches indiquent les positions des raies de Li_2S , leur présence montre que la réaction n'a pas été complète. Toutes les autres raies s'indexent dans la maille indiquée au tableau III-2.

$c\text{-Li}_3\text{BS}_3$	orthorhombique, $P nma$
$a = 8,150(3) \text{ \AA}$ $b = 10,070(3) \text{ \AA}$ $c = 6,159(2) \text{ \AA}$	$d_{\text{exp}} = 1,69$ $d_{\text{th}} = 1,680$ $Z = 4$
Méthode de l'atome lourd	$R = 6,9\%$ $R_w = 5,8\%$

Tableau III-3 : Paramètres cristallographiques pour $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$.

Les paramètres de mailles sont obtenus sur films, la structure est résolue par la méthode de l'atome lourd (ici le soufre), les positions des atomes de bore puis de lithium sont obtenues par des séries de Fourier différences successives. Les positions atomiques figurent au tableau III-5.

La mesure de densité, effectuée au Laboratoire par L. Rabardel et J. Villot selon la méthode d'Archimède en utilisant le bromobenzène, conduit à un nombre de motifs par maille de quatre. La densité du cristal est inhabituellement plus faible que celle du verre de même composition (1,68 contre 1.76) ; ce point sera discuté ultérieurement. Les résultats de l'analyse chimique, effectuée par la méthode ICP au CNRS à Vernaison, sont regroupés au tableau III-4. Ils concernent un échantillon polycristallin, la détermination structurale montre que le monocristal lui-même est bien de formule Li_3BS_3 . Le défaut de bore s'explique partiellement par la pureté du produit utilisé (~92%). Un spectre Raman a d'autre part mis en évidence la présence de soufre moléculaire. On pourrait donc croire que la présence de Li_2S s'explique par un défaut de bore, mais comme elle persiste si l'on utilise un bore ultrapur, il est possible que la réaction ne soit pas tout à fait complète.

La résolution de la structure a été menée au Laboratoire en collaboration avec P. Gravereau, à partir de mesures obtenues sur un diffractomètre automatique 4-cercle Enraf-Nonius CAD4, en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène. La première étape consiste à déterminer la matrice d'orientation, qui permet de passer du repère cristallographique à celui

du laboratoire. Parmi les 25 réflexions utilisées, nous avons dû en éliminer environ la moitié, qui ne provenaient pas du monocristal principal. Finalement les intensités de 4593 réflexions ont été mesurées sur un demi-espace. 670 réflexions indépendantes avec $\langle F_0^2 \rangle \geq 3\sigma(\langle F_0^2 \rangle)$ ont servi pour calculer la fonction de Patterson, $\langle F_0^2 \rangle$ étant l'intensité diffractée moyenne.

atome	pourcentages massiques					rapports atomiques		
	B	S	Li	O	C	S/B	Li/B	Li/S
valeurs expérimentale	7,2	70,5	15,5	4,6	1,6	3,3	3,4	1,0
valeur théorique	8,4	75,3	16,3	0	0	3,0	3,0	1,0

Tableau III-4: Pourcentages massiques et rapports atomiques pour c-Li₃BS₃, déterminés par spectroscopie ICP.

Les résultats montrent un défaut de bore, dû soit à une réaction incomplète, soit à l'impureté du bore amorphe utilisé.

Pour déconvoluer la fonction de Patterson, nous avons choisi la méthode de l'atome lourd. Des informations structurales obtenues dans v-Li₃BS₃ ou connues dans c-Tl₃BS₃ ont été utiles pour localiser les atomes de soufre : dans les deux cas existent des entités planes BS₃³⁻ avec une distance soufre-soufre de l'ordre de 3,2 Å. Les atomes de bore et de lithium ont été localisés par des séries de Fourier différence successives, en utilisant le programme SHELX92 (Sheldrick 1976).

L'absorption due au capillaire est relativement importante par rapport à celle du matériau, car le bore, le soufre et le lithium sont des éléments légers. L'absorption totale varie donc avec la position du capillaire dans le faisceau. Il en résulte des différences d'intensité entre les tâches équivalentes, différences qui sont quantifiées par le coefficient de cohérence interne R_{int} , égal à 10%. Nous avons donc choisi une correction d'absorption *a posteriori*, selon la méthode de Walker & Stuart, avec le programme ABSORB de Ugozzoli (Ugozzoli 1987). Un algorithme génère une surface d'intensité d'absorption couvrant l'espace de mesure, construite de telle sorte que R_{int} soit minimisé. Si l'absorption est uniforme, la surface est une

sphère. Si au contraire elle est plus forte dans un secteur de l'espace, la surface se déforme dans ce secteur. Cette correction d'absorption a fait passer le facteur de reliabilité R de 9% à 6,5%, pour des coefficients d'agitation thermique anisotropes. Finalement, 37 paramètres ont été affinés, pour aboutir à des facteurs de reliabilité $R = 6.9\%$ et $R_w = 5.8\%$.

b. Description de la structure

Les coordonnées atomiques finales et les principales distances inter-atomiques figurent aux tableaux III-5 et III-6. $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$ est constitué de triangles BS_3^{3-} , avec des distances bore-soufre de 1.83 Å, comme son homologue vitreux (Suh *et al.* 1991, Estournès *et al.* 1994), et comme $c\text{-Tl}_3\text{BS}_3$ (Krebs *et al.* 1988). On trouve en fait dans le cristal, comme le montre la Figure III-11, des entités planes Li_3BS_3 , régulières avec six angles lithium-bore-soufre très proches de 60° . Chaque maille en contient quatre, réparties en deux familles de plans, perpendiculaires à (010). Chaque entité comprend un atome de bore, un atome de soufre et un atome de lithium dans le miroir, positionné à $y = 0,25$ dans le plan (010), les deux atomes de soufre et les deux atomes de lithium restant sont de part et d'autre du miroir.

atome	position	x	y	z	B_{eq}
S(1)	4(c)	0,2992(2)	0,2500	0,6577(4)	1,24(5)
S(2)	8(d)	0,4232(2)	0,0934(1)	0,2396(4)	1,36(4)
B	4(c)	0,3812(9)	0,2500	0,383(3)	1,1(2)
Li(1)	4(c)	0,006(3)	0,2500	0,553(4)	2,5(5)
Li(2)	8(d)	0,327(2)	0,007(2)	0,602(3)	2,7(4)

Tableau III-5 : Coordonnées atomiques fractionnelles et paramètres équivalents anisotropes d'agitation thermique.

(Les écarts-types figurent entre parenthèses)

Entités Li_3BS_3 :

B-S(1) : 1,82(2)	S(1)-B-S(2) : 120,9(3)
B-S(2) : 1,838(5)	S(2)-B-S(2 ⁱ) : 118,2(6)
B-Li(1 ⁱⁱ) : 2,87(3)	Li(1 ⁱⁱ)-B-Li(2) : 120,1(3)
B-Li(2) : 2,83(2)	Li(2)-B-Li(2 ⁱ) : 119,8(8)

Tétraèdres Li(1)S₄ :

Li(1)	S(1)	S(1 ⁱⁱⁱ)	S(2 ^{iv})	S(2 ^v)
S(1)	2,47(3)	4,230(1)	4,228(3)	4,228(3)
S(1 ⁱⁱⁱ)	118,4(4)	2,45(3)	4,043(3)	4,043(3)
S(2 ^{iv})	116,8(5)	109,8(5)	4,49(2)	3,154(3)
S(2 ^v)	116,8(5)	109,8(5)	78,6(5)	2,49(2)

Tétraèdres Li(2)S₄ :

Li(2)	S(1)	S(2)	S(2 ^{vi})	S(2 ^{vii})
S(1)	2,48(2)	3,184(3)	4,180(2)	3,937(2)
S(2)	78,9(3)	2,52(2)	3,717(4)	4,581(2)
S(2 ^{vi})	115,0(4)	103,5(5)	2,47(2)	4,077(1)
S(2 ^{vii})	106,6(4)	139,5(5)	112,7(5)	2,43(2)

Code de symétrie :

(i) : x, 1/2-y, z	(ii) : 1/2+x, y, 1/2-z
(iii) : x-1/2, y, 3/2-z	(iv) : x-1/2, y, 1/2-z
(v) : x-1/2, 1/2-y, 1/2-z	(vi) : 1-x, -y, 1-z
(vii) : 1/2-x, -y, 1/2+z	

Tableau III-6 : Principales distances inter-atomiques (Å) et angles de liaison (°) dans c-Li₃BS₃.

(les écarts-types figurent entre parenthèses)

Les entités planes Li₃BS₃ sont très régulières, avec six angles Li-B-S proches de 60°.

En revanche, les tétraèdres LiS₄ sont distordus. En effet, alors que les distances Li-S sont très peu dispersées (de 2,42 Å à 2,52 Å), les angles S-Li-S varient de 78° environ si les deux atomes de soufre proviennent du même triangle BS₃, à des valeurs comprises entre 103° et 140° pour des atomes de soufre provenant de deux triangles BS₃ différents.

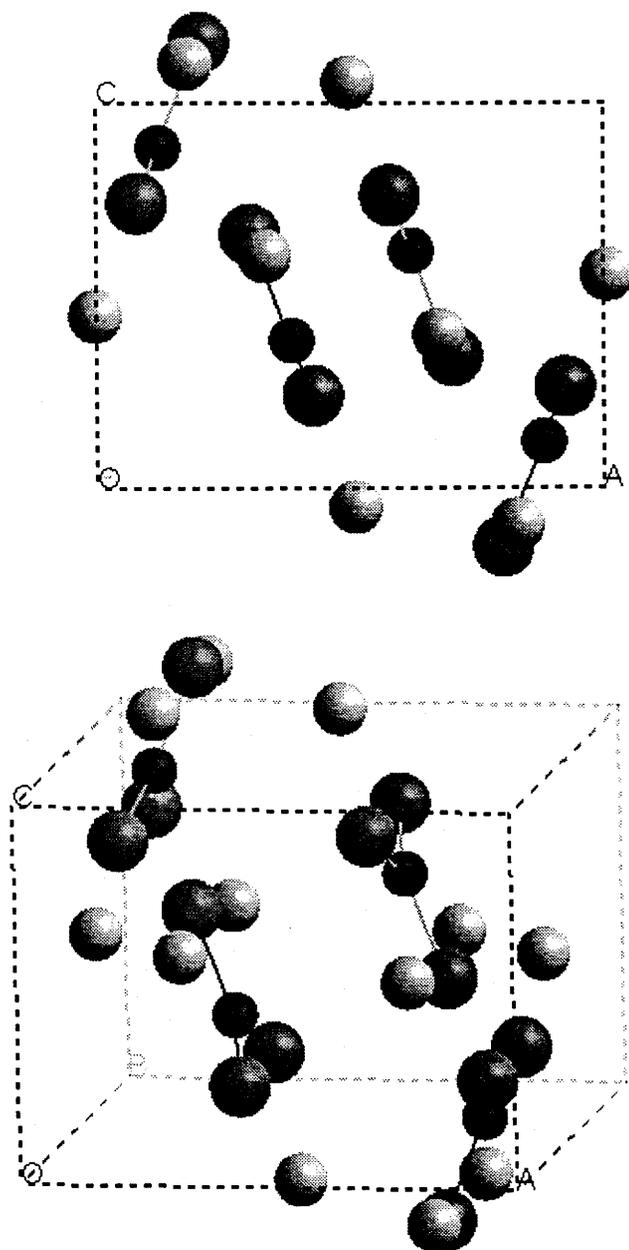


Figure III-11 : Une maille de $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$, représentée selon deux angles de vision différents.

Les entités Li_3BS_3 sont planes, réparties dans deux familles de plans, et se trouvent dans chaque famille selon deux orientations différentes.

Du point de vue de l'arrangement des polyèdres de coordination du cation, la structure est assez originale. Chaque ion lithium est dans un tétraèdre d'atomes de soufre, dont deux appartiennent au même triangle BS_3 . Ces tétraèdres sont donc déformés, les distances soufre-soufre variant de 3,2 Å à 4,0 Å, cependant que les distances lithium-soufre restent toutes très proches de 2,5 Å. Les tétraèdres autour des atomes de lithium $\text{Li}(1)$ sont exclusivement reliés

par les sommets, alors que ceux autour des atomes de lithium Li(2) partagent une arête en plus. Les paires ainsi formées sont reliées entre elles par des sommets et se développent dans les trois directions de l'espace, comme le montre partiellement la Figure III-12.

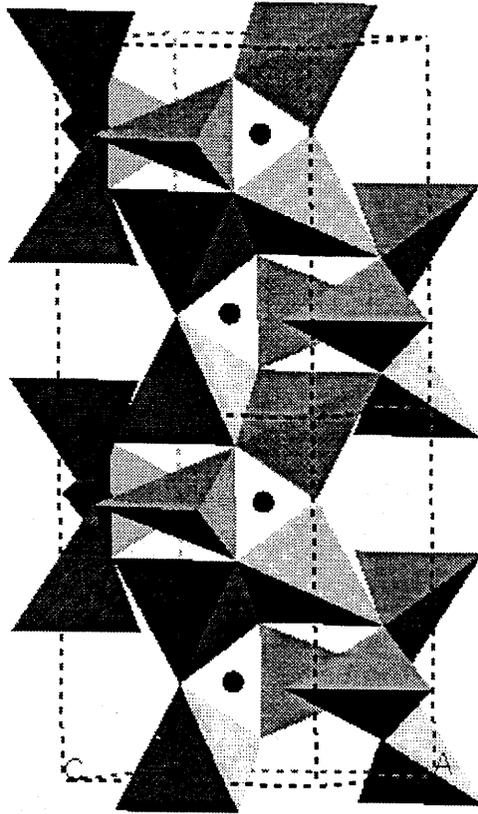


Figure III-12 : Deux mailles de $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$, montrant les tétraèdres LiS_4 .

Certains tétraèdres ne sont liés que par leurs sommets, d'autres partagent en outre une arête.

Comme le montre la figure III-13, l'empilement des atomes de soufre est proche d'un empilement de type hexagonal parallèle au plan $(0\bar{3}1)$, la distance inter-planaire étant de 2,95 Å. La raie correspondante est d'ailleurs la raie la plus intense du diagramme de poudre. Le tableau III-7 regroupe, pour $c\text{-B}_2\text{S}_3$, $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$ et $c\text{-Li}_2\text{S}$ qui peuvent tous être décrits par un empilement plus ou moins exact des atomes de soufre, les distances inter-planaire et intra-planaire ainsi que la densité de l'empilement des atomes de soufre. Toutefois, dans $c\text{-B}_2\text{S}_3$, les atomes de bore viennent se positionner dans les plans, alors que dans $c\text{-Li}_2\text{S}$, les ions lithium sont localisés entre les plans, dans les cavités tétraédriques. Dans $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$, les atomes de bore

et la plupart des ions lithium sont situés entre les plans. Le tableau III-7 montre que la distance inter-planaire est d'autant plus grande que les forces inter-couches sont faibles, alors que la distance soufre-soufre intra-planaire est d'autant plus faible que les liaisons intra-couches sont plus covalentes. Si l'on considère l'effet global sur la densité du réseau soufré, c'est le second effet qui l'emporte. En effet, c'est le composé qui a les liaisons intra-planaires les plus fortes, et les liaisons inter-planaires les moins fortes, c'est à dire celui dans lequel les liaisons inter et intra-planaires sont le plus antagonistes qui a le réseau soufré le plus dense.

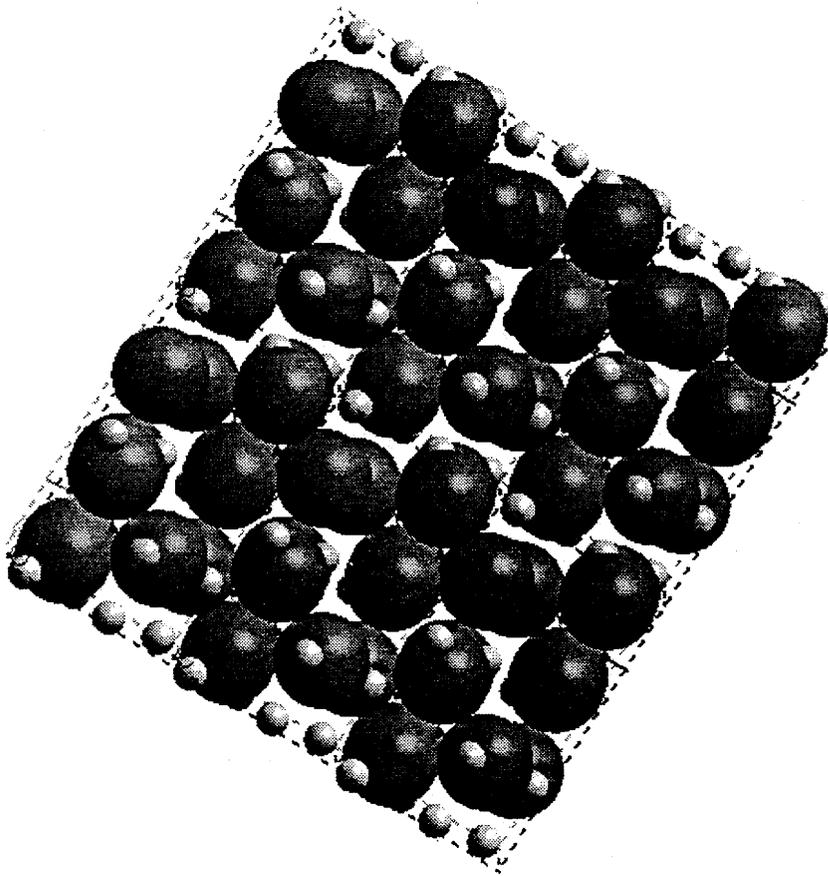


Figure III-13 : L'empilement des atomes de soufre dans $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$.

Les plans (031) sont perpendiculaires au plan de la figure et le coupent à l'horizontale.

Il semble donc que la structure des composés à base de soufre et de bore et/ou de lithium soit gouvernée par l'empilement des atomes de soufre, en ce qui concerne l'ordre à moyenne distance. Une stratégie pour modéliser la structure des verres du système $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$ pourrait donc être de prendre un empilement désorganisé d'atomes de soufre, de densité

voulue. L'introduction des atomes de bore nécessiterait des ajustements des positions des atomes de soufre pour permettre la création de triangles BS_3 , et/ou de tétraèdres BS_4 . Enfin les ions lithium viendraient occuper les cavités tétraédriques, en provoquant des ajustements des positions des entités BS_3 . Un tel modèle serait probablement plus approprié pour les verres les plus modifiés, où les liaisons directionnelles sont les moins nombreuses.

	B_2S_3	Li_3BS_3	Li_2S
distance inter-planaire (Å)	3,55	2,95	3,3
force inter-couche	van der Waals	ionique et covalente	ionique
distances entre soufres intra-planaires (Å)	2,9 et 3,2	3,2 et 4,0	4,0
liaisons des soufres intra-planaires	covalente	ionique et covalente	ionique
densité du réseau soufré	1,6	1,3	1,15
nature des soufres	S	S^-	S^{2-}

Tableau III-7 : Comparaisons entre les phases B_2S_3 , Li_3BS_3 et Li_2S .

Ces trois phases peuvent être examinées en termes d'empilement des atomes de soufre. Les différents types de liaisons intra- et inter-couches produisent des empilements plus ou moins denses.

c. La phase haute pression

La phase Li_3BS_3 possède une particularité assez rare : elle est plus dense sous sa forme vitreuse (densité de 1,76) que sous sa forme cristallisée (densité de 1,68). Dans cette dernière, l'empilement des atomes de soufre imposé par l'agencement régulier des entités BS_3^{3-} laisse d'assez grandes cavités, de forme irrégulière, constituées d'une dizaine d'atomes de soufre. Dans le verre, un empilement plus compact est réalisé ; nous n'avons pas d'hypothèse à

formuler pour expliquer cette particularité de Li_3BS_3 , qui nous a par ailleurs conduit à rechercher une phase haute pression.

En appliquant une forte pression sur une poudre polycristalline de $\text{c-Li}_3\text{BS}_3$, nous pouvons attendre deux résultats. L'apparition d'une phase cristallisée plus dense est certainement la possibilité la plus probable. Cependant, il est parfois possible d'observer une transition de phase à l'état solide cristal-verre (Elliott 1990), ce qui peut être favorisé dans notre cas par le fait que le cristal ait une densité inférieure au verre. En fait, une telle transition de phase a été observée pour deux phases, dont la particularité est d'être plus denses à l'état liquide qu'à l'état solide. Il s'agit d'une variété de la glace, $\text{c-H}_2\text{O}$ (I), et de la silice, quelle que soit le polymorphe considéré. Pour obtenir $\text{v-H}_2\text{O}$ et v-SiO_2 , il faut appliquer des pressions considérables et utiliser des températures assez faibles pour prévenir la formation d'une autre phase cristallisée et pour ne pas dépasser la température de transition vitreuse. La glace amorphe a ainsi été obtenue à 77 K et 10 kbar (Mishima *et al.* 1984), et la silice amorphe à 300 K et 350 kbar (Hemley *et al.* 1988).

La figure III-14 représente les spectres de Li_3BS_3 , préparé à différentes pressions. Les phases hautes pressions ont été obtenues en collaboration avec V. Gonnet et G. Demazeau, au Laboratoire, selon la technique décrite au paragraphe I-2. Le spectre de la phase préparée par la méthode de Bridgman, dont la structure est décrite au paragraphe III-3b et qui sera notée (I), est montré à la figure III-14a. La figure III-14b correspond à une phase obtenue à 60 kbar, à température ambiante, à partir de la phase (I). Les raies sont situées aux mêmes positions que celles de la phase précédente, mais leurs intensités relatives sont différentes. De plus, elles sont nettement plus larges, ce qui est le signe d'un début d'amorphisation. D'après ce qui se produit pour la glace et la silice, il serait peut-être possible d'obtenir une phase amorphe en appliquant une pression plus importante, à température ambiante ou à plus basse température. Comme ce n'est pas possible sur l'appareillage dont nous disposons, nous avons décidé d'appliquer la même pression, en chauffant simultanément à 400 °C. Le spectre de la phase ainsi obtenue, représenté à la figure III-14c, est très différent des deux premiers, la phase correspondante sera appelée dans la suite Li_3BS_3 haute pression. Toutes les raies de $\text{c-Li}_3\text{BS}_3$ (I) ont disparu, en revanche, le spectre comprend des raies aux positions des raies de Li_2S , ainsi qu'une raie supplémentaire.

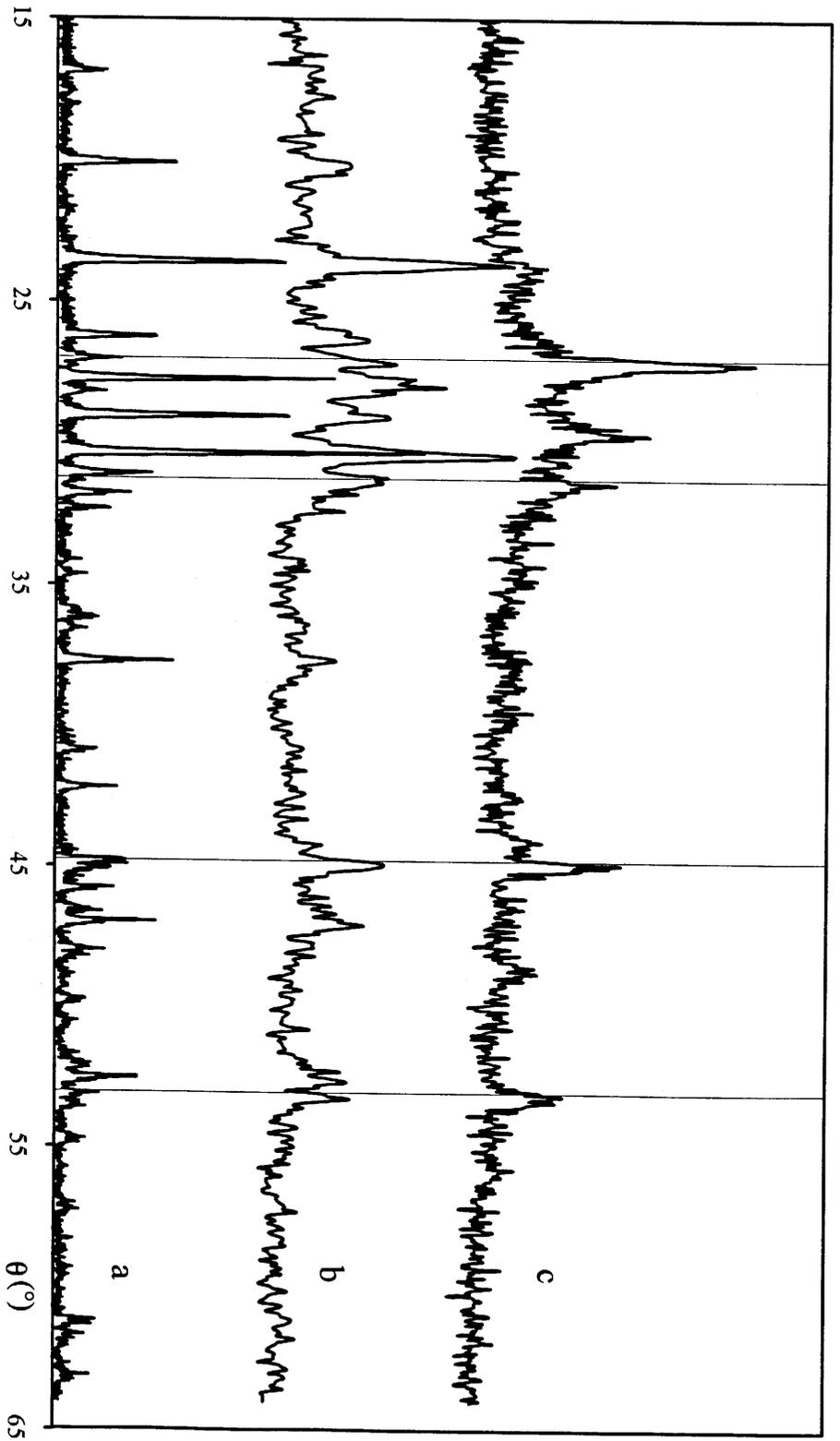


Figure III-14 : Spectres de diffraction de rayons X de phases Li_3BS_3 , préparées à différentes pressions. Les traits verticaux représentent les positions des raies de Li_2S .

- a : matériau préparé à pression normale, selon la méthode de Bridgman,
- b : matériau préparé à 60 kbar et à température ambiante,
- c : matériau préparé à 60 kbar et 400 °C.

Il est difficile de savoir si les raies situées aux positions de celles de Li_2S proviennent bien de Li_2S ou de la nouvelle phase $\text{c-Li}_3\text{BS}_3$ haute pression. Ces raies sont en effet très larges par rapport à ce que l'on attend pour Li_2S , mais ce peut être l'effet de la pression. On peut cependant remarquer la présence d'un massif important situé à l'emplacement des raies les plus intenses de $\text{c-Li}_3\text{BS}_3$. Ce massif est un signe d'amorphisation manifeste. Il est donc très difficile de préciser la nature de la phase obtenue.

Le tableau III-8 regroupe les densités des diverses phases Li_3BS_3 , mesurées au Laboratoire par J. Villot et L. Rabardel selon la méthode d'Archimède, en utilisant le bromobenzène comme fluide. Ces résultats montrent que la densité de la phase haute pression est très nettement supérieure à celles de $\text{c-Li}_3\text{BS}_3$ (I) et $\text{v-Li}_3\text{BS}_3$. Par ailleurs, une étude préliminaire par RMN du lithium 7 a montré que les ions lithium ne sont pas plus mobiles dans la phase haute pression que dans la phase (I). Dans l'optique de la comparaison des phases cristallisées et vitreuses, il serait très intéressant de connaître certaines caractéristiques structurales de la phase haute pression, mais il faudrait avant cela obtenir une phase haute pression pure, sans Li_2S . Or nous n'avons pas réussi à préparer Li_3BS_3 (I) sans Li_2S résiduel. En particulier, l'environnement du lithium dans Li_3BS_3 haute pression peut être différent de ce qu'il est dans la phase (I). S'il nous semble probable que la coordination tétraédrique du lithium persiste, les liens entre les tétraèdres peuvent être différents. Des caractérisations complémentaires sont donc nécessaires en ce qui concerne cette phase haute pression. Il n'est pas possible en l'état actuel de dire si la structure de la phase vitreuse est plus proche de celle de l'une ou l'autre des deux phases.

	Li_3BS_3 (I)	Li_3BS_3 vitreux	Li_3BS_3 haute pression
densité	1,68	1,76	1,96

Tableau III-8: Densités des diverses phases Li_3BS_3 .

La phase vitreuse possède la particularité d'être plus dense que la phase cristallisée obtenue à pression normale (I). Elle est en revanche nettement moins dense que la phase cristallisée obtenue à 60 kbar et 400 °C.

III-4. LE SITE DU LITHIUM DANS Li_3BS_3 VITREUX

Le but de ce paragraphe est de montrer comment les informations structurales issues de $\text{c-Li}_3\text{BS}_3$ sont utiles pour l'étude de l'environnement du lithium dans les verres binaires $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$. Les fonctions totales réduites de distribution de paires, obtenues antérieurement par diffusion de neutrons, constituent le point de départ (Estournès *et al.* 1994). Elles sont représentées à la figure III-15.

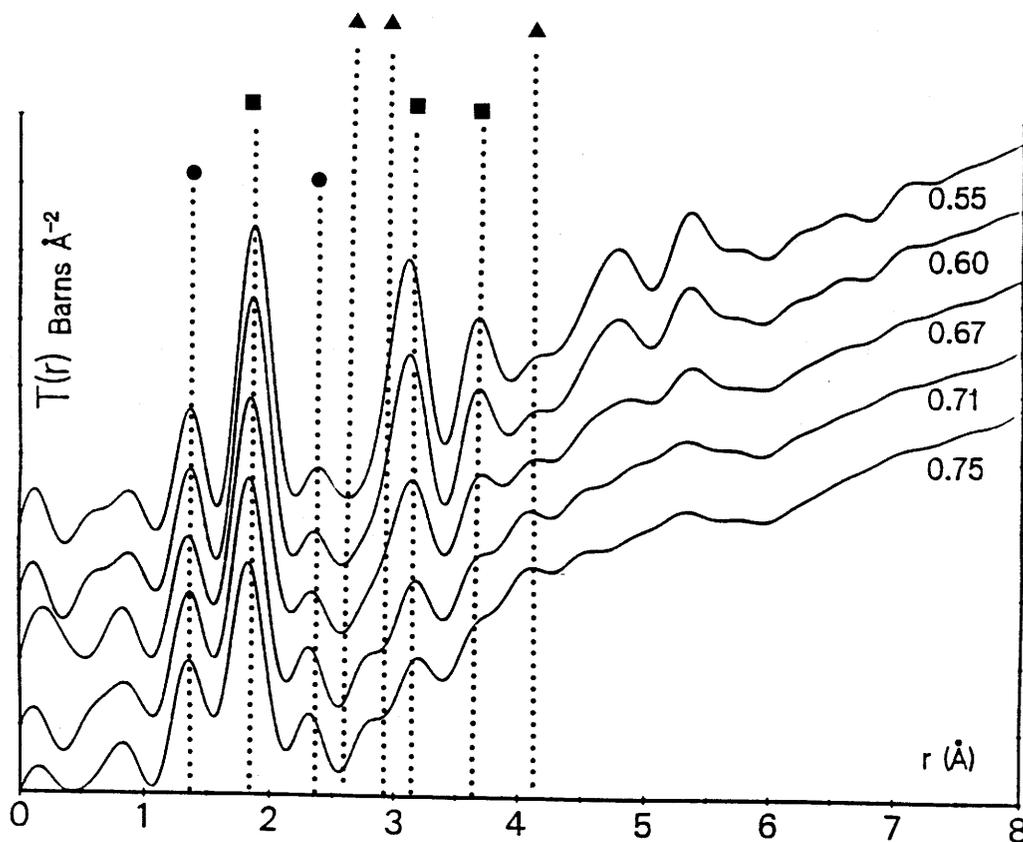


Figure III-15 : Fonctions totales réduites de distribution de paires obtenues par diffusion de neutrons pour les verres de composition $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$ (Estournès *et al.* 1994). La disparition des pics aux grandes distances avec l'augmentation du taux de modificateur traduit la fragmentation des entités structurales.

- : contributions de la pollution par l'oxygène
- : contributions intra-entités thioborées
- ▲ : contributions inter-entités thioborées

a. Les fonctions totales réduites de distribution de paires issues de la diffraction des neutrons

Les pics décorés sur la figure III-15 par un triangle représentent les contributions de la pollution par l'oxygène, avec les distances bore-oxygène (1,35 Å) et oxygène-oxygène (2,40 Å). Les contributions des distances intra-entités thioborées apparaissent dans les pics décorés par un carré. La fragmentation de ces entités lorsque le taux de modificateur augmente se traduit par la disparition des pics aux longues distances. Tous ces pics se décèlent facilement car ils sont tous positifs puisque le bore, l'oxygène et le soufre ont des longueurs de diffusion de même signe, positives en l'occurrence. Ce n'est pas le cas du lithium, dont la longueur de diffusion est négative ; ainsi les éventuels pics représentant les distances lithium-soufre doivent être cherchés vers le bas. Mais l'environnement du lithium doit aussi être cherché dans des distances inter-entités. Par exemple, il y a un pic à 4,0 Å très net pour le verre $x = 0,75$, qui ne s'explique pas par des distances intra-entités. Par ailleurs, à 2,50 Å, il peut y avoir un pic représentant les distances lithium-soufre, qui sont égales à cette valeur dans $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$. Comme le précédent, il est donc relatif à l'environnement du lithium. L'ensemble de ces derniers pics est décoré par un rond.

La présence dans ces verres d'atomes de lithium, de longueur de diffusion de signe opposé à celui des autres espèces, rend très difficile l'interprétation des spectres de neutrons. En effet la reconnaissance même de la présence d'un pic, voire son signe, pose problème. La fonction totale réduite de distribution de paires $T(r)$, égale à la fonction de densité radiale divisée par la distance r , tend vers $4\pi r \rho_0$ si la distance r est suffisamment grande, ρ_0 étant la densité macroscopique du matériau. En revanche, aux très faibles distances, elle est caractérisée par des pics séparés par des zones où elle s'annule. Un pic pour $r = r_0$ indique alors une grande densité de distances inter-atomiques de longueur r_0 , une valeur nulle de $T(r)$ pour $r = r_0$ indique une absence de distances inter-atomiques de longueur r_0 . Entre ces deux domaines de distances dont les limites sont difficiles à tracer, se situe le domaine où apparaissent la plupart des pics. L'interprétation est là plus complexe, car la "ligne de base" n'est ni la droite $T(r) = 0$, ni la droite $T(r) = 4\pi r \rho_0$, vers laquelle elle tend pour les grandes distances. Si dans ce domaine on observe une ondulation dirigée vers le haut, il s'agit d'un pic, positif, au sens où cela correspond à une grande densité de distances inter-atomiques, pour des atomes de longueur de diffusion de même signe. En revanche, une ondulation dirigée vers le

bas peut s'interpréter de deux façons différentes. Il peut s'agir d'un pic, négatif, indiquant une grande densité de distances inter-atomiques pour des atomes de longueurs de diffusion de signes opposés. Mais ce peut être aussi le signe d'une absence ou d'une faible densité de distances inter-atomiques.

Par exemple, il est difficile de dire si l'ondulation autour de 2,8 Å représente un pic positif dû à deux atomes de longueurs de diffusion de mêmes signes, ou un pic négatif dû à deux atomes de longueurs de diffusion de signes opposés, ou encore n'est que la ligne de base. De même, le minimum à 2,5 Å peut représenter une distance inter-atomique entre deux atomes de longueur de diffusion de signes opposés ou bien une très faible densité de distances inter-atomiques à cette longueur. Ainsi, on voit que les pics pouvant contenir l'information sur l'environnement du lithium sont problématiques.

b. Les deux hypothèses pour l'environnement du lithium dans le verre $x = 0,75$

Nous allons examiner les deux environnements les plus probables pour le lithium dans le verre $x = 0,75$, que l'on peut aussi désigner par $v\text{-Li}_3\text{BS}_3$: un site octaédrique, et un site tétraédrique comme dans $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$. La figure III-16 représente ces deux situations. Le tétraèdre serait construit, de la même façon que dans le cristal, sur le côté d'un triangle BS_3^{3-} , et il pourrait être en conséquence de la même façon distordu, avec des liaisons soufre-soufre de 3,2 Å à 4,0 Å, les liaisons lithium-soufre étant toutes proches de 2,5 Å. L'octaèdre serait de la même façon distordu, avec aussi certaines arêtes constituées d'atomes de soufre appartenant à un même triangle BS_3 . Le tableau III-9 regroupe:

- les distances inter-atomiques correspondant aux pics de la fonction de distribution radiale relatifs à l'environnement du lithium,
- les paires atomiques assignées à ces pics dans les deux hypothèses,
- pour comparaison, les paires atomiques correspondant à ces distances dans le cristal.

Si l'on considère l'ondulation à 2,8 Å comme un pic, celui-ci est critique. S'il est positif, il doit représenter une distance correspondant à une arête du polyèdre de coordination du lithium, puisqu'il ne correspond à aucune distance intra-entité. Ce polyèdre ne peut alors être qu'un octaèdre, car un tétraèdre formé sur une telle arête serait trop petit. Un pic correspond bien à la diagonale d'un tel octaèdre, de longueur 4,0 Å. Une autre façon d'interpréter le pic à 2,8 Å en le considérant comme positif est de l'attribuer à une distance lithium-lithium dans du Li_2S résiduel. Nous savons en effet que $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$ contient du Li_2S . Il est possible que $v\text{-Li}_3\text{BS}_3$

en contienne aussi, sous forme d'agrégats invisibles par diffraction des rayons X. Si c'est le cas, la structure cubique faces centrées de paramètre 5,71 Å de Li_2S donne une distance lithium-lithium de 2,86 Å et une distance soufre-soufre de 4,04 Å. Ce dernier pic apparaît bien aussi sur le spectre, mais les deux sont trop larges pour être attribués à des agrégats cristallisés. En revanche, si l'on considère que le pic situé à 2,8 Å est négatif, on peut l'attribuer à la paire bore-lithium, dont la distance inter-atomique dans le cristal est 2,85 Å. Dans cette optique, l'environnement du lithium est le même dans le cristal et dans le verre : le pic négatif à 2,5 Å représente les distances lithim-soufre, les distances soufre-soufre des arêtes du tétraèdre se retrouvent dans les pics à 3,2 Å et 4,0 Å.

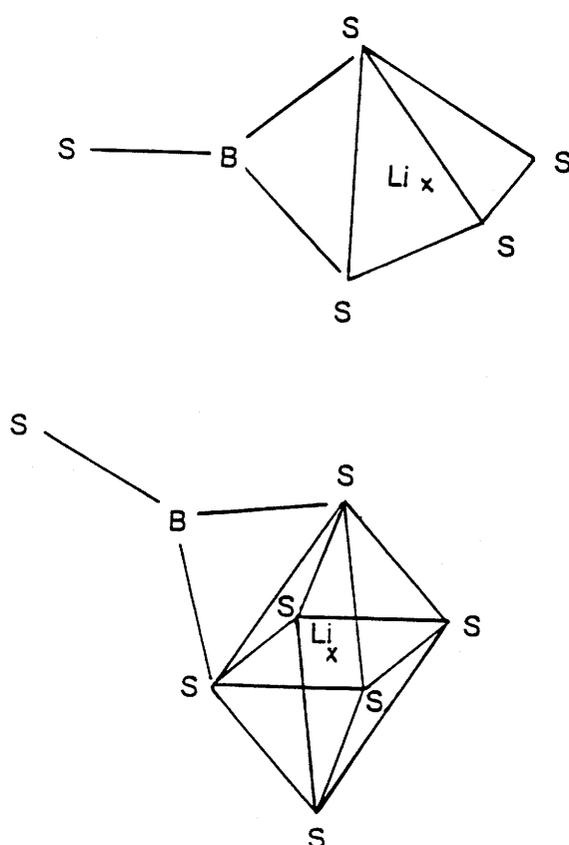


Figure III-16 : Les deux hypothèses pour l'environnement des ions lithium dans le verre $v\text{-Li}_3\text{BS}_3$.

Dans les deux cas, le polyèdre de coordination serait en réalité distordu, à cause des deux atomes de soufre qui appartiennent au même triangle BS_3 .

La connaissance de la structure de $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$ permet de mettre en avant un environnement tétraédrique du lithium. Cependant, l'hypothèse octaédrique n'est pas incompatible avec les données expérimentales. Nous avons donc entrepris une étude

bibliographique, portant sur toutes les phases contenant du lithium et du soufre, en nous intéressant à la fois au polyèdre de coordination du lithium et aux distances lithium-soufre. Nous allons d'abord considérer des matériaux dans lesquels le site du lithium n'est pas unique. Ce sont par exemple des matériaux d'intercalation comme $\text{Li}_x\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{S}_2$ (Abou Ghaloun *et al.* 1980) ou Li_xMS_3 ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) (Sourisseau *et al.* 1988), des conducteurs ioniques comme $\text{Li}_{6+2n}(\text{B}_{10}\text{S}_{18})\text{S}_n$ ($n \approx 2$) (zum Hebel *et al.* 1990). Dans ces matériaux, la plus grande partie des ions lithium sont en sites tétraédriques, d'autres ont 5 ou 6 voisins, avec un ou deux atomes de soufre plus éloignés. Les distances lithium-soufre ne sont jamais inférieures à 2,4 Å en site tétraédrique, et 2,6 Å en site octaédrique. En ce qui concerne les phases plus classiques, les résultats sont peu différents. Dans Li_2S , tout comme dans LiMS_2 ($M = \text{Ga}, \text{In}$) (Kish *et al.* 1990), le lithium est en site tétraédrique, les distances lithium-soufre sont de 2,5 Å.

Par ailleurs, dans Li_3BO_3 , le lithium a quatre proches voisins oxygène, plus un cinquième plus éloigné. Le soufre étant plus gros que l'oxygène, il est logique que le lithium soit en site tétraédrique dans le sulfure correspondant. Il apparaît donc finalement que dans $v\text{-Li}_3\text{BS}_3$, la coordination octaédrique, avec des distances lithium-soufre de 2,0 Å, doit être rejetée au profit d'une coordination tétraédrique, avec des distances de 2,5 Å.

Pic	Existence	Signe	Hypothèse octaédrique	Hypothèse tétraédrique	Cristal
2,5 Å	incertaine	négatif		Li-S	Li-S
2,8 Å	incertaine	positif	S-S (arête)	Li-Li (Li_2S)	
		négatif		Li-B	Li-B
3,2 Å	certaine	positif	S-S (BS_3^{3-})	S-S ($\text{BS}_3 + \text{arête}$)	S-S ($\text{BS}_3 + \text{arête}$)
4,0 Å	certaine	positif	S-S (diagonale)	S-S (arête)	S-S (arête)

Tableau III-9 : Attribution des pics du spectre de neutrons selon les deux hypothèses pour l'environnement du lithium, les distances pour la phase cristallisée étant données pour comparaison.

L'interprétation des pics à 2,5 Å et à 2,8 Å est critique pour trancher entre les deux hypothèses, mais l'existence réelle de ces deux pics n'est pas absolument certaine.

c. Les autres verres

S'il semble clair que dans les verres les plus modifiés le lithium est dans un site tétraédrique, il n'en va pas forcément de même dans les verres les moins modifiés. Pour les premiers, la faible taille des entités thioborées leur permet probablement de s'ajuster autour du lithium. Les seconds sont constitués de larges entités, dont l'encombrement limite certainement les possibilités d'adaptation autour du lithium, et dont la charge n'est pas localisée sur le soufre. L'environnement du lithium n'est alors probablement ni unique ni très bien défini, un peu à l'image de ce qui se passe dans le cristal $\text{Li}_{6+2n}(\text{B}_{10}\text{S}_{18})\text{S}_n$ ($n \approx 2$). Celui-ci est constitué de grands tétraèdres $\text{B}_{10}\text{S}_{18}$, dans lesquels tous les atomes de soufre sont pontants. Les ions lithium se répartissent dans des canaux entre ces grands tétraèdres, dans une grande variété de sites.

Sur le spectre de neutrons, on remarque que l'intensité des pics situés à 2,5 Å et 4,0 Å diminue lorsque le taux de modificateur diminue. Mais cette évolution n'est pas nécessairement due à un environnement différent du lithium, elle peut aussi être due au plus faible nombre d'ions lithium. Il est donc difficile de conclure dans le cas de verres les moins modifiés.

Si l'on en croit le modèle structural de Ingram et Bunde, la matrice vitreuse est capable de s'adapter pour fournir au cation mobile un site approprié (Bunde *et al.* 1994). Cela est probablement le plus facile pour les verres les plus modifiés, qui comportent les entités structurales les plus petites. Or dans le verre le plus modifié, $x = 0,75$, les ions lithium semblent être en site tétraédrique. Ce site est donc le plus favorable, et on peut penser qu'il prévaut sur toute l'étendue du domaine vitreux, grâce à la flexibilité de la matrice vitreuse.

III-5. COMBIEN DE SITES POUR LE LITHIUM

a. Importance de la question

Le nombre de sites pour l'ion mobile est une question récurrente, aussi bien au niveau structural que pour la compréhension des mécanismes de la dynamique des ions conducteurs. Un résultat expérimental comme la variation, en fonction du taux de modificateur, de l'énergie d'activation de la conduction en courant continu ne semble pas pouvoir être expliqué en termes

simples (Pradel *et al.* 1994) ; il semble qu'il faille introduire un paramètre nouveau. La théorie des deux sites pour l'ion conducteur pourrait être ce paramètre supplémentaire, mais elle n'avait aucun fondement jusqu'en 1987. C'est alors que Kamitsos a publié un article sur la spectroscopie infrarouge lointain de verres modifiés, à base d'oxydes (Kamitsos *et al.* 1987). Il a désommé le pic attribué aux vibrations du lithium dans son site ("rattling mode"), en deux composantes, qu'il a attribuées à deux types de site. Kamitsos a montré que les deux composantes sont bien relatives aux vibrations du cation conducteur en étudiant toute une série de verres $B_2O_3-M_2O$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$). Le carré de la fréquence de pic de chaque composante varie en effet linéairement avec l'inverse de la masse du cation considéré. Par ailleurs, le carré de la fréquence de pic varie linéairement avec le taux de modificateur. Cela traduit l'apparition d'entités de plus en plus chargées autour du cation conducteur, car le carré de la fréquence est théoriquement proportionnel à la charge des premiers voisins (Kamitsos *et al.* 1987).

Ces résultats ont servi de fondement expérimental à divers modèles structuraux et/ou de conduction. Ainsi, en 1991, Ingram a interprété les deux sites détectés par Kamitsos dans le cadre du modèle cluster-tissue, que nous avons décrit au paragraphe I-3a (Ingram *et al.* 1991). Le pic dont la largeur à mi-hauteur relative est la plus grande serait dû aux ions lithium situés dans le tissu connectif, car cette partie est "plus amorphe" que les clusters.

Elliott (il s'agit ici de Sir R.J. Elliott) a récemment proposé un modèle de la conduction en courant continu, spécifiquement adapté aux borates de lithium vitreux, qui prend en compte deux types de site : un site à occupation simple, et un site doublement occupé (Elliott *et al.* 1994). Ces sites peuvent se trouver au voisinage d'entités comportant des atomes de bore tétravalents ou des atomes d'oxygène non pontants. Leur nature et leurs proportions évoluent avec le taux de modificateur, mais la possibilité qu'ils soient occupés par un seul cation ou bien forment un site doublement occupé demeure. Parmi les deux bandes issues de la désommation de Kamitsos, celle du côté des hauts nombres d'onde correspondrait selon Elliott aux sites doublement occupés, la bande à plus bas nombres d'ondes étant attribuée aux sites à occupation simple. Il y a aussi des sites inoccupés, qui ne sont pas détectés en infrarouge lointain. En se basant sur l'évolution des entités structurales étudiée notamment par RMN, ainsi que sur l'hypothèse des deux sites, Elliott a pu retrouver théoriquement la variation expérimentale de l'énergie d'activation de la conduction en courant continu avec le taux de modificateur. La considération de sites simplement ou doublement occupés est un point

commun entre le modèle de R.J. Elliott et celui de S.R. Elliott (Elliott *et al.* 1989), dont nous reparlerons dans le cinquième chapitre consacré aux phénomènes de relaxation.

Pour ces deux auteurs, un site pour le cation conducteur est en fait un espace près d'une charge négative. La conception du site qui sous-tend le modèle de Ingram et Bunde, décrit au paragraphe I-3a, nous semble différente. Pour Ingram et Bunde, un site est plutôt un espace au centre d'un polyèdre de coordination. Ces deux façons de voir le site du cation conducteur sont peut-être complémentaires. Celle d'Elliott serait plus appropriée pour les faibles taux de modificateur où parmi les voisins d'un cation conducteur un seul porte la charge négative (à moins que la structure du verre ne ressemble au modèle proposé par Greaves, décrit à la figure I-4). Au contraire, aux très forts taux de modificateur, tous les atomes autour du lithium portent une charge négative. Par exemple dans $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$, les quatre atomes de soufre du tétraèdre LiS_4 sont chargés négativement. Quoi qu'il en soit, Ingram et Bunde tout comme Elliott mettent en avant deux types de site dans leur modèle, affirmant qu'il existe des cations dans des sites "bons" ou "moins bons", en particulier sur la base des résultats de Kamitsos (Bunde *et al.* 1994).

Nous allons voir ce qu'il en est dans les verres à base de sulfures, en profitant de l'opportunité de la connaissance d'une phase cristallisée de structure connue. En collaboration avec Miss R. Matthews et J.C. Lassègues du Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline de l'Université Bordeaux I, nous avons enregistré les spectres infrarouge lointain des verres du système $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$ et de la phase $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$, entre 650 cm^{-1} et 50 cm^{-1} , selon la méthode décrite au paragraphe I-4d.

b. Spectroscopie infrarouge lointain des verres $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$

La figure III-17 représente les spectres des verres $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$, pour des valeurs de x comprises entre 0,55 et 0,70. Il apparaît d'abord que le spectre d'un verre est asymétrique, il aurait après désomation une composante plus forte du côté des hautes fréquences. Il a la même allure que les spectres obtenus par Kamitsos pour les borates vitreux, dont un exemple est représenté à la figure III-18. Cette forme de spectre semble d'ailleurs être générale pour les verres, elle a été observée également dans d'autres systèmes, depuis les travaux de Exarhos comme l'exemple représenté à la figure III-19 (Exarhos *et al.* 1971), et récemment dans $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Tl}_2\text{S}$ (Barnier *et al.* 1992), $\text{B}_2\text{S}_3\text{-As}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$ (Seung à paraître), ou $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ (Liu *et*

al. 1990). Cependant seul Kamitsos a entrepris de désommer les spectres en deux composantes.

Le fait que l'on obtienne des pics si larges dans les verres n'est pas dû à l'agitation thermique (mouvements des ions créant le site) mais bien au désordre topologique (distribution de types de sites). En effet, nous n'avons distingué aucune différence entre un spectre enregistré à température ambiante et un spectre obtenu à la température de l'azote liquide.

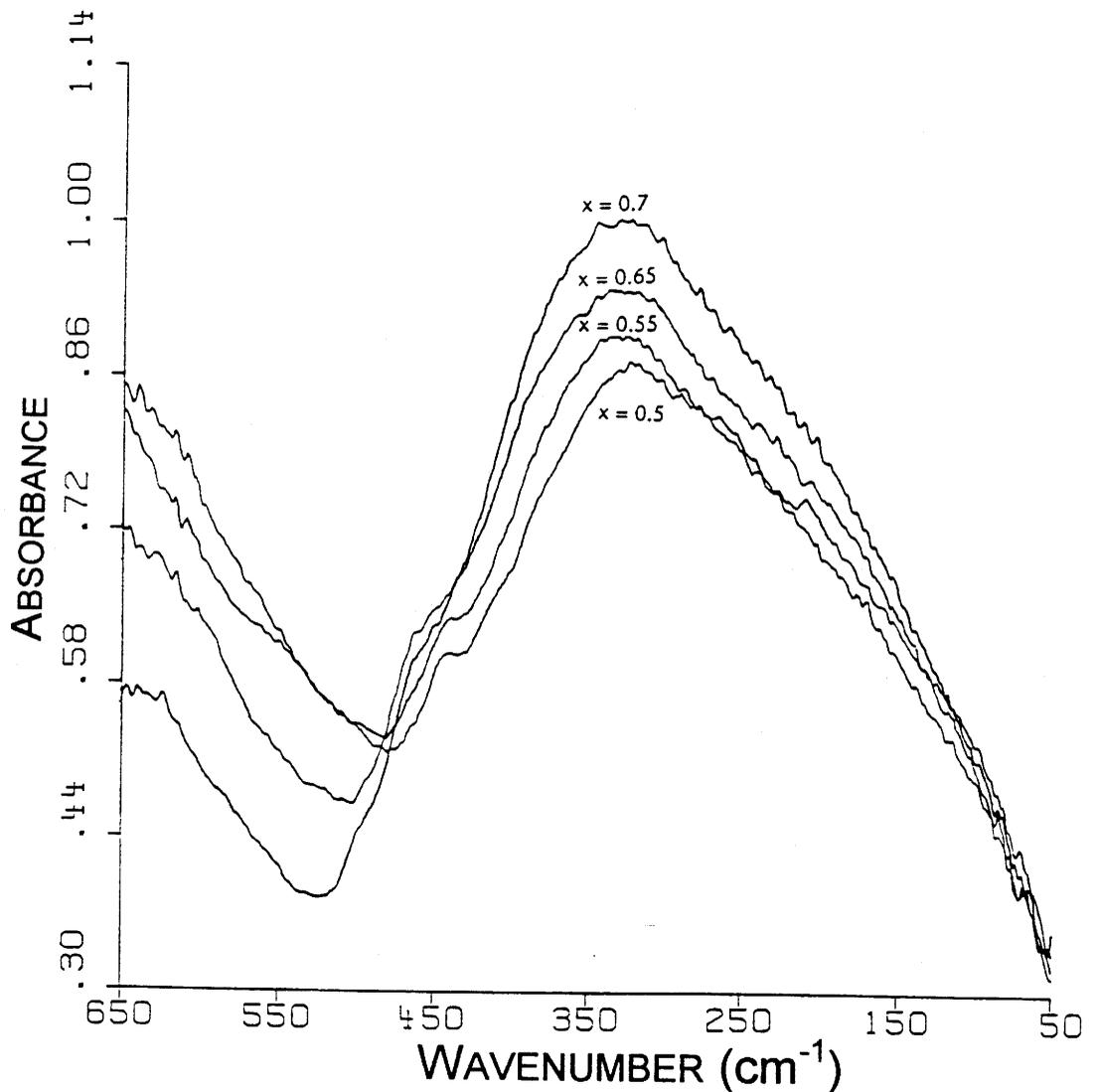


Figure III-17 : Spectres infrarouge lointain pour des verres de composition $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$.

Le pic s'étendant de 50 cm^{-1} à 450 cm^{-1} environ est attribué aux vibrations du lithium dans son site. Celui qui apparaît à partir de 550 cm^{-1} correspond aux vibrations du réseau thioboré. Les spectres des différents verres sont remarquablement similaires les uns des autres.

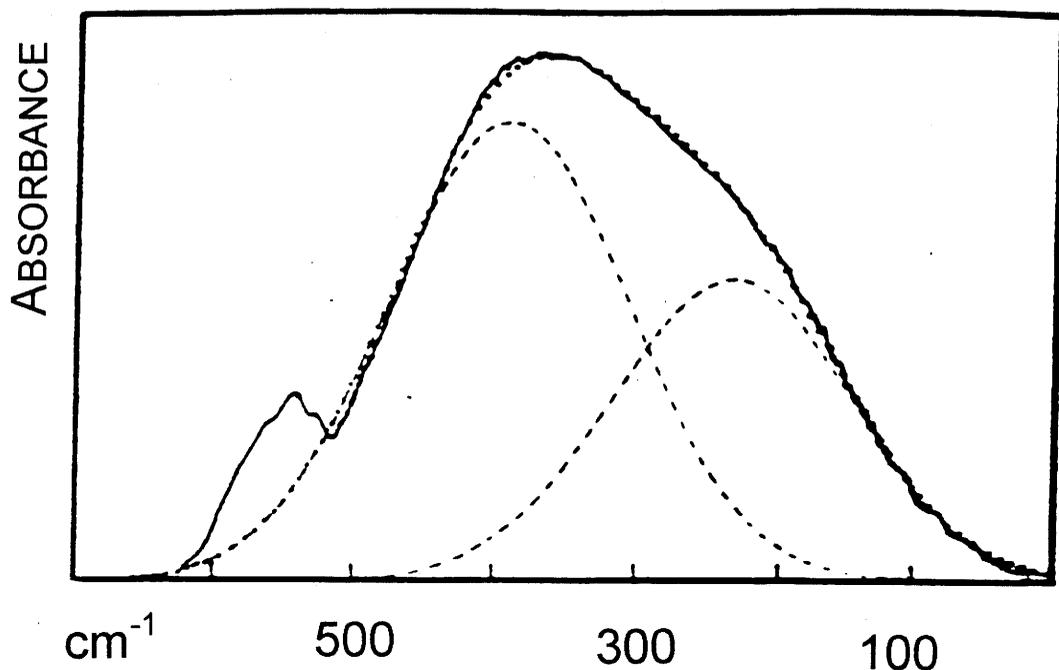


Figure III-18 : Spectre infrarouge lointain du verre $0,80\text{B}_2\text{O}_3$ $0,20\text{Li}_2\text{O}$, enregistré par Kamitsos (Kamitsos *et al.* 1987).

La dissymétrie du spectre est comparable à celle que nous avons observée dans les verres à base de sulfures. Elle a conduit Kamitsos à désommer le spectre en deux composantes, attribuées à deux types de site pour le lithium.

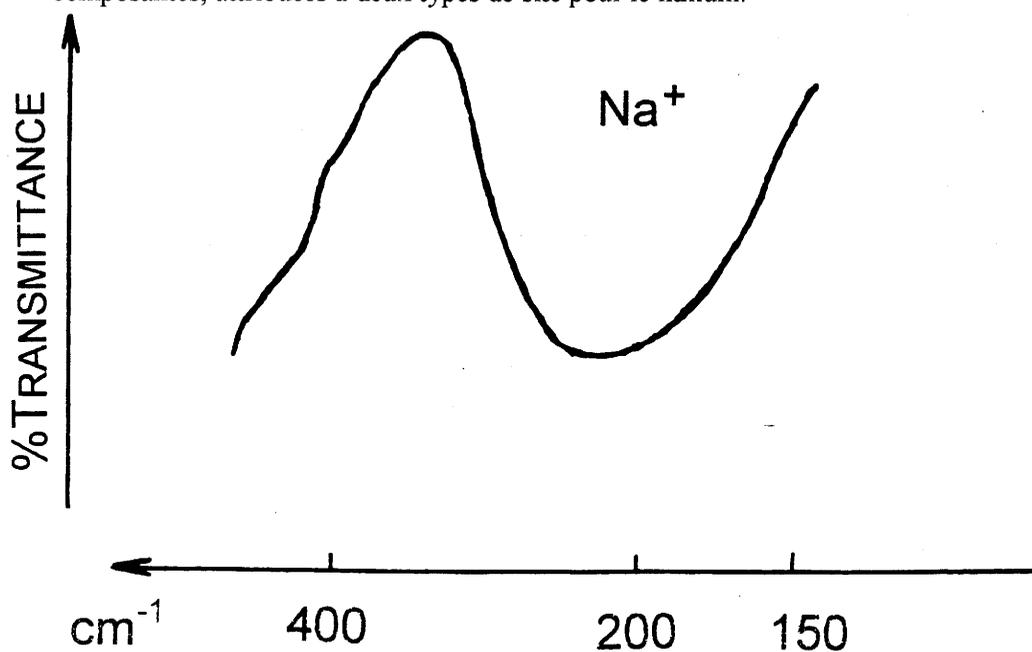


Figure III-19 : Spectre infrarouge lointain du verre $0,80\text{B}_2\text{O}_3$ $0,20\text{Na}_2\text{O}$, enregistré par Exarhos (Exarhos *et al.* 1971).

Cette forme de spectre, caractérisée par une composante importante du côté des grands nombres d'onde semble être générale pour les pics attribués à la vibration des cations conducteurs dans leur site.

L'attribution aux vibrations du lithium dans son site du pic s'étendant entre 50 cm^{-1} et 450 cm^{-1} , montré à la figure III-17, ne fait pour nous pas de doute. Toutefois, l'épaulement vers 425 cm^{-1} est probablement dû aux vibrations du réseau. En étudiant par substitution isotopique du lithium 6 au lithium 7 les spectres infrarouge lointain de plusieurs familles d'oxydes, Tarte a montré dans les années soixante que les pics obtenus dans ces gammes de fréquence ont bien pour origine la vibration du lithium dans son site (Tarte 1965, Tarte *et al.* 1970). Comme nous l'avons vu, Kamitsos a confirmé ce résultat dans le cas des verres $\text{B}_2\text{O}_3\text{-}M_2\text{O}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Dans nos verres à base de sulfures, le pic attribué aux vibrations du lithium dans son site est naturellement décalé vers les basses fréquences, par rapport à sa position dans les verres correspondants à base d'oxydes. En effet, la masse réduite et les distances sont plus grandes pour nos verres. Par ailleurs, l'intensité de ce pic croît avec le taux de modificateur, comme le montre la figure III-17, alors que celle du pic qui commence à apparaître vers 550 cm^{-1} , attribué aux vibrations de la matrice thioborée, décroît, ainsi que l'épaulement vers 425 cm^{-1} . Le fait que le spectre de B_2S_3 ne comporte absolument aucun pic dans cette gamme de fréquence va également dans le sens d'une attribution du pic observé entre 50 cm^{-1} et 450 cm^{-1} pour les verres $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$ aux vibrations du lithium.

La comparaison des spectres des verres d'un même système est basée sur deux faits. La fréquence de vibration du cation conducteur dans son site dépend à la fois de la charge globale autour de lui, comme l'a montré Kamitsos, et de la nature de son polyèdre de coordination. Ce dernier point a été démontré par Tarte dans les oxydes LiXO_2 ($X = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Rh}, \text{Sc}$), et dans Li_2CO_3 , Li_2WO_4 , Li_2MnO_4 et LiNO_3 (Tarte 1964, Tarte *et al.* 1970). Cet auteur a en effet observé que la fréquence du pic attribué aux vibrations du lithium dans son site permet de déterminer la nature de l'environnement, tétraédrique ou octaédrique, des ions lithium. Récemment, Sourisseau a déterminé l'environnement tétraédrique et/ou octaédrique des ions lithium dans divers sulfures d'insertion en se basant sur la position de ce pic (Sourisseau 1989).

La figure III-17 montre que les spectres de tous les verres $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$ sont très similaires. On n'observe pratiquement pas d'évolution de la fréquence de pic. A première vue, ce résultat semble à l'opposé de celui obtenu par Kamitsos. Pourtant, un examen détaillé de l'évolution de la fréquence de pic en fonction du taux de modificateur, dans plusieurs systèmes vitreux, montre que ce n'est pas le cas. La figure III-20 montre cette évolution, pour les verres $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ (Kamitsos *et al.* 1987), pour des films minces amorphes $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ (Liu *et al.* 1990), ainsi que pour nos verres $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$. On peut distinguer deux régimes : pour les verres peu modifiés (rapport du taux de formateur au taux de modificateur inférieur à 1), le carré de

la fréquence de pic croît linéairement avec le taux de modificateur, alors que pour les verres très modifiés (rapport du taux de formateur au taux de modificateur supérieur à 1), il ne varie plus. Seuls les films minces $B_2O_3-Na_2O$, de par l'étendue de leur domaine vitreux, permettent d'observer les deux régimes. Dans le cas des verres $B_2O_3-Li_2O$, on observe principalement le premier, et l'amorce du second, alors que c'est l'inverse dans le cas des verres $B_2S_3-Li_2S$.

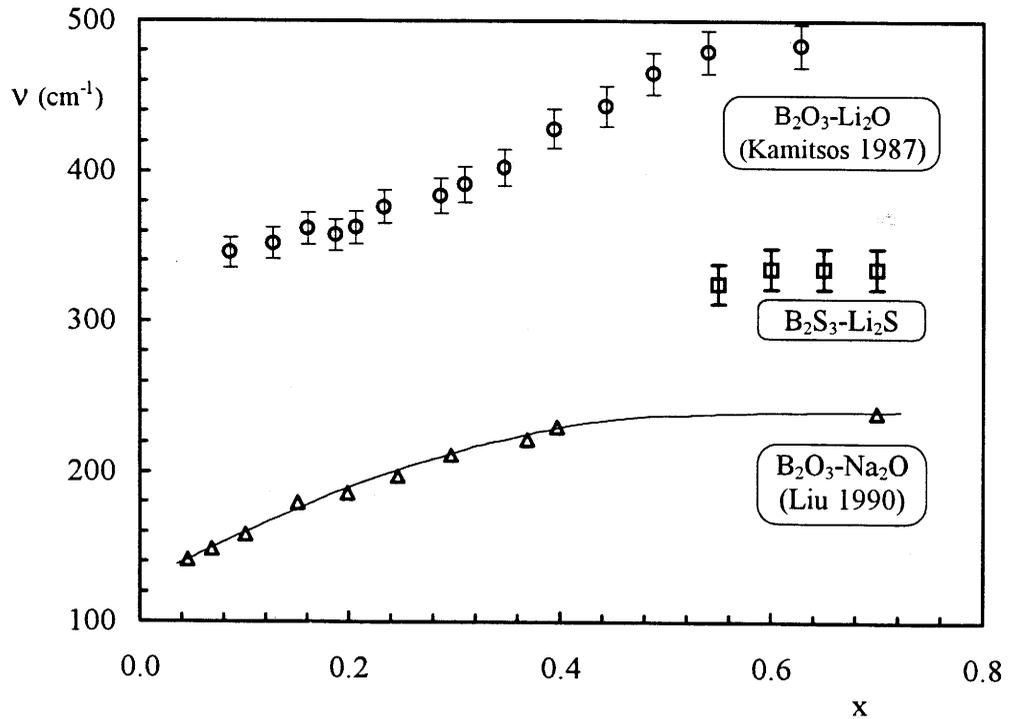


Figure III-20 : Fréquence de pic du spectre infrarouge lointain pour divers systèmes vitreux, en fonction du taux de modificateur.

Alors que la fréquence de pic augmente avec le taux de modificateur pour les taux inférieurs à 0,6 environ, elle reste constante au-delà. (La ligne tracée pour $B_2O_3-Na_2O$ est un guide pour les yeux (Liu *et al.* 1990), les barres d'erreur pour $B_2O_3-Li_2O$ sont proposées par Kamitsos (Kamitsos *et al.* 1987).

La similarité des spectres des verres $(1-x)B_2S_3 \cdot xLi_2S$ semble prouver que l'environnement du lithium est sensiblement identique quel que soit le taux de modificateur. Cet environnement doit être identique au niveau du polyèdre de coordination, mais aussi de la charge. Cela montre d'une part que l'environnement du lithium est tétraédrique sur tout le

domaine vitreux, puisque c'est le cas pour le verre le plus modifié comme nous l'avons suggéré au paragraphe III-3. D'autre part, la charge moyenne autour des ions lithium doit être la même pour tous ces verres. Or, le verre $x = 0,55$ comporte 60% d'atomes de soufre pontants, ce taux étant calculé à partir du taux d'atomes de bore tétravalents (33%), déterminé en RMN (Suh *et al* 1991). L'hypothèse qui permet ce calcul est l'absence de sulfures à trois liaisons covalentes. On pourrait supposer que les ions lithium environnés par des atomes de soufre pontants soient capables de les polariser, de telle sorte que la charge moyenne "vue par le lithium" soit équivalente à celle qui existe autour des ions lithium coordonnés exclusivement par des atomes de soufre non pontants. De plus, les charges négatives formellement apportées par les atomes de bore tétravalents pourraient venir se localiser préférentiellement sur ceux des atomes de soufre pontants qui sont en regard d'un ion lithium, plutôt que de se délocaliser sur les quatre atomes de soufre entourant l'atome de bore tétravalent. Une autre possibilité est de concevoir pour ces verres un modèle structural ressemblant au modèle de Greaves, décrit au paragraphe I-3a, est représenté à la figure I-3, pour un faible taux de modificateur. Dans cette approche, les cations mobiles sont tous environnés d'anions non pontants, des atomes de soufre pour nous, les atomes de soufre pontants et non pontants étant donc ségrégués.

Il est certainement difficile de trancher, mais il faut remarquer que la fréquence de pic de Li_2S se situe vers 350 cm^{-1} , comme le montre la figure III-21. Or dans ce composé, chaque ion lithium est environné par une charge -1 (4 charges (-2) réparties entre 8 tétraèdres), comme dans $\text{c-Li}_3\text{BS}_3$ (4 charges (-1) réparties entre 4 tétraèdres). En revanche, la fréquence de pic de c-LiAsS_2 se situe à 300 cm^{-1} , et les ions lithium de ce matériau sont environnés par trois atomes de soufre non pontants et un pontant (Seung à paraître). L'hypothèse de la polarisation des atomes de soufre pontants par les ions lithium ne semble donc pas adaptée à ce résultat. Toutefois, il faut rester très prudent, et ne pas exclure cette hypothèse.

A propos du pic de Li_2S , il faut noter que la fréquence donnée dans la littérature, 435 cm^{-1} (Chianelli *et al.* 1975), est différente de celle que nous avons obtenue, 350 cm^{-1} . Or, D.Y. Seung a montré que l'on retrouve la fréquence citée dans la littérature en utilisant des pastilles de KBr au lieu de pastilles de polyéthylène. En fait, avec des pastilles de KBr, il a obtenu comme nous un pic à 350 cm^{-1} , mais uniquement immédiatement après l'introduction de l'échantillon dans le spectromètre. Ce pic est ensuite très vite effacé par un pic plus intense à 435 cm^{-1} , la valeur mentionnée dans la littérature. Une mesure avec une cellule étanche utilisant des faces de CsI a donné le même résultat que la mesure dans le polyéthylène. Il semble donc

que ce dernier protège très efficacement le matériau que l'on inclut dedans, alors que la pastille de KBr n'empêche pas très longtemps son hydrolyse.

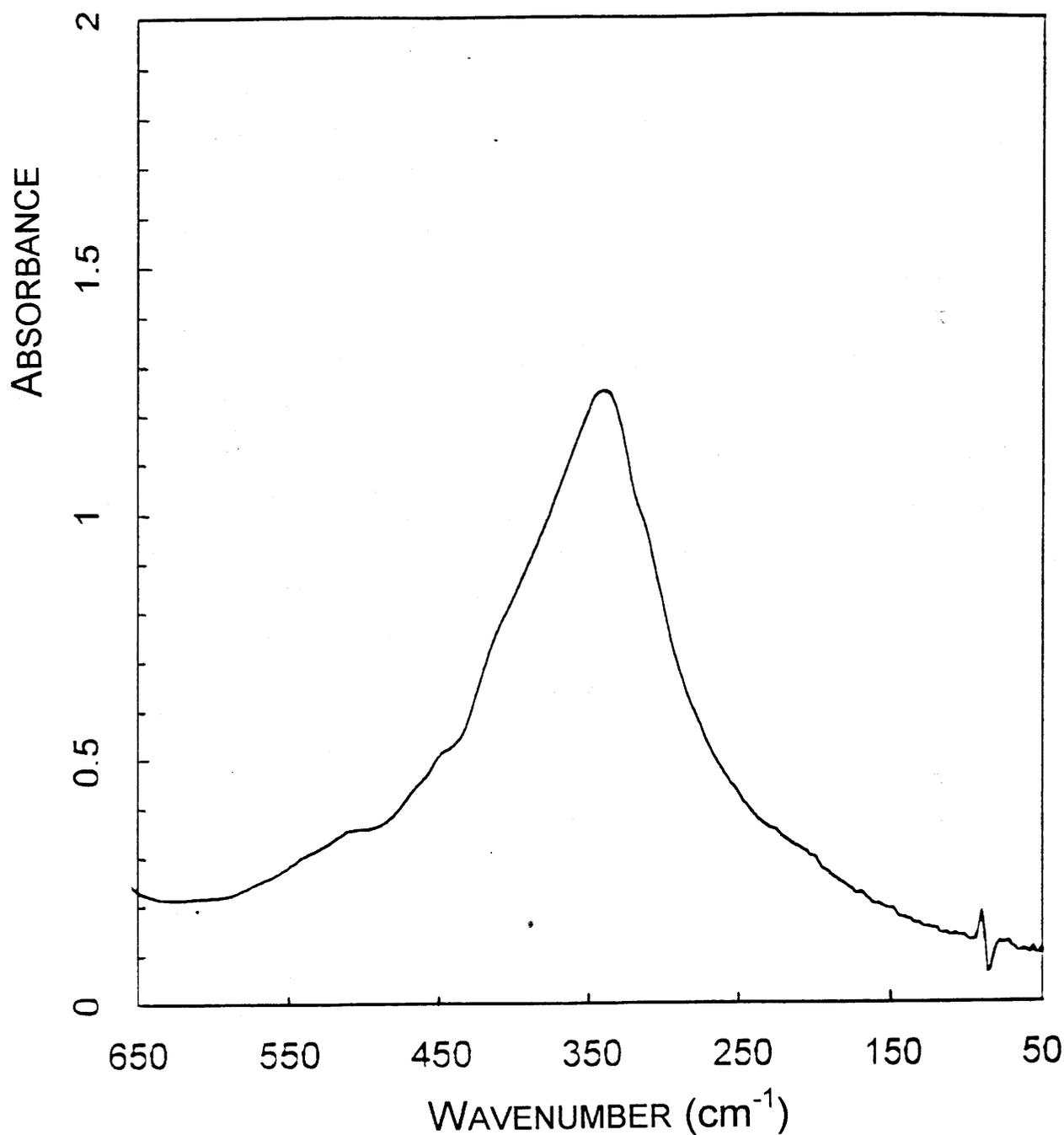


Figure III-21 : Spectre infrarouge lointain de Li₂S.

La fréquence de pic est voisine de 350 cm⁻¹, alors que la valeur proposée dans la littérature est de 435 cm⁻¹ (Chianelli *et al.* 1975).

c. Comparaisons cristal-verre

La figure IV-22 représente le spectre du verre $0,25\text{B}_2\text{S}_3$ $0,75\text{Li}_2\text{S}$ (soit $\alpha\text{-Li}_3\text{BS}_3$), ainsi que celui de la phase cristallisée de même composition, $\text{c-Li}_3\text{BS}_3$. Dans la zone comprise entre 50 cm^{-1} et 450 cm^{-1} , on observe deux principaux pics pour le cristal, à 350 cm^{-1} et à 200 cm^{-1} environ. Nous attribuons ces deux pics aux vibrations du lithium dans son site. Une preuve formelle serait d'étudier l'effet sur ces deux pics de la substitution isotopique du lithium 7 au lithium 6. Tarte a utilisé cette méthode pour de très nombreux oxydes cristallisés (Tarte 1964, Tarte *et al.* 1970). La figure IV-23 représente les spectres infrarouge lointain de $^7\text{Li}_2\text{CO}_3$ et $^6\text{Li}_2\text{CO}_3$ (Tarte 1963) Les quatre raies du spectre situées entre 50 cm^{-1} et 550 cm^{-1} sont décalées par la substitution isotopique, et sont donc attribuées aux vibrations des ions lithium dans leur tétraèdre d'ions oxygène. Pour Tarte, la multiplicité des bandes peut être due à deux causes : la déformation des tétraèdres LiO_4 et le fait qu'ils ne sont pas isolés les uns des autres, mais partagent des ions oxygène. Etant donné que nous avons obtenu pour Li_2S une seule raie (et encore une structure semble visible), il est possible que dans le cas de $\text{c-Li}_3\text{BS}_3$, l'effet déterminant soit la distorsion des tétraèdres, qui est relativement forte comme nous l'avons vu dans le paragraphe III-3. Quoi qu'il en soit, notre résultat comme celui de Tarte montre que l'on peut très bien avoir plusieurs raies pour la vibration de l'ion lithium dans un seul site. D'ailleurs, en théorie, la vibration d'une molécule XY_4 donne deux fréquences de vibration visibles en infrarouge, les modes ν_3 et ν_4 (Nakamoto). A plus forte raison, un tétraèdre déformé peut donner lieu à deux bandes ou davantage.

Le spectre du verre semble être l'enveloppe de celui du cristal. Les spectres de c-NaBO_2 et d'un verre de composition voisine $0,3\text{B}_2\text{O}_3$ $0,7\text{Na}_2\text{O}$ montrés par Angell, représentés à la figure IV-24, laissent la même impression. En conséquence, nous pensons que les deux composantes désommées par Kamitsos pourraient être dues toutes les deux à la vibration des ions lithium dans un seul site. Il ne nous semble en tout cas pas nécessaire de faire appel à deux types de sites pour interpréter ces deux bandes, puisque les deux bandes caractéristiques observées dans $\text{c-Li}_3\text{BS}_3$, ou celles observées par Tarte, ne correspondent qu'à un site. D'ailleurs, l'ensemble des résultats de Kamitsos s'interprète naturellement avec un seul site. Le carré de la fréquence de chaque bande de ce site doit bien être inversement proportionnel à la masse du cation conducteur, et proportionnel à la charge de l'environnement anionique. La décroissance de la largeur relative à mi-hauteur des bandes, en fonction du taux

de modificateur, qui a été soulignée par Ingram (Ingram *et al.* 1991), peut être le résultat de sites pour les ions lithium plus réguliers dans les verres les plus modifiés.

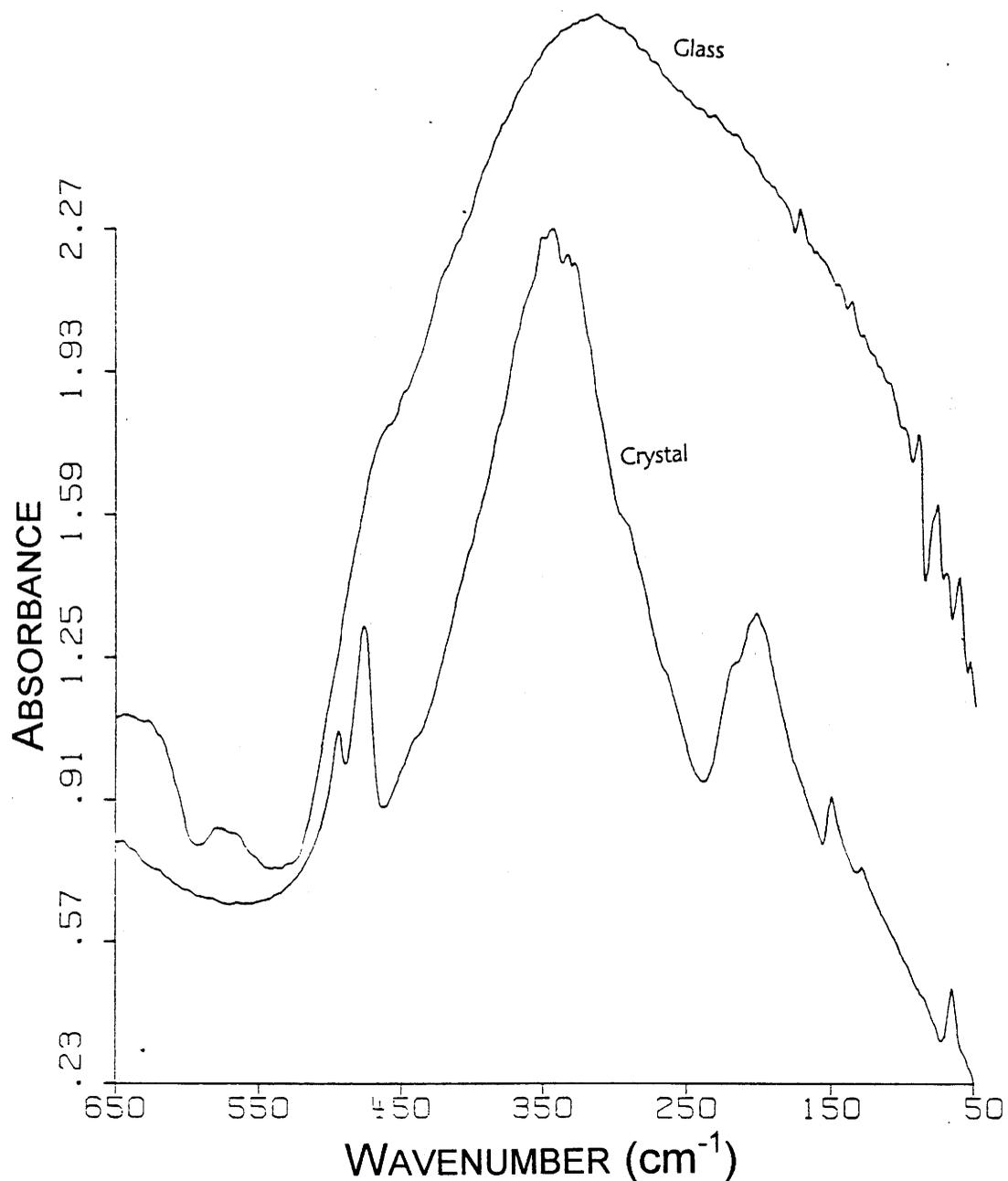


Figure III-22 : Spectres infrarouge lointain de v-Li₃BS₃ et c-Li₃BS₃.

Le spectre du cristal comporte deux pics pour un seul site du lithium. Celui du verre semble être son enveloppe.

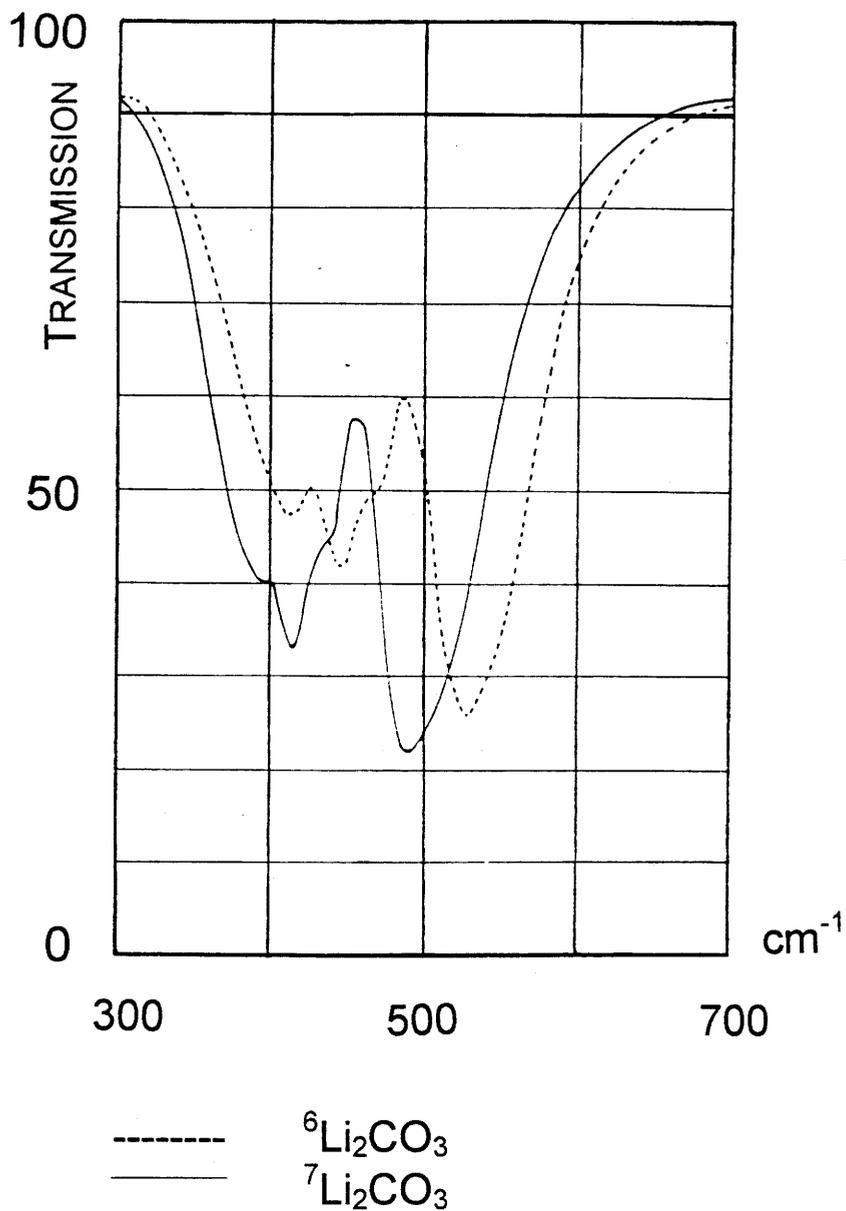


Figure III-23 : Spectres infrarouge lointain de ${}^6\text{Li}_2\text{CO}_3$ et ${}^7\text{Li}_2\text{CO}_3$, enregistrés par Tarte (Tarte 1963). Le décalage des deux bandes principales sous l'effet de la substitution isotopique permet de les attribuer aux vibrations du lithium dans son site. Dans cette phase cristallisée, on observe à nouveau deux bandes principales pour un seul type de site.

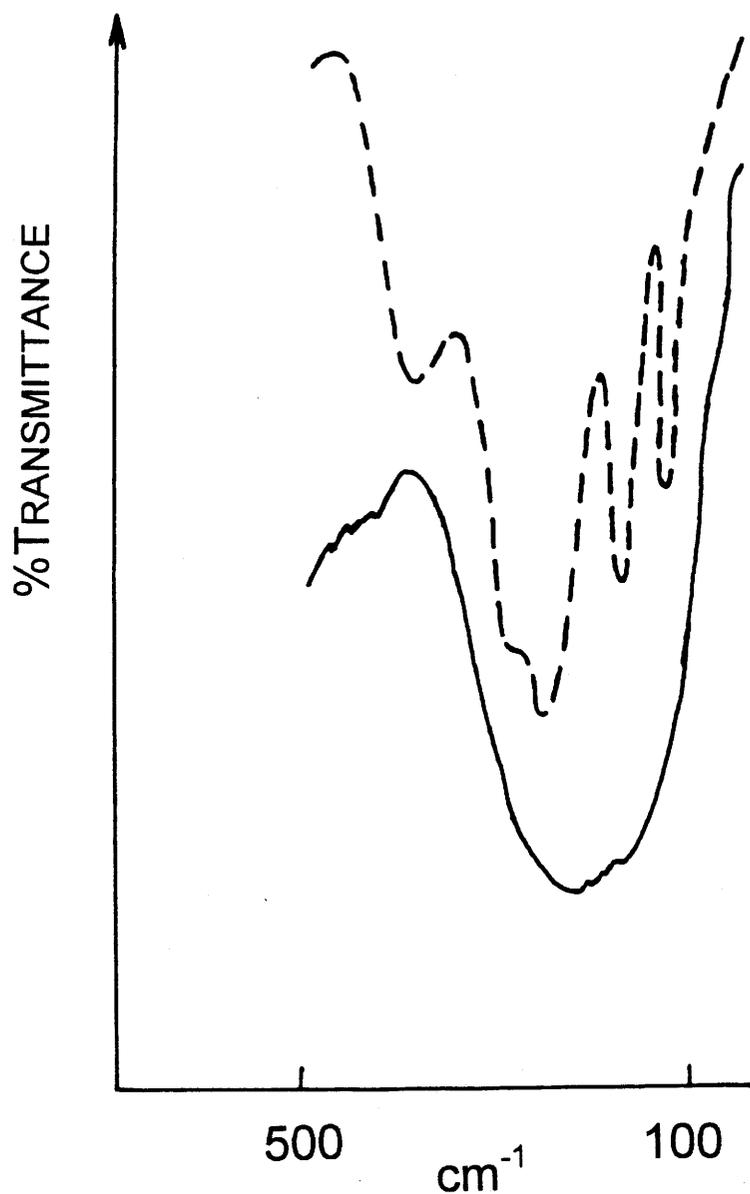


Figure III-24 : Spectres infrarouge lointain de NaBO_2 cristallisé et d'un verre de composition voisine $0,3\text{B}_2\text{O}_3$ $0,7\text{Na}_2\text{O}$, enregistrés par Angell (Liu *et al.* 1990).
Comme dans notre cas, le spectre du cristal comporte plusieurs bandes, et le pic du verre semble être l'enveloppe de celui du cristal.

III-6. CONCLUSION

Nous avons terminé le paragraphe précédent en affirmant qu'il est impossible selon nous de conclure à l'existence de deux types de sites pour l'ion conducteur, sur la base des résultats de spectroscopie infrarouge lointain. Mais cette éventualité n'est absolument pas exclue pour autant, même si l'on admet qu'un seul site donne lieu à deux bandes, voire à une raie plus complexe. En effet, il est tout à fait possible que les spectres infrarouge lointain des verres comportent deux de ces raies, voire davantage, mais une désomation est alors pratiquement irréaliste.

L'environnement du lithium qui nous semble se dessiner à la fin de ce chapitre pour les verres du système $B_2S_3-Li_2S$ est un tétraèdre d'atomes de soufre. La coordinence tétraédrique est établie pour $c-Li_3BS_3$ et a été suggérée pour $v-Li_3BS_3$ et les autres verres, à l'examen des spectres de diffusion de neutrons. Cette permanence de la coordinence tétraédrique nous semble tout à fait compatible avec le modèle de relaxation de site de Ingram et Bunde, puisque l'une des bases de ce modèle est que les cations conducteurs déterminent leur site (Bunde *et al.* 1994). Le site le plus favorable pour les ions lithium dans les verres du système $B_2S_3-Li_2S$ serait alors tétraédrique, et cette coordination serait maintenue sur tout le domaine vitreux grâce à la flexibilité de la matrice vitreuse. La spectroscopie infrarouge lointain a permis de confirmer l'existence du site tétraédrique, et de le préciser : le site des ions lithium serait sensiblement le même pour tous les verres, y compris pour les charges anioniques.

Dans une première hypothèse, le site d'un ion lithium pourrait être constitué d'atomes de soufre non pontants et pontants, les derniers étant alors polarisés de telle sorte que l'interaction des ions lithium avec un tel environnement soit comparable avec ce qu'elle est pour un tétraèdre d'atomes de soufre tous non pontants. Il est également possible que tous les ions lithium aient un environnement constitué d'atomes de soufre non pontants. Les atomes de soufre pontants et non pontants seraient alors ségrégués, à l'image du modèle CRN modifié de Greaves, illustré à la figure I-3 (Greaves 1985). La ségrégation que nous envisageons ici serait toutefois moins importante, car nos taux de modificateur sont forts.

Dans les deux cas, les mouvements des ions lithium doivent s'accompagner d'un mouvement de la charge anionique, soit d'une charge de polarisation, soit d'une charge réelle comme l'a envisagé Greaves. Cet auteur a supposé l'existence d'équilibres chimiques entre

anions pontants et non pontants, pour accompagner les déplacements des ions lithium (Greaves *et al.* 1994). Alors que Ingram et Bunde mettent l'accent plutôt sur le déplacement des anions constituant le site, Greaves met en avant celui de leur charge. A l'image du terme de relaxation de site de Ingram et Bunde, on pourrait parler de relaxation de charge anionique pour le modèle de Greaves, afin de souligner les aspects communs à ces modèles. Les deux proposent en effet une structure du verre hétérogène, en relation avec la diffusion des ions conducteurs.

Cependant, pour les faibles taux de modificateur, Kamitsos et Angell ont montré que l'environnement des ions conducteurs évolue avec le taux de modificateur (Kamitsos *et al.* 1987, Liu *et al.* 1990), comme l'illustre la figure III-20. Il y a donc modification soit du nombre de premiers voisins, soit de leur charge. Il semble donc que pour les faibles taux de modificateur, les modèles à relaxation de site (Ingram et Bunde) et les modèles à relaxation de charge anionique (Greaves) ne soient plus simultanément applicables.

Pour conclure, soulignons que les modèles que nous venons de citer semblent être la seule façon de comprendre les propriétés dynamiques des ions conducteurs en termes de structure. Nous verrons au chapitre cinq que la relaxation de la conduction électrique est habituellement plutôt discutée en termes de processus physiques, indépendamment de la structure. Il est possible que des modèles comme ceux de Ingram et Bunde ou de Greaves soient à l'origine d'une compréhension plus complète de ces phénomènes, en intégrant les aspects structuraux. Les résultats que nous avons obtenus dans ce chapitre ne sont pas assez complets pour discuter de leur validité, mais permettent de les aborder.

CHAPITRE QUATRE

LE SEL DOPANT DANS LES VERRES TERNAIRES

IV-1 INTRODUCTION

Les sels dopants ont été introduits dans les électrolytes solides pour améliorer leur conductivité, cet objectif étant très important pour les rendre concurrentiels vis à vis des électrolytes liquides. Le choix du sel dopant est à cet égard critique. Par exemple, les borates conducteurs du lithium sont dopés le plus efficacement par LiCl, et les thioborates par LiI, alors que l'on utilise AgI dans les phosphates conducteurs de l'argent.

Par analogie avec les électrolytes liquides, on dit souvent que l'on dissout le sel dopant dans la matrice vitreuse. Cependant, les mécanismes de conduction dans les verres et les liquides sont très différents, en particulier en ce qui concerne le rôle du "solvant". Angell a introduit la notion de découplage pour quantifier les relations entre les mouvements des ions conducteurs et du solvant (Angell 1983, 1986). Dans les électrolytes liquides, les deux types de mouvement sont corrélés et se traduisent donc par des temps de relaxation du même ordre de grandeur. En revanche, le rapport des temps de relaxation du solvant et des ions conducteurs peut atteindre 10^{14} dans les électrolytes solides : les mouvements des ions conducteurs sont alors découplés de ceux de la matrice, et il semble que la conductivité est d'autant plus élevée que le découplage est plus important. A propos de ce concept, il faut préciser que la conduction dans le modèle de Ingram et Bunde est bien de type solide (Bunde *et al.* 1994). Le site peut relaxer après le départ et l'arrivée d'un ion, mais cette relaxation n'est pas susceptible d'aider le saut ionique. Au contraire, un saut vers un site ayant perdu la mémoire de son occupation antérieure est plus difficile, comme nous l'avons vu au chapitre I-3a. Peut-être serait-il possible, dans le cadre de ce modèle, de définir un troisième temps de relaxation, celui du site, en plus de celui de l'ion conducteur et de celui du mouvement global de la matrice, négligeable dans les solides.

Dans les électrolytes solides, la concentration en ions conducteurs n'est pas forcément un paramètre décisif pour la conductivité. Ainsi, dans les verres du système $B_2S_3-Li_2S-LiI$, la concentration volumique en ions lithium diminue si l'on augmente le taux de sel dopant (Ménétrier *et al.* 1992a). L'augmentation généralement observée de la conductivité avec le taux de sel dopant n'est donc pas liée à la concentration totale en ions conducteurs.

Si l'évolution des entités structurales thioborées est un paramètre déterminant pour expliquer l'évolution de la conductivité dans les verres binaires, il n'en va pas de même en ce qui concerne les verres ternaires $(1-y)[(1-x)B_2S_3 xLi_2S] yLiI$ (Ménétrier *et al.* 1992a). La RMN

du bore 11 a montré en effet que le rapport du nombre d'atomes de bore tétravalents au nombre d'atomes de bore trivalents ne dépend pas du taux de sel dopant (Suh *et al.* 1991). Ce dernier interagit cependant avec les entités thioborées puisqu'il altère, faiblement, leurs vibrations caractéristiques, observées par diffusion Raman (Ménétrier *et al.* 1992b). Ce résultat, observé pour tous les systèmes vitreux, justifie à la fois l'appellation de sel "dopant" et la façon de désigner les verres ternaires utilisés ci-dessus : une valeur de x renvoie directement à une structure de la matrice vitreuse. Finalement, force est de constater que l'augmentation de la conductivité avec le taux de sel dopant n'est pas un phénomène facile à expliquer. Nous ne nous fixons pas ici un objectif si ambitieux, mais celui d'expliquer le cas inverse, particulier au système $B_2S_3-Li_2S-LiI$, d'une diminution de la conductivité avec le taux de sel dopant, à partir il est vrai d'une valeur relativement élevée de celui-ci.

La figure IV-1 représente l'évolution de l'énergie d'activation de la conductivité en courant continu, en fonction du taux de sel dopant y , pour les matériaux de la série $(1-y)[0,4B_2S_3-0,6Li_2S]yLiI$. On distingue nettement, comme pour les verres des autres séries étudiées précédemment (c'est à dire pour des valeurs de x différentes), deux régimes (Estournès 1992) :

- dans un premier régime, pour des valeurs de y comprises entre 0 et 0,4, l'énergie d'activation diminue légèrement, conformément à la tendance observée dans les autres systèmes vitreux.
- dans un second régime, pour des valeurs de y supérieures à 0,4, l'énergie d'activation augmente fortement, tant à l'intérieur du domaine vitreux ($y \leq 0,5$), que pour des matériaux pour lesquels des cristallites de LiI sont décelables par diffraction des rayons X ($y = 0,6$).

Puisque le sel dopant a peu d'effet sur la nature des entités structurales thioborées, l'augmentation de la conductivité dans les verres ternaires doit s'expliquer en partant de l'environnement des ions lithium. Notre but est de comprendre le phénomène inhabituel qui se produit dans le second régime. Les variations de l'énergie d'activation étant ici très importantes, il est probable que l'environnement du lithium est alors profondément bouleversé, et l'on peut espérer détecter ces changements structuraux plus facilement que ceux qui président aux relativement plus faibles variations de l'énergie d'activation dans le premier régime. Basée sur l'idée d'une continuité de structure entre les verres et le matériau $y = 0,6$ qui contient des

agrégats de LiI, l'existence d'agrégats de LiI dans le verre $y = 0,5$ a été avancée (Ménétrier *et al.* 1992a). Deux environnements existeraient alors pour les ions lithium dans ces deux matériaux : un environnement similaire à celui qui existe dans les verres moins dopés, et un environnement similaire à celui qui existe dans LiI. Ces deux environnements particuliers devraient pouvoir être détectés par RMN, puisque cette technique comme nous l'avons vu au paragraphe I-5d est sensible à l'environnement chimique du noyau sondé.

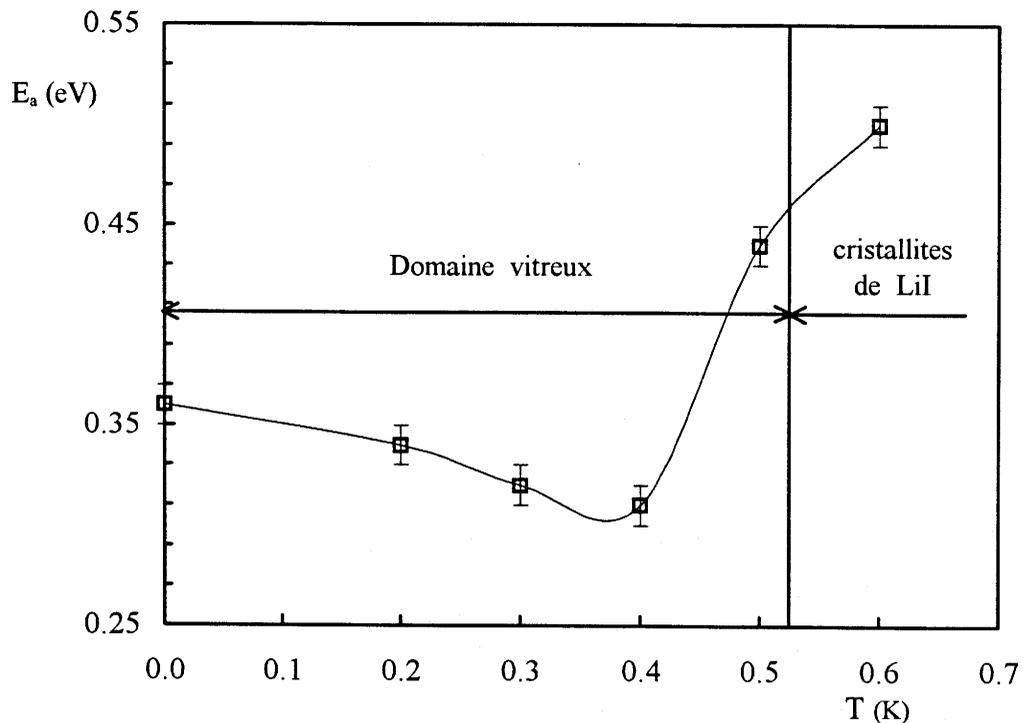


Figure IV-1 : Energie d'activation en fonction du taux de sel dopant, pour les verres de composition $(1-x)[0,4B_2S_3, 0,6Li_2S] yLiI$.

La diminution observée jusqu'à $y = 0,4$ est la tendance habituellement observée ; le but de ce chapitre est d'expliquer l'augmentation qui se produit au-delà, à l'intérieur du domaine vitreux comme pour le matériau $y = 0,6$ qui contient des agrégats de LiI.

IV-2. CONDITIONS DE L'ETUDE PAR RMN DU LITHIUM 7

a. Choix de la séquence

Le lithium 7, isotope dont l'abondance naturelle est de 93%, est un noyau de spin $3/2$. En supposant qu'une partie des ions lithium font partie d'agrégats de LiI, deux types d'environnements coexistent pour le lithium. Si un ion lithium est dissous dans la matrice vitreuse, son environnement est probablement irrégulier : il peut comporter des atomes de soufre pontants ou non pontants, ainsi que des ions iodures. En revanche, un ion lithium faisant partie d'un agrégat de LiI est dans un octaèdre d'ions iodures.

On pourrait penser utiliser les interactions quadripolaires pour distinguer les deux types de lithium. Le lithium 7 a en effet un fort moment quadripolaire, plus grand même que celui du bore 11. Or dans le cas de ce dernier, les interactions quadripolaires permettent, comme nous l'avons vu au paragraphe III-3, de distinguer l'environnement triangulaire de l'environnement tétraédrique. Mais l'intensité des interactions quadripolaires est aussi proportionnelle à l'importance du gradient de champ électrique sur le noyau sondé. La symétrie triangulaire du site dans le cas du bore provoque l'éclatement de la raie centrale. Dans le cas du lithium, on a bien deux types d'environnements, l'un très symétrique, l'autre plus irrégulier. Mais l'asymétrie de ce dernier n'est pas suffisante pour provoquer l'éclatement de la raie centrale : la figure IV-2 montre que les interactions quadripolaires ne produisent qu'un effet du premier ordre. Par ailleurs, les satellites sont bien visibles dans les séquences d'écho, alors qu'ils sont si étalés dans le cas du bore qu'ils ne sont pas décelables. Les interactions quadripolaires sont en fait beaucoup moins fortes dans le cas où les électrons créant le gradient de champ électrique sont mis en jeu dans une liaison ionique que s'ils participent à une liaison covalente, comme nous l'avons vu au paragraphe III-2b. Il n'est finalement pas possible de distinguer les deux types de lithium au travers des interactions quadripolaires.

Par ailleurs, l'interaction dipolaire n'apportant pas d'information facilement exploitable, il faut donc compter sur l'interaction de déplacement chimique pour détecter les ions lithium dans des agrégats de LiI. Cette interaction représente le couplage entre le champ externe H_0 et le spin nucléaire, par l'intermédiaire des électrons l'environnant. Elle est donc sensible à l'environnement chimique du noyau sondé. Nous avons vérifié que le lithium dans le verre binaire et le lithium dans LiI pur ont des déplacements chimiques différents, leurs raies centrales étant décalées de 0,6 kHz. Les composantes d'un signal unique décalées d'un tel écart

sont a priori facilement séparables dans une expérience utilisant la rotation de l'échantillon à l'angle magique (MAS), qui minimise les interactions dipolaires et quadripolaires et donc produit des raies très étroites. Malheureusement, il arrive que lors d'une telle expérience le bouchon du rotor de MAS s'ouvre pendant la rotation. Nous n'avons pas voulu prendre ce risque avec des sulfures. C'est donc dans une expérience statique que nous devons détecter l'écart de déplacement entre les deux types de lithium. Ce sera possible si l'élargissement dipolaire n'est pas trop grand par rapport à cet écart.

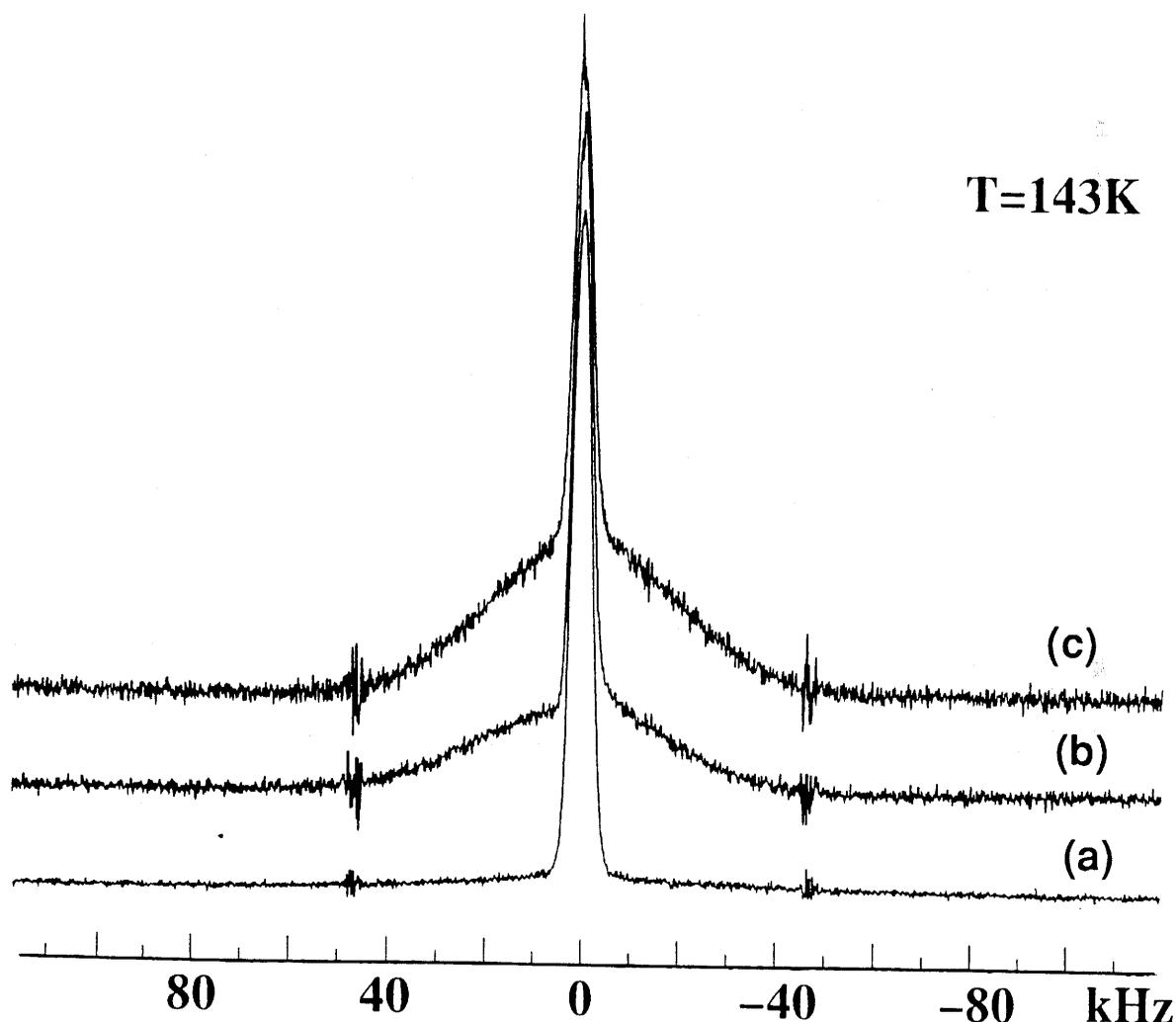


Figure IV-2 : Spectres du ${}^7\text{Li}$ dans le verre $0,4\text{B}_2\text{S}_3$ $0,6\text{Li}_2\text{S}$, obtenus avec différentes séquences.

- a : séquence simple : les satellites quadripolaires ne sont pas visibles, car les transitions correspondantes ont lieu pendant le temps mort.
- b : écho 90° - 64° : on obtient le rapport théorique, 60:40 entre la raie centrale et les satellites.
- c : écho 90° - 90° (écho solide) : les satellites sont exaltés.

Le choix de la séquence RMN est aussi très important. La relaxation (au sens de T_2^*) par les interactions quadripolaires peut en effet être si rapide qu'elle peut intervenir pendant le temps mort précédant l'enregistrement du signal dans une séquence simple. La figure IV-2 montre que c'est le cas pour le lithium dans le verre binaire $0,4B_2S_3$ $0,6Li_2S$. Les satellites quadripolaires ne sont pas visibles par la séquence simple, alors que la séquence d'écho 90° - 90° les exalte. La séquence d'écho 90° - 64° donne le rapport théorique de signal dans les satellites et dans la raie centrale, à savoir 60:40. Les raisons théoriques de ces refocalisations différentes sont complexes et ne seront pas abordées ici. Nous attendons le signal du lithium dans d'éventuels agrégats de LiI dans une partie de la zone où se développent les satellites quadripolaires. La séquence simple, qui les inhibe, est donc la mieux adaptée à la détection de ce signal.

b. Désommation des spectres

Pour clairement mettre en évidence le signal éventuel du lithium dans des agrégats de LiI, nous avons décidé de désommer les spectres RMN. Des désommations à différentes températures sont nécessaires pour confirmer la validité de la procédure. Pour le verre binaire, nous avons obtenu le résultat classique du rétrécissement par le mouvement :

- aux basses températures ($T \leq 163$ K), le spectre est une gaussienne,
- aux hautes températures ($T \geq 273$ K), c'est une lorentzienne,
- aux températures intermédiaires, nous l'avons désommé en une gaussienne et une lorentzienne centrées à la même fréquence. Ce résultat sera développé dans le chapitre VI consacré à la dynamique des ions conducteurs.

Quant au spectre du lithium dans LiI, c'est une gaussienne même à température ambiante : LiI est un mauvais conducteur ionique, les sauts sont donc rares, leur fréquence reste inférieure à celle de la raie rigide.

IV-3. AGREGATS DE LiI DANS LES VERRES TERNAIRES FORTEMENT DOPES

a. Détection des agrégats

Nous allons comparer les spectres d'un verre binaire ($y = 0$), de deux verres ternaires situés de part et d'autre du minimum de l'énergie d'activation ($y = 0,2$ et $y = 0,5$), ainsi que du matériau, hors du domaine vitreux, contenant des cristallites de LiI détectés par diffraction des rayons X ($y = 0,6$).

Le spectre du verre $y = 0,2$ est représenté à la figure IV-3a, pour une température de 183 K. C'est une raie symétrique, qui peut être à cette température désommée en une gaussienne et une lorentzienne. Ce spectre ne se distingue pas qualitativement de celui du verre binaire : les deux fonctions utilisées pour la désommation sont centrées à la même fréquence. Pourtant, dans le cas du verre ternaire, le lithium a au moins un ion iodure dans son voisinage. Une étude en MAS serait peut-être capable de distinguer ces environnements, par leurs différents déplacements chimiques.

Le spectre du matériau $y = 0,6$, qui contient des cristallites de LiI, est montré figure IV-3b, pour une température de 203 K. Ce spectre n'est pas symétrique, sa désommation requiert donc des fonctions lorentziennes et gaussiennes centrées à des fréquences différentes. Le meilleur accord est obtenu avec une gaussienne et une lorentzienne centrées à la même fréquence que pour le verre $y = 0,2$, plus une gaussienne décalée par rapport aux deux premières courbes, similaire en position et en largeur à celle obtenue pour le lithium dans LiI pur. Nous attribuons les deux premières fonctions aux ions lithium dissous dans la matrice vitreuse, et la troisième aux ions lithium contenus dans les cristallites de LiI.

La désommation du spectre du verre $y = 0,5$ pour une température de 143 K, représentée figure IV-3c, nécessite les mêmes fonctions que ci-dessus: une gaussienne et une lorentzienne rendant compte des ions lithium dissous dans la matrice vitreuse, plus une gaussienne décalée similaire à celle des ions lithium dans LiI pur. Ce résultat démontre la présence d'agrégats de LiI dans ce matériau, qui répond cependant bien à la définition d'un verre. En effet il ne diffracte pas les rayons X, ces agrégats étant probablement trop petits. Mais leur taille n'est pas un handicap pour leur détection par la RMN, il suffit qu'ils représentent un nombre suffisant d'ions lithium.

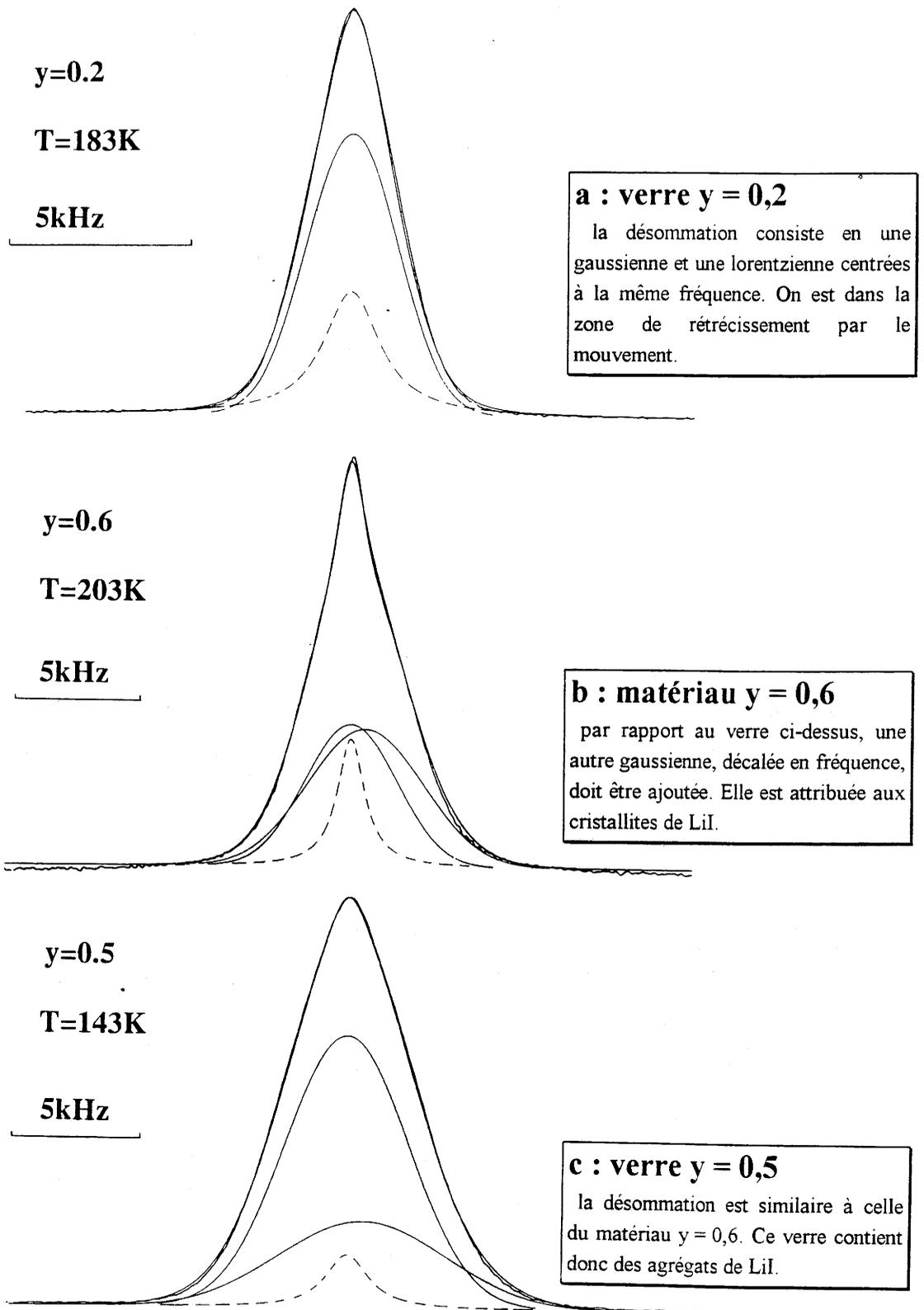


Figure IV-3 : Spectres du ${}^7\text{Li}$ pour des verres de composition $(1-x)[0,4\text{B}_2\text{S}_3\ 0,6\text{Li}_2\text{S}]_y\text{LiI}$, obtenus avec une séquence simple.

Ces spectres sont désommés en parties lorentziennes (pointillés) et gaussiennes (traits continus), les spectres expérimentaux et théoriques sont quasiment superposés.

Le cas du verre $y = 0,4$ est plus difficile. On est là aux limites de détection de la méthode, car la désomation est aussi bonne, que l'on ajoute ou pas une gaussienne représentant 5% d'ions lithium dans des agrégats de LiI.

b. Taux de lithium dissous

La RMN est une méthode quantitative : l'aire d'un signal est proportionnelle au nombre de noyaux qui y contribuent. On peut donc évaluer les fractions d'ions lithium présents dans les agrégats et dissous dans la matrice. Cependant il faut s'assurer que l'on observe la totalité des transitions ou bien comparer des signaux représentant des proportions identiques des transitions, pour les deux types de lithium. D'une façon générale, un spectre large correspond à une relaxation rapide. La FID est alors courte ; on en perd, pendant le temps mort, une proportion plus importante que pour une FID plus longue, c'est à dire un spectre plus étroit ou une relaxation plus lente. Dans le cas des ions lithium dissous dans la matrice, nous perdons avec la séquence simple presque tout le signal dû aux transitions extérieures, comme le montre la figure IV-2, et aussi une petite partie du signal dû aux transitions centrales. Pour les spins nucléaires des ions lithium présents dans les agrégats de LiI, on ne voit pas de satellites quadripolaires, la symétrie du gradient de champ électrique est donc trop forte pour qu'ils soient écartés suffisamment de la raie centrale. On ne perd donc pas dans ce cas spécifiquement les transitions extérieures. Cependant, le spectre correspondant aux ions lithium présents dans les agrégats de LiI étant plus large que celui qui correspond aux ions lithium dissous dans la matrice, on en perd une plus grande partie. Finalement, la fraction des transitions enregistrées dans le cas des ions lithium présents dans les agrégats de LiI est probablement supérieure à celle correspondant au cas des ions lithium dissous dans la matrice. Le problème du dénombrement ne se résout donc pas aussi bien que dans le cas du bore, où les satellites des atomes de bore tétraédriques sont nettement écartés de la raie centrale, ce qui permet de comparer les raies centrales uniquement (cf. III-2b). Malgré tout, les désomations effectuées à différentes températures conduisent à des taux d'ions lithium dans les agrégats très similaires. Le taux relatif d'ions lithium dans les agrégats de LiI obtenu par intégration des pics désommés est donc *a priori* surévalué, mais néanmoins proche de la réalité.

Finalement, on peut estimer le taux d'ions lithium présents dans les agrégats à environ 25% pour le verre $y = 0,5$. Celui-ci est donc similaire à un verre $y = 0,3$ qui contiendrait des agrégats de LiI. De même, le matériau $y = 0,6$ est similaire à un verre $y = 0,2$ qui contiendrait

des cristallites de LiI. Il semble donc que, au-delà de $y = 0,4$, plus on ajoute de LiI, moins il en reste réellement dissous dans le verre. Pour les fortes concentrations en LiI, on peut supposer que le liquide est saturé en LiI et que des nucléi de LiI se forment et croissent pendant la solidification des solutions fondues. Ces nucléi étant plus nombreux pour la solution $y = 0,6$, ils vont capter durant la trempe davantage de LiI initialement dissous que pour la solution $y = 0,5$. Le matériau $y = 0,6$ contiendra finalement moins de LiI dissous que le verre $y = 0,5$.

IV-4. CONCLUSION

Nous avons dans ce chapitre obtenu en fait un double résultat structural : des agrégats de LiI existent dans les verres de composition $(1-y)[0,4B_2S_3 \ 0,6Li_2S] \ yLiI$ pour les valeurs de y supérieurs à $0,4$; ces agrégats n'existent pas, ou bien en très faibles proportions, pour les verres les moins modifiés. Leur effet est d'augmenter la valeur de l'énergie d'activation de la conduction en courant continu, ce qui est à rapprocher du fait que la conductivité de LiI est très médiocre. Ce point sera discuté en détail dans le chapitre six consacré à la dynamique des ions lithium.

Ces résultats doivent être comparés à ceux qui ont été obtenus pour les verres à base d'oxydes dopés par AgI (Malugani 1978, Minami 1983). La situation dans ce cas est bien différente : la conductivité augmente continûment avec le taux de sel dopant, et semble tendre vers la valeur particulièrement élevée de la conductivité de la phase α -AgI. Cette dernière n'est plus stable à des températures inférieures à $146 \text{ }^\circ\text{C}$; la comparaison ci-dessus est donc basée sur une extrapolation à température ambiante de la valeur de sa conductivité à haute température. Certains modèles proposés pour les verres dopés par AgI considèrent des microdomaines de AgI, qui percolent pour une certaine valeur du taux de sel dopant (Martin 1992 et références citées). La conduction aurait principalement lieu dans ces microdomaines, de structure proche de celle de α -AgI, ce qui expliquerait l'excellente conductivité des verres dopés par AgI. Martin a aussi récemment proposé un modèle de "percolation graduelle", qui ne produit pas de seuil de percolation pour la conductivité et simule donc correctement les résultats expérimentaux (Martin 1992). Sa particularité est de considérer que la présence de microdomaines de AgI a un effet positif sur la conductivité de la matrice vitreuse. Martin

compare son modèle au modèle cluster-bypass de Ingram, décrit au paragraphe I-3a. Il conclut qu'il n'y a pas de désaccord entre les deux modèles, bien que le premier s'intéresse à l'ordre à courte distance, alors que le second traite plutôt de l'ordre à moyenne distance.

Le cas de nos verres semble différent à bien des égards de ce qui vient d'être décrit. D'une part, LiI est un médiocre conducteur ionique. Par ailleurs, nous pouvons affirmer qu'il n'existe pas de microdomaines de LiI dans nos verres les moins modifiés, ou alors en très faible proportion, quelle que soit leur taille. En effet, la RMN détecte un nombre d'ions lithium et non pas un cristallite d'une taille limite donnée, comme la diffraction des rayons X. Enfin, lorsque des agrégats du LiI existent, ils entraînent une diminution de la conductivité, bien qu'elle soit localisée dans la matrice vitreuse et non dans ces agrégats. Ce point sera discuté plus en détail dans le paragraphe VI-3. Néanmoins, on est tenté, à la lumière de nos résultats, d'imaginer les conséquences sur les résultats expérimentaux d'une situation dans les verres dopés par AgI qui serait comparable à ce qu'elle est dans nos verres. Si, dans un premier régime, AgI était bien dissous dans la matrice vitreuse, on aurait l'augmentation normale de la conductivité. Dans un deuxième régime, AgI pourrait précipiter sous une forme conductrice, entraînant une augmentation supplémentaire de la conductivité, tendant vers celle de α -AgI au fur et à mesure que les agrégats deviennent plus importants et nombreux. Un tel schéma explique l'absence de seuil de percolation dans l'évolution de la conductivité en fonction du taux de sel dopant. Finalement, la seule différence avec nos verres au lithium serait que des cristallites de AgI n'ont apparemment pas été détectés. Il est possible qu'ils s'agrègent sous une forme invisible par les rayons X, par exemple en formant des canaux.

La RMN a permis de mettre en évidence une nanostructure dans certains matériaux du système B_2S_3 - Li_2S -LiI, en fait ceux dont les compositions sont proches de celles qui caractérisent les limites du domaine vitreux. Ces limites ne sont donc pas absolument nettes, puisque l'on passe continûment d'un verre à un matériau contenant des cristallites de LiI.

La différence d'environnement que nous avons pu détecter est importante : un ion lithium environné d'ions iodure a pu être différencié d'un ion lithium environné d'ions sulfure. Des différences plus fines pourraient être observées en RMN avec rotation à l'angle magique, différences qui seraient les bienvenues pour apporter des preuves expérimentales en faveur de divers modèles qui supposent l'existence d'une structure hétérogène des verres, à l'instar de ceux que nous avons décrits au paragraphe I-3.

DYNAMIQUE
DES IONS
CONDUCTEURS

CHAPITRE CINQ

**SUR CERTAINS ASPECTS DE LA RELAXATION
DANS LES VERRES CONDUCTEURS IONIQUES**

V-1. INTRODUCTION

a. Relaxation

Considérons un système, soudain écarté de son état d'équilibre par une perturbation externe. On dira que le système est en relaxation pendant qu'il revient vers son état d'équilibre, ce processus n'étant pas instantané comme peut l'être la variation de la perturbation. Il y a donc un délai entre la réponse du système et la perturbation externe, on a pu dire que le système "se souvient" des excitations antérieures. L'auto-ajustement du système à la perturbation externe est décrit par une fonction du temps, appelée fonction de relaxation, paramétrée par une constante, le temps de relaxation, d'autant plus petit que la relaxation est rapide.

Pour étudier la relaxation d'un système, il y a deux possibilités. On peut d'une part exciter le système, puis observer dans le temps son retour à l'équilibre, comme par exemple en RMN pulsée. Il est aussi possible d'appliquer au système une excitation continue, et d'observer sa réponse en fonction de la fréquence de l'excitation, c'est à dire la variation de l'énergie dissipée ou absorbée, en fonction de l'énergie fournie. C'est ainsi que l'on procède généralement pour étudier la relaxation diélectrique ; c'est en RMN la méthode de l'onde continue. Pour qu'il y ait des transferts d'énergie efficaces, il faut que la période de l'excitation soit de l'ordre de grandeur du temps caractéristique du système. Par exemple, pour étudier la relaxation diélectrique dans les matériaux à dipôles permanents, dont le temps caractéristique est de l'ordre de 10^{-6} s, on applique au matériau un champ électrique d'une fréquence d'environ 10^{+6} Hz et on observe la réponse macroscopique du matériau. En revanche, un tel champ ne permet pas d'étudier la relaxation dipolaire électronique, car son temps caractéristique est si court que pour un champ de 1 MHz, la réponse semble instantanée. En RMN, l'excitation est en fait constituée par les fluctuations des interactions. Or, le temps caractéristique pour la relaxation spin-réseau est la fréquence de Larmor. Les fluctuations des interactions dues aux mouvements électroniques sont trop rapides pour provoquer une relaxation spin-réseau efficace, alors que celles qui sont provoquées par les sauts des ions conducteurs, avec des fréquences voisines de la fréquence de Larmor, sont bien adaptées. Toutefois, dans les matériaux paramagnétiques, l'intensité des interactions des spins nucléaires avec les électrons est si grande que les fluctuations des mouvements électroniques influencent très fortement la relaxation spin-réseau. Néanmoins, d'une façon générale, la variation temporelle de la

perturbation externe doit être adaptée au phénomène considéré, pour obtenir une relaxation efficace.

Le passage d'un état d'équilibre à l'autre se traduit au niveau microscopique par le franchissement d'une barrière de potentiel. L'énergie nécessaire étant fournie sous forme d'énergie thermique, le temps de relaxation est thermiquement activé et obéit à la loi d'Arrhénius :

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp \frac{E}{kT} ,$$

où l'énergie d'activation E est la hauteur de la barrière de potentiel et k la constante de Boltzmann. Sans perturbation externe, les transitions d'origine thermique se compensent, si bien que les grandeurs macroscopiques ne varient pas. Sous l'effet d'une perturbation anisotrope, une partie des transitions est polarisée, une grandeur macroscopique varie donc. Son évolution avec l'énergie fournie peut permettre de remonter aux mécanismes de relaxation. Par exemple le champ électrique macroscopique d'une assemblée de dipôles est nul sans perturbation. Si un champ électrique externe est appliqué, la probabilité des transitions orientées selon ce champ est légèrement supérieure à celle des autres transitions : une polarisation électrique macroscopique apparaît. On s'intéresse ici au domaine des réponses linéaires, où le système est faiblement perturbé par le champ externe. Si ce dernier est plus intense, la polarisation ne varie plus linéairement avec le champ.

Le phénomène de relaxation, comme sa définition très large le laisse supposer, existe dans tous les domaines de la physique : il y a des relaxations électriques, magnétiques, structurales... En fait, n'importe quelle action sur un système se traduit par une relaxation, à une échelle de temps déterminée. Le point intéressant est que la réponse d'un système s'exprime par des lois très voisines pour toutes les excitations de basse énergie, si bien que Ngai a pu forger le terme de "réponse dynamique universelle" (Ngai *et al.* 1988). En effet, une courbe représentant l'énergie dissipée en fonction de l'énergie fournie comme celle de la figure V-1 ne permet pas de reconnaître sous quelle forme, mécanique, électrique, ou magnétique, l'énergie est fournie. Comme le phénomène est thermiquement activé, cette forme spectrale peut être remplacée par une forme en température.

Dans le cadre plus restreint de la relaxation diélectrique, Jonscher a également insisté sur l'universalité du phénomène (Jonscher 1977). Dans une très large gamme de fréquences, le rapport de l'énergie absorbée à l'énergie dissipée est constant, quelle que soit la forme

structurale du matériau (monocristal, polycristal, amorphe), le type de liaison chimique, la nature des espèces polarisantes (dipôles, électrons en hopping, ions).

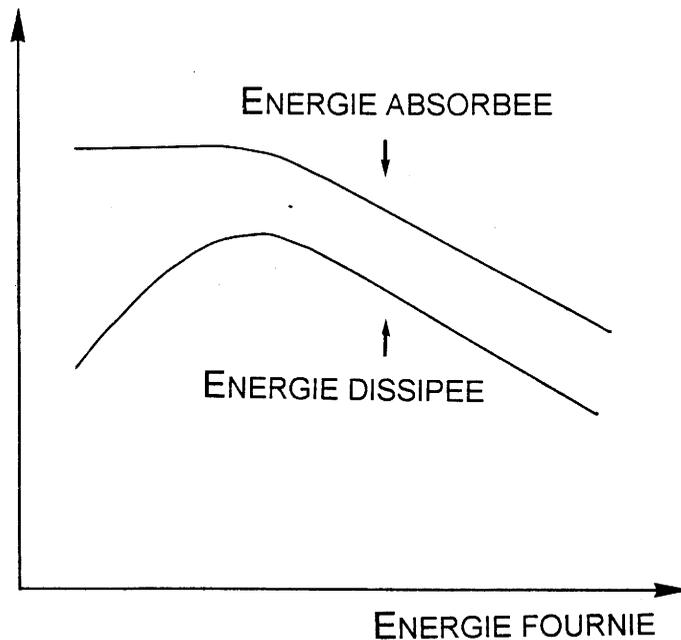


Figure V-1 : Réponse dynamique universelle : le logarithme des énergies dissipée et absorbée en fonction du logarithme de l'énergie fournie.

Les phénomènes indépendants de la fréquence ont été soustraits.

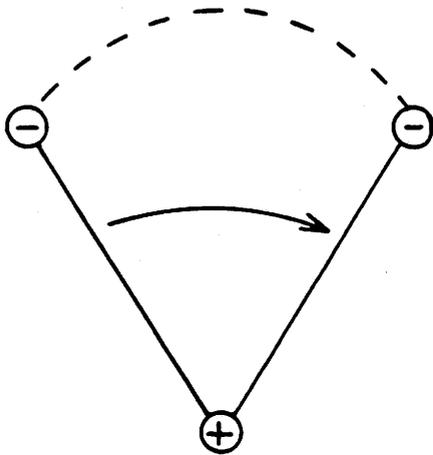
Les pentes de part et d'autre du maximum varient selon le phénomène et le matériau considérés. Toutefois, elles sont toujours parallèles à haute énergie : le rapport de l'énergie dissipée à l'énergie absorbée est constant.

b. Conducteurs ioniques amorphes et relaxations

Du point de vue de la relaxation, les diélectriques classiques peuvent être vus comme une assemblée de dipôles pouvant s'orienter préférentiellement sous l'action d'un champ électrique. La réponse de ce système à un champ de fréquence angulaire ω peut s'exprimer par la permittivité diélectrique complexe $\epsilon^*(\omega)$. Bien qu'ils ne comprennent pas de dipôles permanents, les conducteurs ioniques amorphes se comportent, en ce qui concerne leur permittivité diélectrique, comme les diélectriques classiques. Le mécanisme le plus évident pour expliquer ce comportement est le saut des porteurs de charge. Ainsi, l'on s'accorde à penser que la conduction ionique en fréquence (exprimée par la conductivité en fréquence,

définie par la différence entre la conductivité totale et la conductivité en courant direct) et la relaxation diélectrique (exprimée par la permittivité) sont deux facettes d'un même phénomène dans les conducteurs ioniques amorphes, et l'on parlera aussi bien de relaxation de la conduction ionique (electrical conductivity relaxation, ECR). En revanche, de larges débats demeurent, pour savoir si la conduction en fréquence et la conduction en courant continu sont induites par strictement les mêmes mécanismes microscopiques. Nous reviendrons plus loin sur ce problème. Il est en tout cas schématiquement simple de comprendre l'analogie entre la rotation d'un dipôle et le saut d'un porteur de charge, comme le montre la figure V-2. L'étude de la relaxation de la conduction électrique doit donc permettre d'obtenir des informations sur la dynamique des ions conducteurs.

Rotation d'un dipôle,
autour d'une charge positive fixe



Saut d'un ion lithium entre deux sites,
à travers une fenêtre constituée
par deux anions chargés négativement

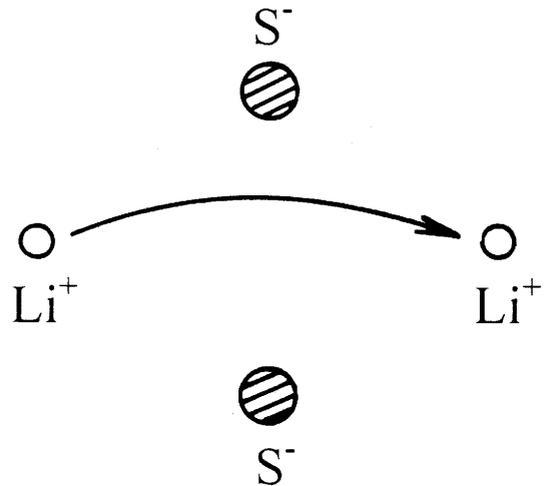


Figure V-2 : Comparaison entre la rotation d'un dipôle et le saut d'un cation. En ce qui concerne le déplacement des charges, les deux phénomènes sont équivalents, et se traduisent par des évolutions comparables de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence.

Nous avons vu que le retour à l'équilibre d'un système de spins après excitation par un champ radiofréquence se fait selon deux processus distincts (I-5.e). Dans la relaxation spin-spin, caractérisée par le temps T_2 , l'énergie est répartie entre tous les spins, sous l'effet des fluctuations temporelles des composantes perpendiculaires au champ statique des diverses interactions. Dans la relaxation spin-réseau, caractérisée par le temps T_1 , l'énergie des spins est transférée au réseau sous l'effet des fluctuations temporelles des composantes parallèles au champ statique des diverses interactions (Bray *et al.* 1988). Les études portent en général sur T_1 , et on parle de relaxation spins nucléaires-réseau (nuclear spin-lattice relaxation, NSLR ou SLR). Comme les fluctuations responsables de la relaxation sont essentiellement dues, dans les conducteurs ioniques, aux sauts des ions d'un site à l'autre, l'objectif des études de temps de relaxation RMN est de remonter aux caractéristiques du mouvement ionique.

Il existe d'autres techniques d'étude de la dynamique des ions mobiles, comme la spectroscopie de corrélation de photons ou la diffusion quasi-élastique de neutrons. Nous n'en parlerons pas dans la suite, mais l'analogie que nous allons développer entre les relaxations de la conduction électrique et des spins nucléaires pourrait s'étendre à ces techniques. Le paragraphe suivant est consacré aux nombreuses grandeurs qui décrivent ces phénomènes et à leurs relations. Nous ferons part ensuite de quelques résultats expérimentaux, avant de traiter certains aspects de modèles parmi les plus couramment cités.

V-2. LES GRANDEURS PHYSIQUES

Les grandeurs physiques utilisées pour décrire la relaxation sont des fonctions explicites de la fréquence ou du temps, paramétrées par le temps de relaxation ; à travers ce dernier, elles dépendent en outre implicitement de la température. Les grandeurs temporelles ne sont généralement pas accessibles directement par l'expérience, mais elles sont reliées aux grandeurs dépendant de la fréquence.

a. Domaine de fréquence

Etant donné l'universalité du phénomène de relaxation diélectrique, il n'est pas surprenant que de nombreuses grandeurs physiques soient utilisées pour le décrire, tant dans le domaine de fréquence que dans le domaine temporel. L'impédance complexe $Z^*(\omega)$ est la grandeur couramment mesurée pour les fréquences inférieures à 1 MHz. Elle dépend des caractéristiques géométriques de l'échantillon, alors que les grandeurs que nous introduisons ci-dessous ne dépendent que du matériau, c'est à dire comprennent le facteur géométrique. Trois grandeurs principales sont utilisées dans le domaine de fréquence. La permittivité complexe $\epsilon^*(\omega)$ est déduite des mesures à haute fréquence (voir I-4.c), les autres grandeurs utilisées sont la conductivité $\sigma^*(\omega)$ et le module électrique $M^*(\omega)$. Les relations entre ces grandeurs sont :

$$\epsilon^*(\omega) = \sigma^*(\omega)/(i\omega\epsilon_0) \quad ,$$

$$M^*(\omega) = 1/\epsilon^*(\omega) \quad .$$

Comme la partie réelle de la conductivité totale $\sigma^*(\omega)$ est toujours supérieure à la conductivité en courant continu σ_{dc} , on définit la conductivité en fréquence $\sigma_{ac}^*(\omega)$:

$$\sigma_{ac}^*(\omega) = \sigma^*(\omega) - \sigma_{dc} \quad .$$

On définit de même une permittivité ne prenant pas en compte la conductivité en courant continu :

$$\epsilon_p^*(\omega) = [\sigma^*(\omega) - \sigma_{dc}] / (i\omega\epsilon_0) = \sigma_{ac}^*(\omega) / (i\omega\epsilon_0) \quad .$$

La partie imaginaire de $\epsilon_p^*(\omega)$ est proportionnelle à l'énergie dissipée, elle s'appelle "perte diélectrique". On définit également une permittivité normalisée :

$$\epsilon_n^*(\omega) = [\epsilon_p^*(\omega) - \epsilon(\infty)] / [\epsilon(0) - \epsilon(\infty)] \quad ,$$

où $\epsilon(0)$ est la permittivité du matériau à fréquence nulle et $\epsilon(\infty)$ la permittivité due aux processus instantanés à cette échelle, c'est à dire la valeur plateau atteinte vers 50 GHz. Cette grandeur est parfois notée $\chi^*(\omega)$, bien que ce symbole désigne habituellement la susceptibilité ($\chi = 1 + \epsilon$).

Les parties réelles et imaginaires de toutes ces grandeurs sont reliées par les relations de Kramers-Kronig. L'énergie absorbée E_a se calcule à partir de leur partie réelle, en phase

avec l'excitation, alors que l'énergie dissipée E_d se calcule à partir de leur partie imaginaire, en quadrature de phase avec l'excitation, E_0 étant l'amplitude du champ électrique appliqué à l'échantillon, V son volume :

$$\frac{E_a}{V} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \cdot E_0^2 \cdot \text{Re}(\epsilon^*(\omega)) \quad .$$

$$\frac{E_d}{V} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \cdot E_0^2 \cdot \text{Im}(\epsilon^*(\omega)) \quad .$$

La plupart des études de relaxation des spins nucléaires portent sur la relaxation spin-réseau. Nous nous intéresserons donc ici surtout à T_1 . La quantité réellement mesurée dans une séquence (180° - τ - 90°) est, comme nous l'avons vu (cf. I.5e), l'aimantation parallèle au champ statique, $M_z(\tau)$, ramenée sur l'axe Oy' pour la mesure, après un délai τ suivant le pulse de 180° . Cette grandeur est proportionnelle à l'énergie absorbée. Le temps de relaxation spin-réseau T_1 est défini si la décroissance de $M_z(\tau)$ est exponentielle :

$$M_z(\tau) - M_0 = -M_0 \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \quad .$$

Dans le cas de l'interaction quadripolaire, cette décroissance temporelle exponentielle de M_z n'est pas évidente. On a en effet pour cette interaction :

$$M_z(\tau) - M_0 = -M_0 \left\{ \frac{1}{5} \exp(-2W_1\tau) + \frac{4}{5} \exp(-2W_2\tau) \right\} \quad ,$$

où W_1 et W_2 sont les probabilités des transitions $\Delta m = \pm 1$ et $\Delta m = \pm 2$. En général, la décroissance de M_z est donc bi-exponentielle dans ce cas. Cependant, comme l'ont fait remarquer Martin et Torgeson (Trunnell *et al.* 1992), si les probabilités W_1 et W_2 sont très voisines, la décroissance de M_z est bien exponentielle et T_1 est défini, comme en l'absence d'interactions quadripolaires. Il est facile de s'assurer expérimentalement de l'exponentialité de M_z , de nombreux travaux ont montré que c'est bien le cas en ce qui concerne le lithium 7 (Grüne *et al.* 1991, Göbel *et al.* 1979), alors que ce n'est pas vrai pour le sodium 23.

D'autres conditions équivalentes pour l'existence d'un temps de relaxation spin-réseau défini sont parfois mentionnées dans la littérature. Ainsi, on trouve parfois que les conditions initiales doivent correspondre à la saturation de toutes les transitions. Une autre formulation, utilisée par Müller-Warmuth ou Göbel (Grüne *et al.* 1991, Göbel *et al.* 1979), est que les interactions dipolaires doivent être suffisamment importantes pour maintenir une température

de spin uniforme dans tout l'échantillon. Cela peut être le cas même si c'est l'interaction quadripolaire qui domine la relaxation spin-réseau.

Le temps de relaxation spin-réseau est relié à la densité spectrale du mouvement $J(\omega)$:

$$T_1^{-1} = C [J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)] \quad ,$$

où ω_0 est la fréquence de Larmor et C une constante dépendant de l'interaction responsable de la relaxation. Cette relation a d'abord été démontrée pour la relaxation par les interactions dipolaires (Bloembergen *et al.* 1948), mais elle est valable quelle que soit l'interaction (Canet 1991). Dans le cas de l'interaction quadripolaire, elle est exacte pour un spin 1, et c'est une bonne approximation pour un spin 3/2, dans la mesure où la décroissance de M_z est exponentielle. Elle suppose des fluctuations isotropes de l'interaction considérée, cette condition est remplie pour des verres ou des poudres. C'est en fait la valeur de la constante C qui permet d'affirmer pour un matériau donné que la relaxation spin-réseau est bien dominée par l'interaction quadripolaire. Cette valeur peut être déterminée expérimentalement et comparée aux grandeurs théoriques pour diverses interactions (Göbel *et al.* 1979).

b. Domaine de temps et relation avec le domaine de fréquence

Les fonctions pertinentes dans le domaine temporel sont celles que l'on peut relier aux grandeurs dépendant de la fréquence. Ce sont des fonctions de corrélation de grandeurs physiques (appelées souvent fonctions de relaxation si elles sont déterminées expérimentalement), définies pour une grandeur $F(t)$ par :

$$\langle F(0).F(t) \rangle = \frac{1}{\tilde{\tau}} \int_0^{\tilde{\tau}} F(t').F(t+t').dt' \quad ,$$

qui correspond à la probabilité pour que la grandeur F prenne la valeur $F(t)$ au temps t , sachant qu'elle avait la valeur $F(0)$ au temps 0. $\tilde{\tau}$ est un temps long par rapport aux fluctuations de $F(t)$.

On définit la fonction de corrélation de la densité de courant électrique $\mathbf{J}(t)$ qui s'établit sous l'effet de la perturbation externe :

$$\phi(t) = \langle \mathbf{J}(0).\mathbf{J}(t) \rangle \quad .$$

On peut l'exprimer en fonction de la vitesse des ions mobiles :

$$\phi(t) = \frac{e^2}{V^2} \sum_{i,j}^N \langle \mathbf{v}_i(0).\mathbf{v}_j(t) \rangle \quad .$$

La relation entre $\phi(t)$ et $\sigma^*(\omega)$ est une simple transformée de Fourier, prise entre 0 et l'infini :

$$\sigma^*(\omega) = \frac{V}{3kT} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(t) \rangle \cdot \exp(i\omega t) \cdot dt$$

Cette relation est connue sous le nom de formule de Kubo, elle s'applique dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire. De manière condensée :

$$\phi(t) = \langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(t) \rangle, \quad \sigma^*(\omega) \propto F(\phi(t)),$$

où F représente une transformée de Fourier.

On trouve aussi d'autres définitions et relations :

$$\phi(t) = \frac{E(t)}{E_0}, \quad \text{associée à :} \quad M^*(\omega) = M_{\infty} [1 - F(-\partial\phi(t) / \partial t)],$$

$$\phi(t) = \frac{I(t)}{E_0}, \quad \text{associée à :} \quad \epsilon_n^*(\omega) = \epsilon_{\infty} [F(-\partial\phi(t) / \partial t)],$$

où $E(t)$ et $I(t)$ sont le champ et le courant internes macroscopiques provoqués par une excitation externe d'amplitude E_0 .

L'expression analytique de la fonction de corrélation RMN dépend de l'interaction responsable de la relaxation (Abragam 1961). Elle s'écrit d'une façon générale :

$$\phi(t) = \frac{1}{N} \sum_{i \neq j}^N \langle F_{ij}^{(q)}(0) \cdot F_{ij}^{(q)}(t) \rangle,$$

où les $F_{ij}^{(q)}(t)$ représentent les fluctuations des positions atomiques pertinentes pour l'interaction considérée. Par exemple, pour l'interaction quadripolaire, on a :

$$F_{ij}^{(q)}(t) = q \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \cdot Y_2(q) \cdot \Omega_{ij} / r_{ij}^3,$$

où r_{ij} est la distance caractéristique de la fluctuation.

La densité spectrale est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation :

$$J(\omega) = F(\phi(t)).$$

Pour conclure, remarquons que les expressions analytiques des fonctions de corrélation prennent bien en compte le mouvement des ions conducteurs, à travers leur vitesse ou la distance de saut, mais elles sont trop complexes pour être calculées. Dans les modèles, elles sont donc remplacées par des fonctions plus ou moins empiriques, mais qui ne sont pas forcément reliées explicitement au mouvement des ions conducteurs. L'expérience montre que

ces fonctions dépendent, comme les grandeurs du domaine de fréquence, d'un paramètre thermiquement activé, le temps de corrélation ou temps de relaxation.

c. Modèles de base

Les premiers modèles ont postulé une décroissance exponentielle de la fonction de corrélation, que ce soit en conduction ou en RMN. Le temps de corrélation est en outre explicitement relié au mouvement ionique.

Le modèle de Debye, initialement destiné à expliquer la réponse des molécules polaires à l'état gazeux ou liquide (Debye 1945), a été ensuite appliqué à la relaxation de la conduction ionique. Debye a considéré un ensemble de dipôles identiques sans interaction entre eux, en rotation dans un liquide visqueux ou sautant entre deux orientations préférentielles séparées par une barrière de potentiel. On a alors :

$$\phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

où τ , qui est thermiquement activé, représente l'inverse de la fréquence de saut des ions conducteurs :

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E}{kT}\right).$$

La partie réelle de la conductivité en fréquence est alors :

$$\sigma_{ac}(\omega) \propto \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}.$$

Ce modèle prédit donc, dans une représentation de $\text{Ln}(\sigma_{ac}(\omega))$ en fonction de $\text{Ln}(\omega)$:

- une droite de pente 2 pour $\omega\tau \ll 1$,
- une droite horizontale pour $\omega\tau \gg 1$.

Dans le diagramme d'Argand, représentant la partie imaginaire d'une grandeur en fonction de sa partie réelle, on obtient un demi-cercle centré sur l'axe réel, pour l'impédance ou pour la permittivité électrique. Dans la représentation de la perte diélectrique en fonction du logarithme de la fréquence, un pic symétrique de largeur à mi-hauteur de 1,14 décades. Ces résultats sont représentés à la figure V-3a, V-3b et V-3c.

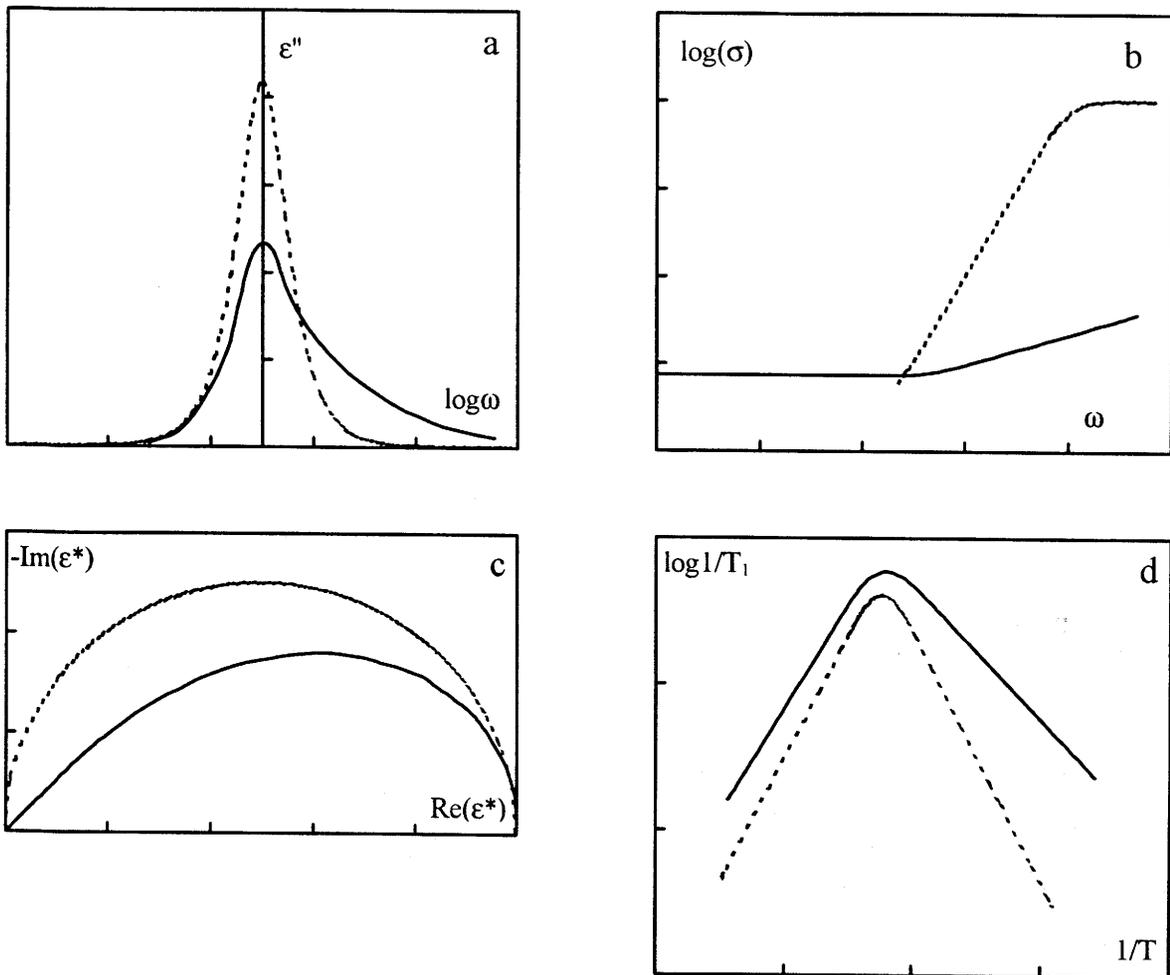


Figure V-3 : Les prédictions des modèles de Debye et BPP dans les représentations les plus souvent utilisées.

Les prédictions sont représentées par des traits en pointillés, alors que les résultats expérimentaux sont figurés par des traits continus. Il apparaît clairement que ces modèles ne rendent pas compte des résultats expérimentaux.

Dans les spectromètres RMN modernes, le champ statique est obtenu au moyen d'un aimant supraconducteur. Il est donc très intense mais sa valeur est fixe. Il en résulte que la fréquence de Larmor est fixe pour un noyau donné. C'est pour cette raison que la majorité des études se font en fonction de la température. Le premier modèle proposé pour rendre compte des mesures de temps de relaxation est celui de Bloembergen-Purcell-Pound (BPP) (Bloembergen *et al.* 1948). Dans ce modèle, le temps de corrélation de la relaxation spin-réseau est assimilé à l'inverse de la fréquence de saut des ions mobiles. Il y a donc un lien direct et précis entre le mouvement des ions, tel que la conductivité peut le mesurer, et la RMN. La fonction de corrélation RMN est une simple exponentielle :

$$T_1^{-1} \propto \tau_0 \cdot \exp \frac{E}{kT} , \quad \text{pour } \omega_0 \tau \ll 1, \text{ donc pour les hautes températures,}$$

$$T_1^{-1} \propto \frac{1}{\tau_0 \omega_0^2} \exp - \frac{E}{kT} , \quad \text{pour } \omega_0 \tau \gg 1, \text{ donc pour les basses températures.}$$

Ainsi, dans une représentation de $\text{Ln}(T_1^{-1})$ en fonction de $1/T$, on obtient un pic symétrique avec deux branches asymptotiques, de pente E/k pour les hautes températures et $-E/k$ pour les basses températures, comme l'illustre la figure V-3d. En outre, à basse température, T_1^{-1} varie avec la fréquence en ω_0^{-2} .

La figure V-3 montre diverses représentations des grandeurs expérimentales, dans le cas des modèles de Debye et de BPP et dans celui d'un matériau réel. Quelle que soit la représentation utilisée, il apparaît clairement que les modèles de Debye et BPP ne rendent pas compte du comportement du matériau. En effet, dans le modèle de Debye, le pic $\epsilon''(\omega)$ est trop fin, la courbe dans le diagramme d'Argand est trop circulaire, ou la pente de la conductivité à haute fréquence est trop forte. En ce qui concerne le modèle BPP, le pic de $\text{Ln}(T_1^{-1})$ en fonction de $1/T$ est symétrique, à la différence de la courbe expérimentale. Plusieurs hypothèses du modèle de Debye peuvent être remises en question :

- peut-on assimiler le saut d'un porteur de charge à la rotation d'un dipôle?
- tous les sauts sont-ils identiques?
- quelle est l'importance des interactions entre porteurs de charge?
- peut-on assimiler les interactions entre les porteurs de charge et la matrice à un saut par-dessus une barrière de potentiel, de hauteur et de formes fixes?

Tous les modèles tentant d'expliquer la relaxation diélectrique répondent négativement à l'une de ces questions et des problèmes similaires existent dans le cas du modèle BPP.

L'amélioration des instruments de mesure a rendu possible l'exploration d'une très vaste gamme de fréquence et de température. On dispose donc d'un ensemble de résultats considérable, que certains auteurs se sont efforcés de décrire d'une façon globale, faisant ressortir "l'universalité" du comportement. Avant de voir les modèles qu'ils ont proposés, examinons plus en détail les résultats expérimentaux.

V-3. LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

a. Permittivité et module électrique

Dans les années quarante, en étudiant les membranes cellulaires, Cole et Cole ont proposé une expression empirique de la permittivité, s'écartant du modèle de Debye (Cole *et al.* 1941) :

$$\varepsilon_n^*(\omega) = \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad , \quad \text{au lieu de :} \quad \varepsilon_n^*(\omega) = \frac{1}{1 + i\omega\tau}$$

Cette expression, dans laquelle α est un paramètre sans sens physique, produit un pic plus large que le pic de Debye dans la représentation de $\varepsilon''(\omega)$ en fonction de ω et un demi-cercle dont le centre est situé sous l'axe réel dans le diagramme d'Argand. Pour rendre compte des dissymétries des pics de $\varepsilon''(\omega)$, Cole et Davidson ont proposé en 1950 l'expression suivante (fonction CD), empirique elle aussi (Davidson *et al.* 1950) :

$$\varepsilon_n^*(\omega) = \frac{1}{(1 + i\omega\tau)^\beta}$$

Cette expression, dans laquelle β est purement empirique, est encore couramment utilisée. La figure V-4 représente des résultats expérimentaux simulés au moyen de cette expression (Cole *et al.* 1991).

Le module électrique a été introduit en 1972 par Moynihan et Macedo, par analogie avec le formalisme utilisé pour décrire la relaxation mécanique (Provenzano *et al.* 1972). Ces auteurs ont travaillé dans le domaine temporel et ont successivement proposé plusieurs expressions pour $\phi(t)$. Dans un premier temps, ils ont supposé l'existence d'une distribution de temps de relaxation $g(\tau)$:

$$\phi(t) = \int_0^\infty g(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau \quad , \quad \text{au lieu de} \quad \phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Puis ils ont été les premiers à utiliser dans ce domaine la fonction de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) (Moynihan *et al.* 1973) :

$$\phi(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right)$$

268 °C

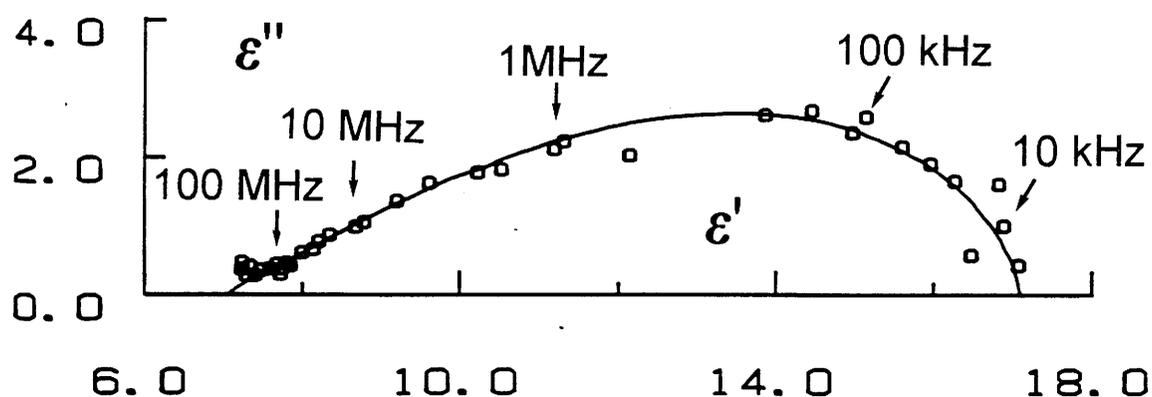


Figure V-4 : Représentation de la permittivité diélectrique complexe ϵ^* dans un diagramme d'Argand, d'après Cole, pour un verre B_2O_3 0,35 Li_2O (Cole *et al.* 1991).
 Les points expérimentaux sont simulés par une fonction CD.
 Les valeurs de ϵ' et ϵ'' sont corrigées des effets d'électrode et de la conductivité en courant continu. Cette représentation masque partiellement les phénomènes qui se produisent à haute fréquence.

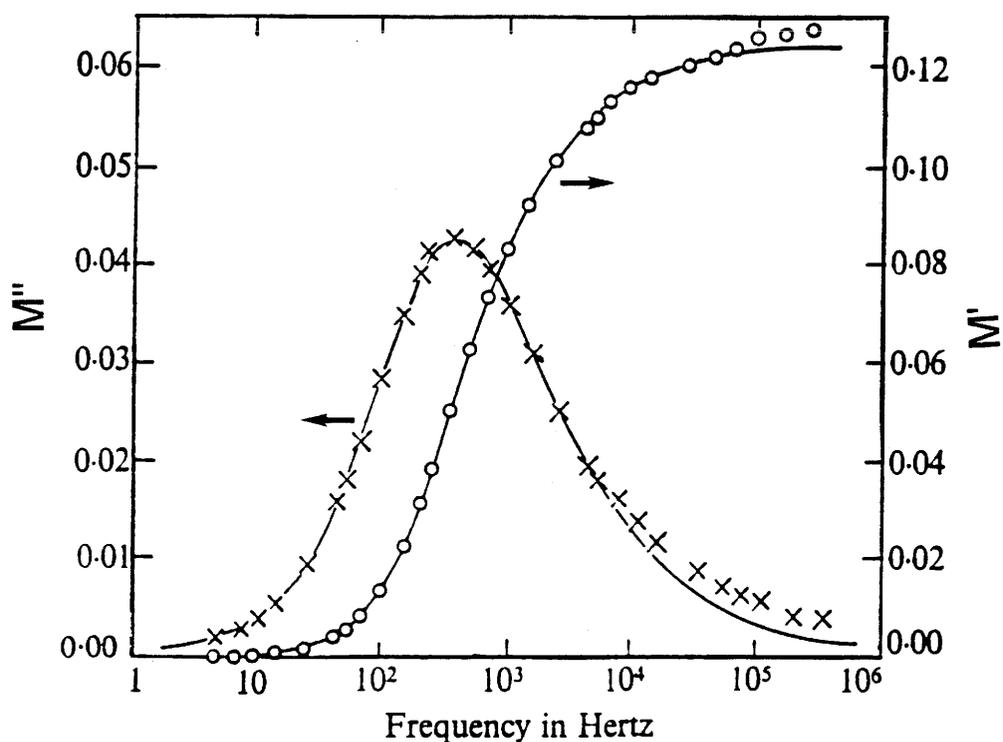


Figure V-5 : Représentation d'après Moynihan du module électrique en fonction de la fréquence, pour un verre Al_2O_3 2 SiO_2 (Moynihan *et al.* 1973).
 Les résultats expérimentaux sont simulés par une fonction KWW.
 Cette représentation met en avant "l'excès d'absorption" à haute fréquence, décrit par Moynihan comme "endémique dans l'état solide".

La simulation par la fonction KWW, dont un exemple est montré à la figure V-5 (Moynihan *et al.* 1973), s'est généralisée ; elle permet le calcul du temps de relaxation moyen $\langle \tau \rangle$, et donc celui de σ_{dc} :

$$\langle \tau \rangle = \int_0^{\infty} \phi(t) dt = \tau \frac{\Gamma(1/\beta)}{\beta}, \quad \sigma_{dc} = \varepsilon(0)\varepsilon(\infty) / \langle \tau \rangle,$$

où Γ représente la fonction d'Euler. Les études en température permettent de déterminer l'énergie d'activation du temps de relaxation. Cette énergie d'activation est bien celle de la conductivité en courant continu, comme le montre la figure V-6 (Provenzano *et al.* 1972).

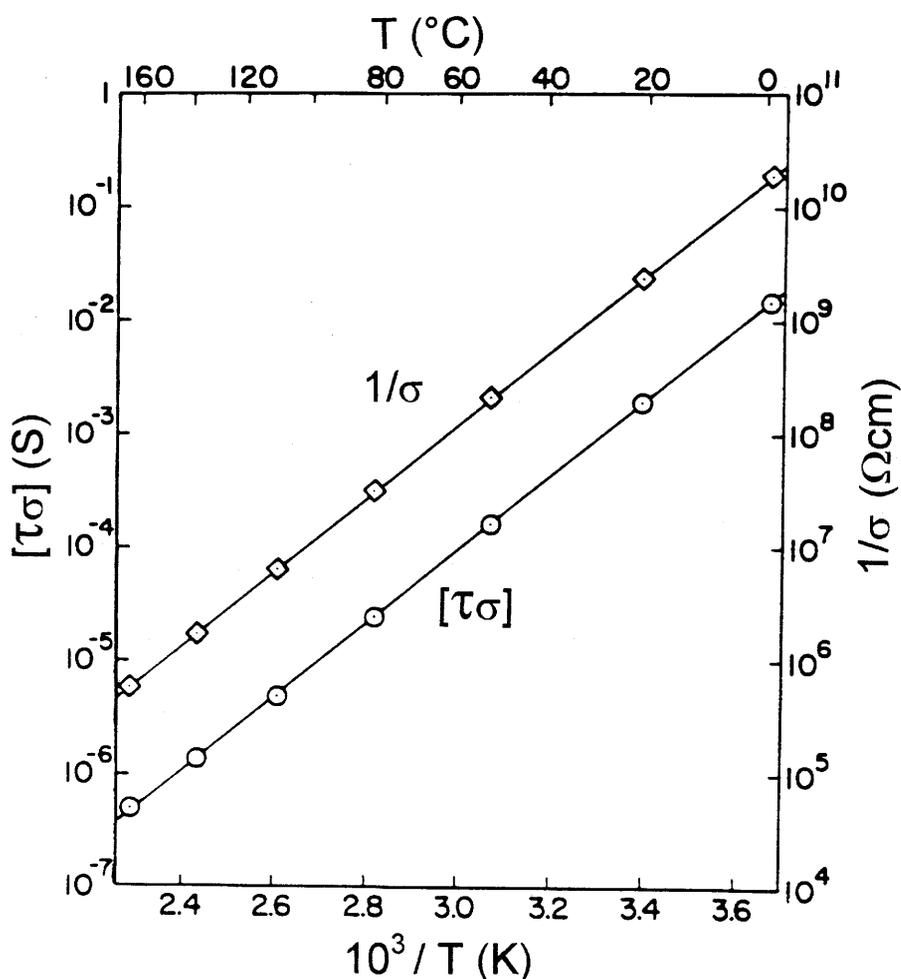


Figure V-6 : Diagramme d'Arrhénius pour la conduction en courant continu et le temps de relaxation moyen, dans un verre $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$, d'après Moynihan (Provenzano *et al.* 1972). Ces deux grandeurs sont caractérisées par la même énergie d'activation. La seconde est directement issue des mesures du module électrique, qui permettent donc d'accéder à l'énergie d'activation de la conduction en courant continu.

La simulation au moyen de la fonction KWW pose cependant deux problèmes. Premièrement, on observe toujours aux hautes fréquences des valeurs expérimentales supérieures à la courbe théorique (Moynihan *et al.* 1973). Pour Funke par exemple, la simulation avec la fonction KWW n'est théoriquement correcte que dans une gamme de fréquences intermédiaires (Funke 1993). Aux très hautes et très basses fréquences, il propose une simple exponentielle. Deuxièmement, on peut toujours développer en série une fonction KWW :

$$\phi(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right) = \int g(\tau) \cdot \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)\right) d\tau \quad .$$

Ainsi, une simulation du module électrique au moyen d'une fonction KWW ne permet pas de trancher le problème de l'existence d'une distribution de temps de relaxation. Le problème est en fait le même pour une fonction CD. Wang *et al.* ont comparé les distributions de temps de relaxation équivalentes aux fonctions CD et KWW (Wang *et al.* 1992).

Il semble que l'on s'intéresse aujourd'hui davantage à la représentation en terme de conductivité ionique. Cependant le module électrique reste très utile, car il permet de déterminer la fréquence du maximum ω_m . Celle-ci est un paramètre très important car elle est thermiquement activée, avec la même énergie d'activation que la conductivité en courant continu. La loi de Barton-Nakajima-Namikawa (BNN) établit en fait une relation empirique entre σ_{dc} et ω_m :

$$\sigma_{dc} = p\varepsilon_0 [(\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty))\omega_m] \quad ,$$

où p est une constante proche de l'unité et ε_0 la permittivité du vide. Par ailleurs, le principe de superposition temps-température signifie que les courbes $M^*(\omega)$ à différentes températures peuvent s'inscrire sur une courbe maîtresse, comme le montre la figure V-7.

b. Conductivité

En 1977, Jonscher a montré dans un article de référence l'universalité de la loi en puissance pour la conductivité en fréquence (Jonscher 1977) :

$$\sigma_{ac}(\omega) = A\omega^s \quad , \quad \sigma_{ac}(\omega) = \alpha(\omega) - \sigma_{dc} \quad ,$$

où s est un paramètre compris entre 0 et 1. Il semble clair depuis deux ou trois ans que l'effet de la température est uniquement contenu dans le facteur A , thermiquement activé, et que l'énergie d'activation E_σ^{ac} est indépendante de la fréquence. Elle est de plus largement

inférieure à celle de la conductivité en courant continu, E_{σ}^{dc} . Certains auteurs ont pourtant proposé une variation de s avec la température (Jain *et al.* 1987, Elliott *et al.* 1990). En particulier, Nowick a montré que s est égal à 1 à très basse température et on a alors parlé de "nouvelle universalité" (Lee *et al.* 1991). Par ailleurs, Pradel et Ribes ainsi que Funke ont montré qu'à très haute fréquence un terme avec un exposant s' supérieur à 1 s'imposait (Cramer *et al.* 1992, Durand *et al.* 1994) :

$$\sigma_{ac}(\omega) = A\omega^s + A'\omega^{s'}$$

où s et s' sont indépendants de la température et A et A' sont thermiquement activés.

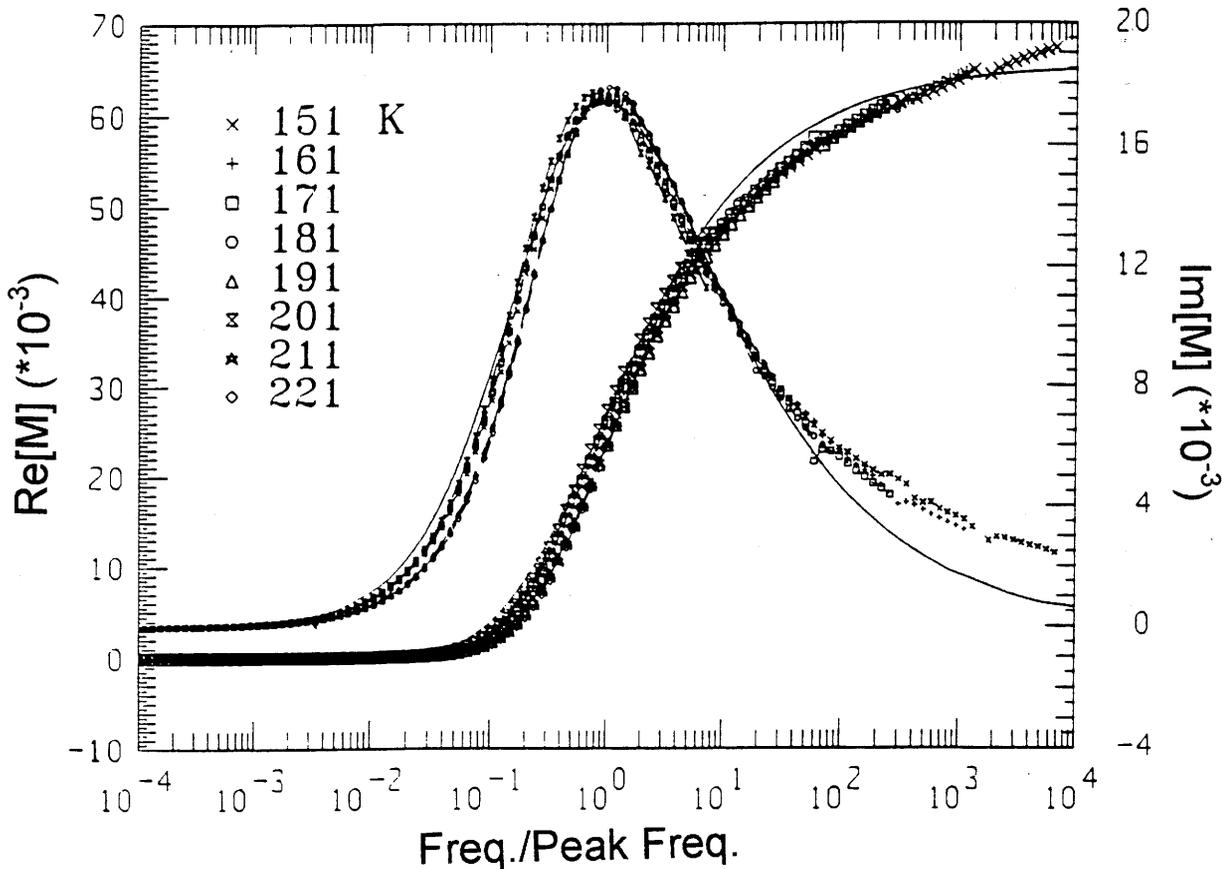


Figure V-7 : Le principe de superposition temps-température, illustré pour le module électrique et pour un verre 0,56Li₂S 0,44SiS₂, d'après Martin (Martin *et al.* 1992). Les parties réelles et imaginaires du module électrique, obtenues à différentes températures, peuvent s'inscrire sur une même courbe maîtresse. Elles sont normalisées et représentées en fonction du rapport fréquence sur fréquence du maximum. La courbe en traits pleins représente une simulation par une fonction KWW.

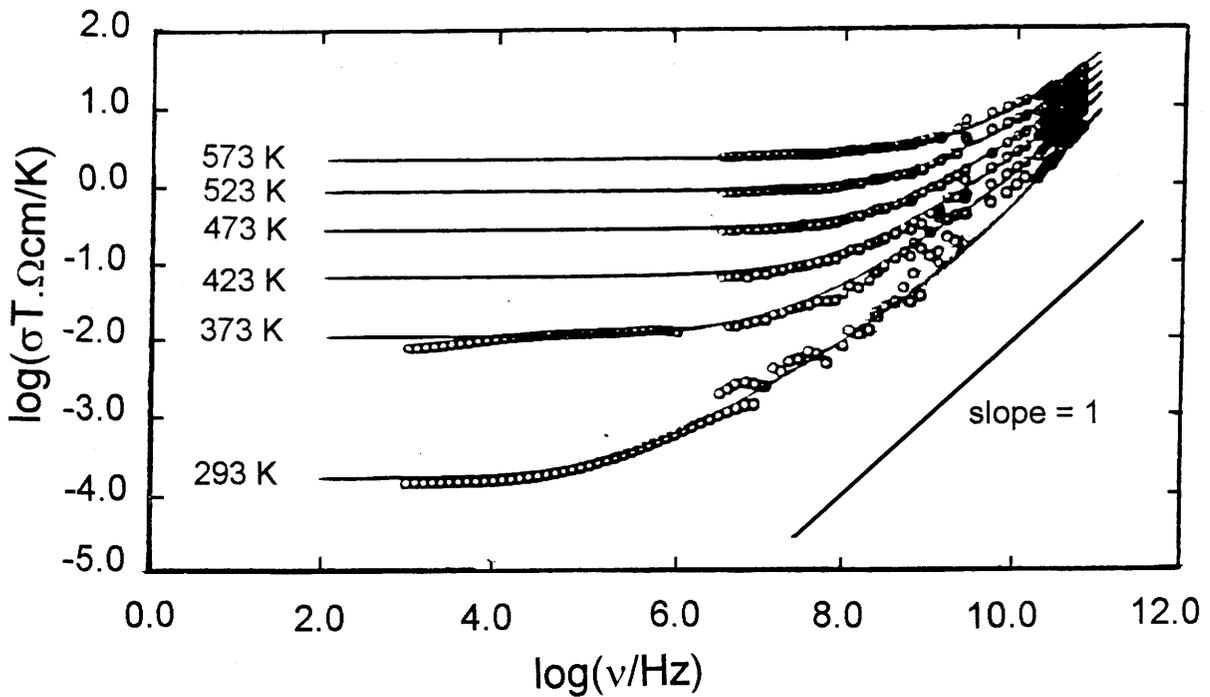


Figure V-8 : La pente supérieure à 1 dans la représentation du logarithme de la conductivité en fonction du logarithme de la fréquence, pour le verre B_2O_3 0,56Li₂O 0,44LiBr, d'après Funke (Cramer *et al.* 1992).

Les courbes en traits continus représentent des simulations par une loi en puissance comportant trois termes : σ_{dc} , $A\omega^s$ et $A'\omega^{s'}$.

La synthèse de ces travaux a été accomplie par Funke dans une étude couvrant à la fois une très large zone de température et de fréquence. Il propose finalement que quatre termes interviennent dans la conductivité totale :

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s + A'\omega^{s'} + B\omega^1.$$

Selon le domaine de température ou de fréquence, l'un des termes est prépondérant. Une variation apparente de s avec la température est obtenue si l'on ne tient pas compte des termes $B\omega^1$ ou $A'\omega^{s'}$. Un certain nombre de modèles, parmi lesquels certains seront examinés au paragraphe suivant, prétendent expliquer les origines des deux premiers termes, σ_{dc} et $A\omega^s$, alors que celles des deux autres sont beaucoup plus mystérieuses. Ngai a fait remarquer que l'équivalent dans le formalisme du module électrique du terme $B\omega^1$, où B est indépendant de la température, pouvait expliquer l'excès expérimental par rapport à la courbe KWW (Ngai *et al.* 1992). Quant au terme $A'\omega^{s'}$, il implique, à cause de $s' > 1$, des mouvements de réorientation

localisés sur un site, mais il est bien difficile de préciser lesquels (Cramer *et al.* 1994). L'énergie d'activation contenue dans le terme A' est extrêmement faible, de l'ordre de 0,05 eV. Le diagramme d'Arrhénius représenté à la figure V-9 semble bien montrer la présence de trois phénomènes distincts, indépendamment du terme $B\omega^1$ (Durand *et al.* 1994).

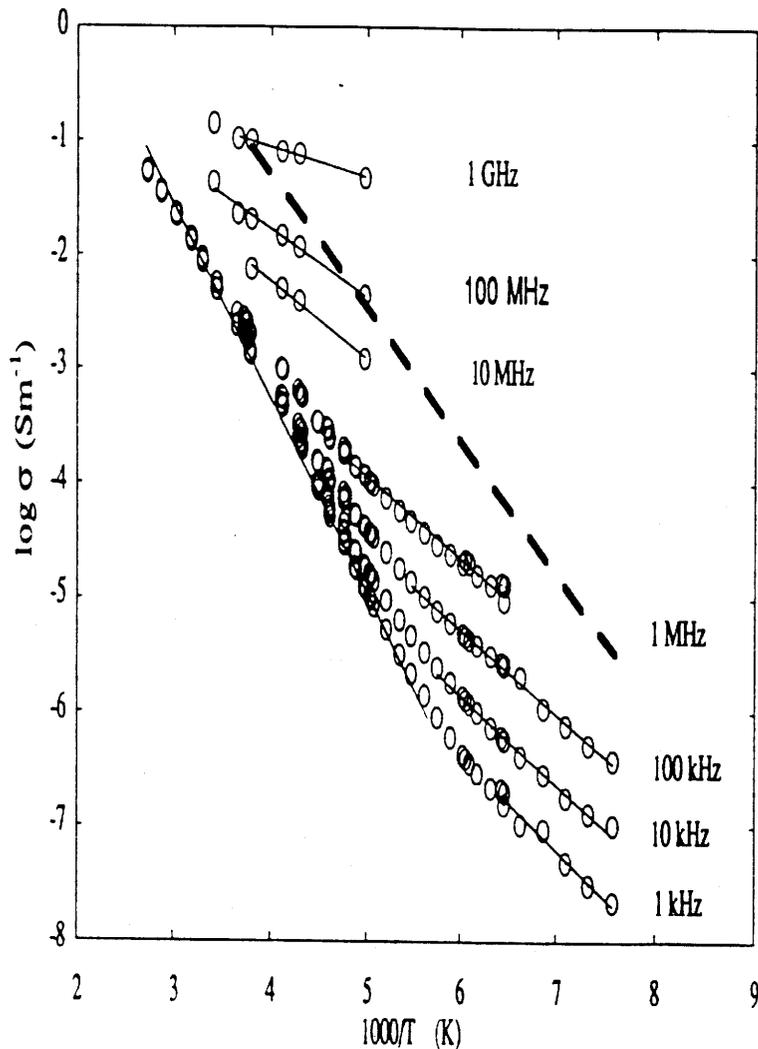


Figure V-9 : Diagramme d'Arrhénius pour la conductivité, à différentes fréquences, pour le verre $0,5\text{Ag}_2\text{S } 0,5\text{GeS}_2$, d'après Pradel et Ribes (Durand *et al.* 1994).

A gauche de la ligne en pointillés, les parties linéaires correspondent à la conductivité en courant continu et au phénomène en $A\omega^s$. A droite de cette ligne, qui est le lieu des points $A\omega^s = A'\omega^s$, on distingue le phénomène en $A'\omega^s$, avec une pente nettement plus faible. Il n'apparaît que pour une seule fréquence, mais ces résultats sont consistants avec ceux de Funke représentés à la figure précédente (Cramer *et al.* 1992).

Le principe de superposition temps-température se traduit ici par le fait que l'on peut amener en coïncidence les courbes $\sigma(\omega)$ obtenues à différentes températures en les faisant glisser parallèlement à une droite de pente -1. Il en résulte, compte tenu de la relation BNN, une relation entre E_{σ}^{dc} et E_{σ}^{ac} :

$$E_{\sigma}^{ac} = (1-s)E_{\sigma}^{dc} .$$

Cette relation est valable dans une zone de température et de fréquence où l'on peut négliger les termes $B\omega^1$ et $A'\omega^s$.

Bien qu'il semble que l'on ait un système relativement cohérent, il faut rester prudent sur la validité de ces prémisses. Dyre affirme par exemple que $\sigma(\omega)$ ne suit qu'approximativement une loi en puissance (Dyre 1991). Il exhibe une fonction dont le graphe ressemble étonnamment à celui d'une loi en puissance, sans en être une. Dans un diagramme représentant $\text{Ln}(\sigma)$ en fonction de $\text{Ln}(\omega)$, la pente de sa fonction augmente continûment, mais très faiblement.

c. Autres aspects expérimentaux

La relaxation de la conduction ionique peut donc se décrire soit dans le formalisme du module électrique (ou de la permittivité diélectrique) par les fonctions CD ou KWW, soit dans le formalisme de la conductivité par la loi en puissance. Les relations entre ces représentations ne sont pas simples. Lindsey et Patterson ont montré les relations suivantes (Lindsey *et al.* 1980) :

$$\begin{aligned} \beta_{KWW} &= 0,970.\beta_{CD} + 0,144 , & \text{pour } 0,2 \leq \beta_{CD} \leq 0,6 , \\ \beta_{KWW} &= 0,683.\beta_{CD} + 0,316 , & \text{pour } 0,6 \leq \beta_{CD} \leq 1,0 . \end{aligned}$$

Les paramètres β_{KWW} et β_{CD} sont donc relativement proches. Le paramètre s de la loi en puissance est expérimentalement relié aux paramètres β_{KWW} et β_{CD} :

$$s \approx 1 - \beta_{CD} \quad \text{et} \quad s \approx 1 - \beta_{KWW} .$$

Cependant, ces relations ne sont qu'approchées, Funke a montré en particulier que la seconde n'est pas exacte (Funke 1993).

Le cas de certains superconducteurs ioniques cristallisés, comme $\alpha\text{-AgI}$, $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, est spécifique. La conductivité de ces matériaux atteint un plateau à très haute fréquence, comme le montre la figure V-10 (Funke 1989). Il semble que ce sont des exceptions parmi les matériaux cristallisés, mais peu de cristaux ont été étudiés à ces fréquences. Les

superconducteurs ioniques cristallisés sont très intéressants, puisqu'ils se comportent comme des verres jusqu'à des fréquences d'environ 1 GHz.

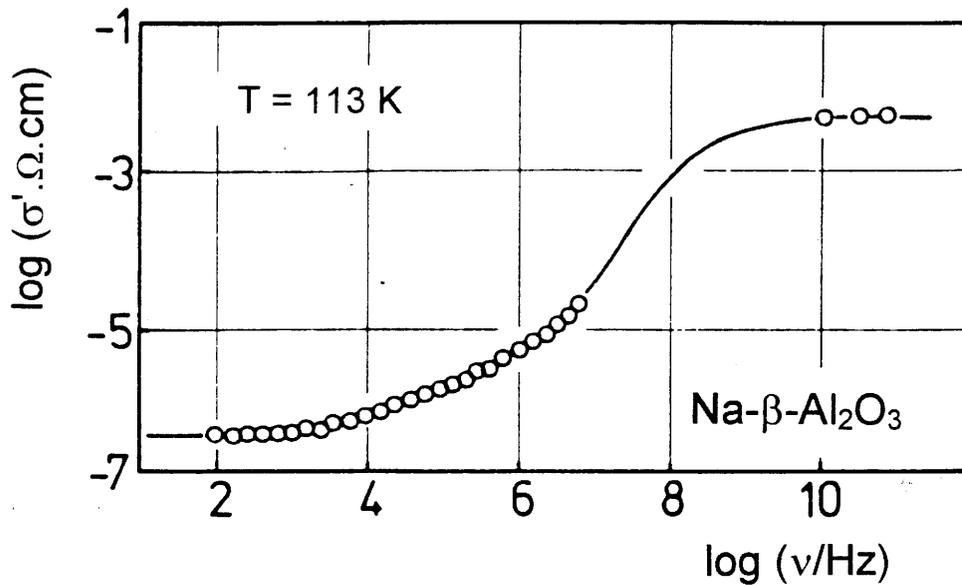


Figure V-10 : Le plateau haute fréquence dans la représentation du logarithme de la conductivité en fonction du logarithme de la fréquence, pour le cristal β -Na-Al₂O₃, d'après Funke (Funke 1989).

Cette figure regroupe des résultats de Strom et de Almond (Strom *et al.* 1981, Almond *et al.* 1982)

L'évolution du paramètre β avec le taux de modificateur a été étudiée par Martin (Patel *et al.* 1992). La figure V-11 montre la variation de β en fonction de la distance entre les cations mobiles, supposés uniformément répartis dans le verre. Il apparaît clairement que β tend vers l'unité quand le taux de modificateur tend vers 0, et qu'il diminue au fur et à mesure que le verre est plus modifié. Tous ces aspects sont importants pour les modèles, nous y reviendrons plus tard.

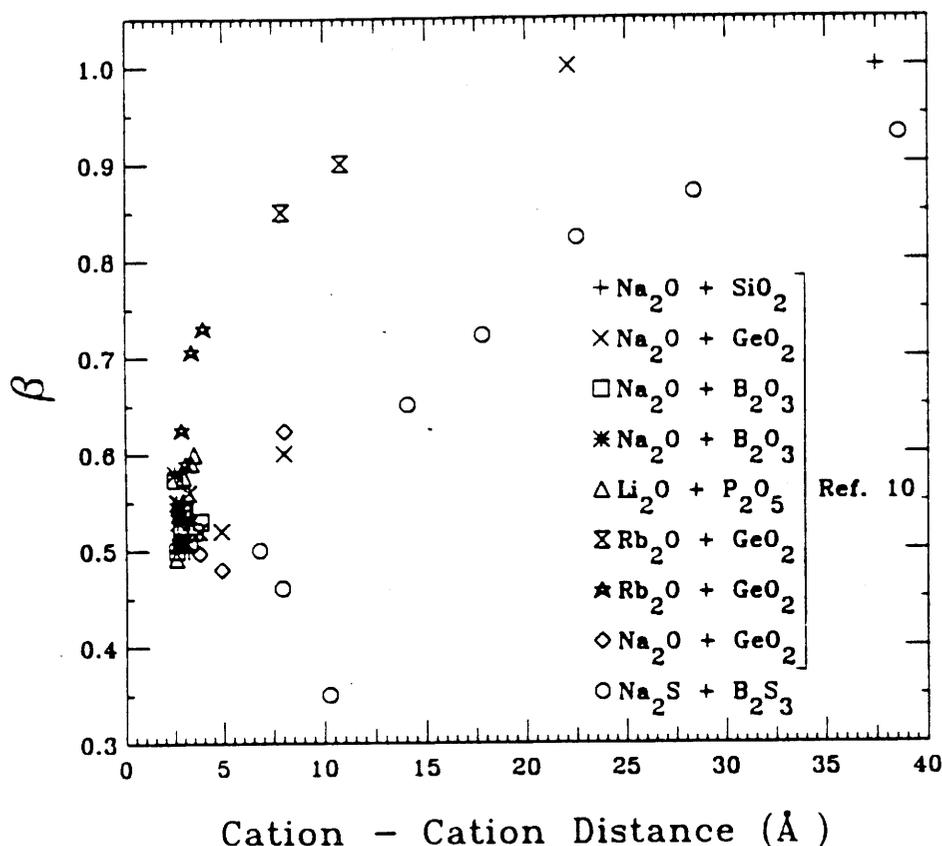


Figure V-11 : Le paramètre β de la fonction KWW en fonction de la distance cation-cation, pour différents systèmes vitreux, d'après Martin (Patel *et al.* 1992).

β tend vers 1 quand la distance cation-cation augmente, c'est à dire quand le taux en modificateur diminue. La référence 10 de la figure correspond à un travail antérieur de Martin (Patel *et al.* 1990).

d. RMN

La figure V-12 représente la dépendance en température du temps de relaxation spin-réseau du lithium 7 obtenue par Müller-Warmuth pour un verre à base de sulfures (Grüne *et al.* 1989). Elle est caractéristique des résultats obtenus pour les verres conducteurs ioniques, avec un pic asymétrique incompatible avec le modèle BPP. Selon la température de transition vitreuse, les possibilités du spectromètre et la position du maximum, on observe ou non la branche haute température. Nous nous intéresserons dans la suite aux températures supérieures à 150 K-200 K. Au-dessous, le phénomène est différent, il est caractérisé par une très faible énergie d'activation, comme on le voit sur la figure V-12. On a parlé de système à deux niveaux (two level system, TLS) pour expliquer cette évolution à basse température (Göbel *et*

al. 1979). Finalement, on peut résumer ainsi les résultats expérimentaux obtenus au-dessus de 150 K :

- pour une fréquence de Larmor donnée, on observe un pic asymétrique dans la représentation de $\ln(T_1^{-1})$ en fonction de $\ln(1/T)$, les branches asymptotiques permettant de calculer deux énergies d'activation,
- $\ln(T_1^{-1})$ varie en ω_0^{-m} , $0 < m < 2$, aux basses températures, alors qu'aux hautes températures il est indépendant de la fréquence.

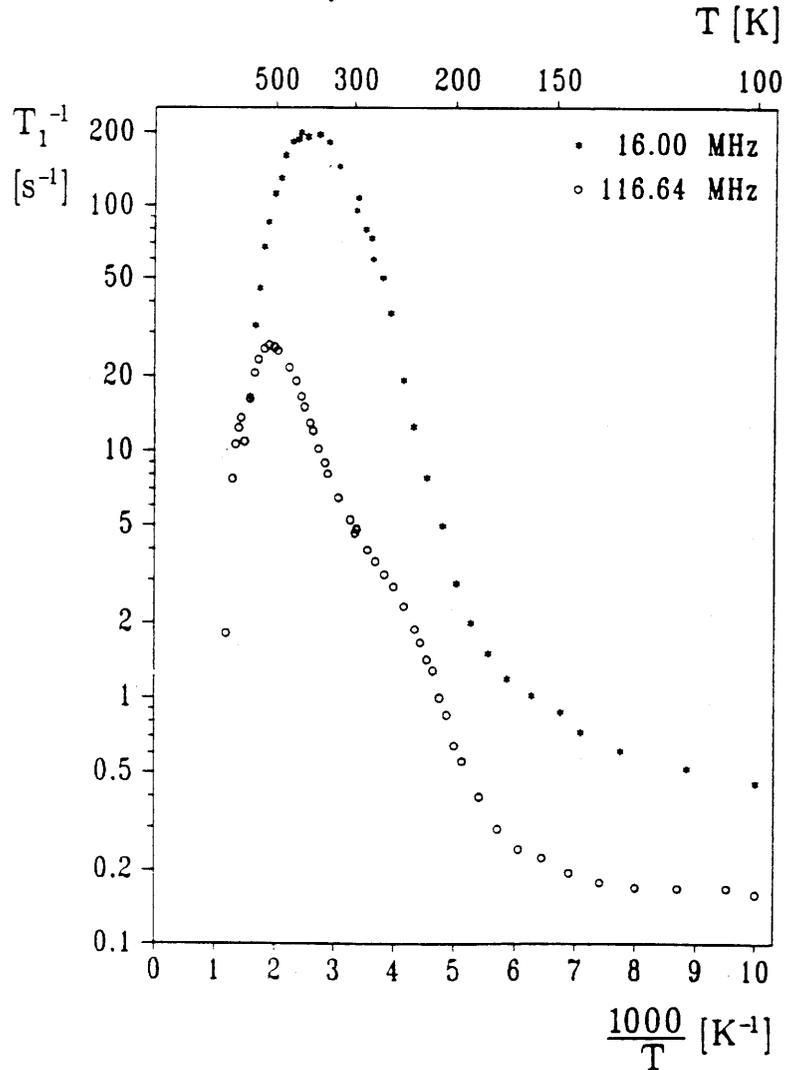


Figure V-12 : L'inverse du temps de relaxation spin-réseau en fonction de la température, pour un verre $0,54\text{B}_2\text{S}_3$ $0,46\text{Li}_2\text{S}$, d'après Müller-Warmuth (Grüne *et al.* 1989).

Bien que relativement peu de points soient obtenus sur la branche haute température, le pic est visiblement asymétrique, et ne s'explique donc pas par le modèle BPP. Les basses températures (inférieures à 200 K) sont caractérisées par l'apparition d'un autre phénomène, avec une très faible énergie d'activation. L'épaule sur le spectre obtenu à 116,64 Mhz serait dû à des impuretés présentes dans le bore utilisé.

Les approches utilisées pour décrire les variations du temps de relaxation spin-réseau avec la température sont les mêmes que celles qui servent à décrire la relaxation de la conduction électrique. On retrouve donc les fonctions CD et KWW. Ainsi Göbel a utilisé une fonction CD, en réalité la distribution de temps de relaxation correspondante (Göbel *et al.* 1979) :

$$G(\tau) = \frac{\sin \pi\alpha}{\pi} \left(\frac{\tau}{\tau_M - \tau} \right)^\alpha, \quad \text{pour } \tau < \tau_M,$$

$$G(\tau) = 0, \quad \text{pour } \tau > \tau_M.$$

τ_M est le temps de corrélation le plus long de la distribution, il est thermiquement activé, et α est une constante comprise entre 0 et 1. L'énergie d'activation E_s^{ht} est la pente de la branche haute température. La figure V-13 représente cette simulation.

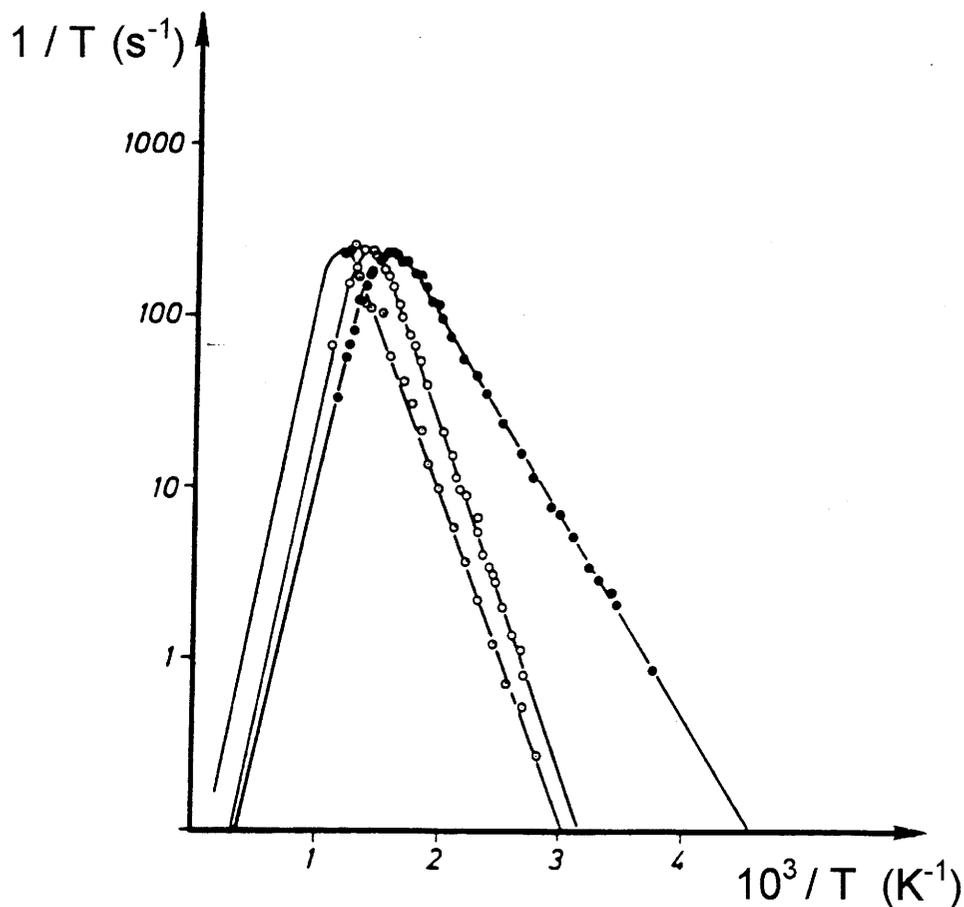


Figure V-13 : Le temps de relaxation spin-réseau simulé par une fonction CD, pour différents silicates de lithium vitreux, selon Göbel (Göbel *et al.* 1979).

Le pic est asymétrique, la contribution intervenant à basses températures a été soustraite.

La fonction KWW a été récemment très utilisée. La figure V-14 représente une simulation par cette fonction (Martin *et al.* 1992) :

$$\phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right)^{\beta_s}, \quad \tau_s = \tau_{s0} \cdot \exp\frac{E_s^{ht}}{kT}$$

L'énergie d'activation E_s^{ht} correspond à la branche haute température. Les branches asymptotiques et le maximum sont :

$$\begin{aligned} T_1^{-1} &\propto \tau_s, & \text{pour } \omega_0\tau_s \ll 1, & \text{pente } E_s^{ht}, \\ T_1^{-1} &\propto \omega_0^{-(1+\beta_s)} (\tau_s)^{-\beta_s}, & \text{pour } \omega_0\tau_s \gg 1, & \text{pente } -E_s^{bt} = -\beta_s E_s^{ht} \end{aligned}$$

$$(T_1^{-1})_{\max} \propto \exp\frac{E_s^{ht}}{kT_{\max}}, \quad \text{pour } \omega_0\tau_s = 0,64.$$

Les hautes températures correspondent à $\omega_0\tau_s \ll 1$, les basses températures à $\omega_0\tau_s \gg 1$.

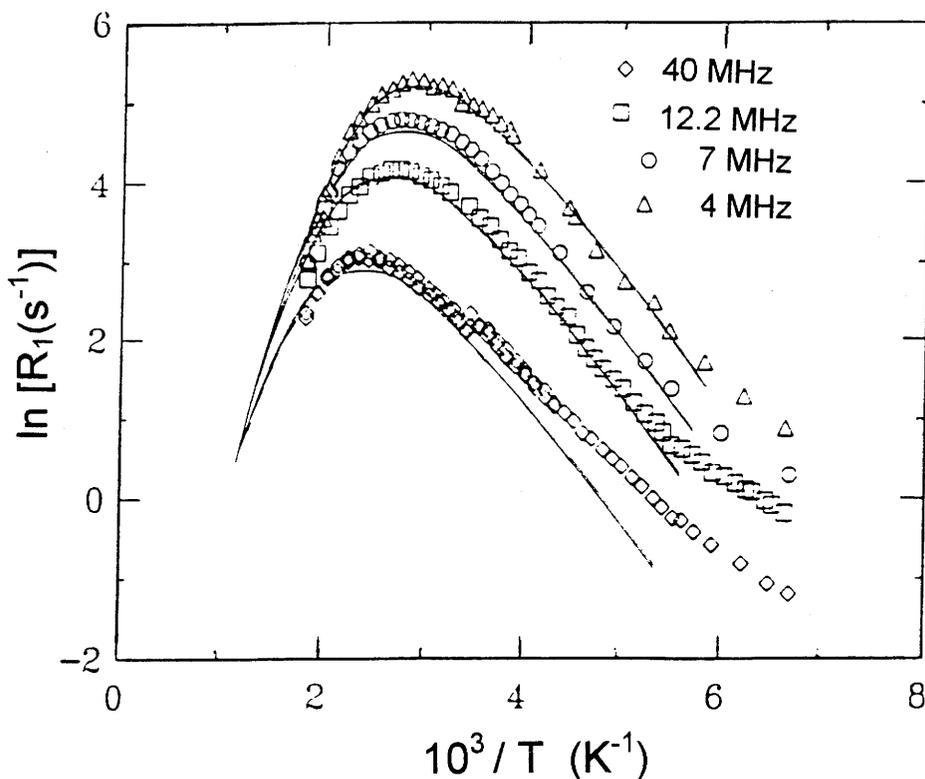


Figure V-14 : Le temps de relaxation spin-réseau, simulé par une fonction KWW, à différentes fréquences de Larmor, pour un verre $0,56\text{Li}_2\text{S} \cdot 0,44\text{SiS}_2$, selon Torgeson et Martin (Martin *et al.* 1992).

Les fonctions KWW donnent ici de meilleurs résultats que les fonctions CD.

Il est ainsi souvent plus précis de déterminer E_s^{ht} à partir de mesures à différentes fréquences (T_{max} et $(T_I^{-1})_{max}$ dépendent de la fréquence), surtout quand la branche haute température est peu développée.

e. Comparaison RMN-conduction

Les énergies d'activation et les temps de corrélation obtenus en RMN ont toujours été comparés à ceux obtenus en conduction ionique. Pour rendre cette comparaison plus facile, nous récapitulons au tableau V-1 les notations utilisées. L'analogie entre les résultats obtenus par les deux techniques est d'abord formelle. Dans les deux cas, les modèles les plus simples utilisent une simple exponentielle pour la fonction de corrélation, et celle-ci est empiriquement décrite par une fonction KWW à décroissance plus lente.

	Conduction ionique	Temps de relaxation spin-réseau
Fonction de corrélation	$\phi_{\sigma}(t)$	$\phi_s(t)$
Paramètres KWW	$\tau_{\sigma}, \beta_{\sigma}$	τ_s, β_s
Energie d'activation et terme préexponentiel de τ	$E_{\sigma}^{dc}, \tau_{\sigma 0}$	E_s^{ht}, τ_{s0}
Transformée de Fourier de la fonction de corrélation	$\sigma_{ac}(\omega)$	$J(\omega)$
Energies d'activation	E_{σ}^{dc} $E_{\sigma}^{ac} = \beta_{\sigma} E_{\sigma}^{dc}$	E_s^{ht} $E_s^{bt} = \beta_s E_s^{ht}$

Tableau V-1 : Notation pour les différentes grandeurs utilisées pour décrire les relaxations de la conduction ionique et du temps de relaxation spin-réseau.

Dans le domaine de fréquence apparaissent les deux énergies d'activation, et dans le domaine de temps les paramètres des fonctions KWW.

Les comparaisons quantitatives ont porté en premier lieu sur les énergies d'activation. Un premier problème est apparu, lorsque l'on a comparé E_{σ}^{dc} , l'énergie d'activation de la conductivité ionique en courant continu, à E_s^{bt} , l'énergie d'activation de la branche basse température du temps de relaxation spin-réseau. L'énergie d'activation de la branche haute température n'était alors que très difficilement accessible. On a trouvé que E_s^{bt} était très inférieure à E_{σ}^{dc} , et l'on s'est beaucoup interrogé sur cette disparité. Elle a été résolue par les mesures d'énergie d'activation de la conductivité à haute fréquence E_{σ}^{ac} et par celle de l'énergie d'activation du temps de relaxation spin-réseau correspondant à la branche haute température E_s^{ht} , accessible plus facilement pour les verres sulfures. On a alors obtenu :

$$E_{\sigma}^{dc} = E_s^{ht} \quad , \quad E_{\sigma}^{ac} = E_s^{bt} \quad .$$

Mais en 1992, Tatsumisago, Martin et Angell ont montré que le temps de corrélation de T_1 , τ_s , était de deux à trois ordres de grandeurs supérieur à celui de la conductivité τ_{σ} (Tatsumisago *et al.* 1992) :

$$\tau_s \gg \tau_{\sigma} \quad .$$

Ils ont vérifié la validité de cette relation sur un grand nombre de systèmes vitreux précédemment étudiés. De plus les variations en température de ces deux temps de corrélation sont différentes :

$$E_s^{ht} > E_{\sigma}^{dc} \quad .$$

Martin et Torgesson ont trouvé des résultats similaires avec en outre (Borsa *et al.* 1992) :

$$\beta_{\sigma} > \beta_s \quad .$$

Toutes ces analyses utilisent des fonctions KWW. Il apparaît donc que les fonctions de corrélations de la conductivité électrique et du temps de relaxation spin-réseau sont différentes, même si toutes deux peuvent être représentées par des fonctions KWW.

Le problème est donc de savoir quel est le lien entre les deux phénomènes. Pour Kennedy et Eckert, ils sont bien différents (Zhang *et al.* 1992). Ils avancent que l'on voit en RMN un mouvement thermique des ions, alors que l'on voit en conduction un mouvement forcé. Mais il nous semble que pour les mesures de conductivité, on ne fait qu'augmenter la probabilité des sauts orientés selon la direction du champ extérieur. Celui-ci est assez faible pour que les transitions, ainsi polarisées, que l'on observe soient représentatives de l'ensemble des transitions, ou de celles-ci en l'absence de champ externe. Le fait que le résultat soit indépendant du champs externe, et même que l'on observe une loi d'Arrhénius, nous semble le

montrer. Cependant, il est clair que même si l'on suppose que l'on voit bien en conduction le mouvement d'origine thermique, la situation est plus compliquée en RMN. Les transitions que l'on observe ne sont pas celles des ions, mais celles des spins nucléaires. Ces transitions sont certes induites par le mouvement des ions, mais par l'intermédiaire des interactions affectant les spins. Celles-ci entrent directement en ligne de compte dans la fonction de corrélation de RMN.

Enfin, Ngai a fait remarquer que les énergies d'activation de la conductivité en fréquence E_{σ}^{ac} et du temps de relaxation spin-réseau, côté basses températures E_s^{bt} étaient égales (Ngai 1993) :

$$E_{\sigma}^{ac} = E_s^{bt} = E$$

Finalement on aurait donc, mais ce résultat demande des confirmations :

$$E = \beta_{\sigma} E_{\sigma}^{dc} = \beta_s E_s^{ht}$$

Pour conclure, il est probable que le mécanisme de base est le même dans la relaxation de la conductivité électrique et dans la relaxation des spins nucléaires. Mais il est observé à travers différents filtres. Restent à comprendre les relations entre les énergies d'activation.

Une autre similarité entre les fonctions de corrélation de la conduction électrique et du temps de relaxation spin-réseau concerne leur évolution en fonction de la concentration en ions mobiles. Dans les deux cas, β tend vers 1 si la concentration tend vers 0. On peut aussi se demander s'il existe un équivalent en RMN du terme $B\omega^1$, voire du terme $A'\omega^s$, si l'on pouvait atteindre les fréquences correspondantes.

V-4. LES MODELES

Le but de ce paragraphe n'est pas de passer en revue l'ensemble des modèles qui ont été proposés pour expliquer la relaxation de la conduction électrique ou la relaxation spin-réseau. Il s'agit plutôt de tenter d'en comprendre les différences et les points communs, de souligner leurs points critiques. A titre d'exemple, un modèle particulier est décrit plus en détail.

a. Comment traduire "verre"

Un des résultats expérimentaux les plus importants est le fait que l'ensemble des comportements décrits sous le nom de réponse diélectrique universelle concerne les verres, ou plus généralement les matériaux dits "structurellement désordonnés" (Funke 1993). On entend par là des matériaux dans lesquels un grand nombre d'états sont accessibles sous l'effet de l'excitation, avec des probabilités très proches ; ce sont les conducteurs ioniques amorphes, ou certains matériaux cristallisés. Par exemple, les superconducteurs ioniques cristallisés, comme $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$, dans lequel il y a cinq fois plus de sites, tous aussi accessibles, que d'ions argent, sont des matériaux structurellement désordonnés (Funke 89). Les modèles ne prenant pas en compte cet aspect sont donc probablement incomplets ou inadéquats. C'est pour cette raison qu'il paraît difficile de construire un modèle de la conduction en fréquence, qui soit dérivé des modèles originaux pour la conduction en courant continu, comme les modèles d'Anderson-Stuart ou de Ravaine-Souquet (Anderson *et al.* 1954, Ravaine *et al.* 1977). En effet, rien dans ces modèles ne fait référence au désordre structural, on suppose simplement qu'il existe des lacunes près de certains sites occupés.

Dans les modèles dédiés à la relaxation de la conduction électrique, cette spécificité peut apparaître soit globalement, au niveau du matériau, soit au niveau local du mécanisme microscopique. Elle se traduit par exemple pour Ngai par une certaine distribution d'espacement des "niveaux d'énergie du système", pour Dyre par une distribution des temps de relaxation (Dyre 1991). C'est, pour Funke, le grand nombre de sites d'énergie très proche autour de chaque ion qui est synonyme de désordre structural (Funke 1993), et pour Elliott la possibilité de créer facilement des interstitiels (Elliott *et al.* 89). Le concept mis en avant par Ingram et Bunde (cf. I.3a) a la particularité d'être global (la matrice vitreuse n'est pas rigide),

mais de se traduire au niveau local (l'environnement relaxe) (Bunde et al. 1994). Le fait que l'explication avancée doive pouvoir s'appliquer aussi aux superconducteurs cristallisés est une contrainte très importante pour tous les modèles. Par exemple, il semble que le concept avancé par Funke puisse s'appliquer à $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ (Funke 1989). Quant au modèle de Ingram et Bunde, il n'est pas évident qu'il s'applique dans les composés cristallisés, auquel cas il ne suffit pas à expliquer la réponse diélectrique universelle. En tous cas, il n'est pas évident que la réponse diélectrique universelle soit liée univoquement à un mécanisme, et encore moins à une structure locale.

b. Champ des modèles

Les tentatives d'explication de la relaxation de la conduction ionique se placent sur différents niveaux. Certains auteurs ont voulu proposer des modèles très généraux. Ils pensent qu'un comportement observé pour de nombreux types de relaxations (mécanique, électrique, magnétique) doit s'expliquer par un principe physique universel. Pour Jonscher, le point commun entre tous les phénomènes doit être cherché dans les corrélations entre ions mobiles, qui se traitent selon lui comme un problème à N corps (Jonscher 1977). Ngai a construit un tel modèle, qui s'applique à tout type d'excitation de basse énergie que peut subir un solide structurellement désordonné (Ngai 1979). L'inconvénient de ces modèles est qu'ils ne permettent pas de calculer la conductivité à partir de grandeurs physiques accessibles à l'expérience. Par contre, ils retrouvent les principaux résultats expérimentaux, comme la loi en puissance ou la fonction KWW. Leur intérêt est de proposer une description unifiée de toute une catégorie de phénomènes, sur la base d'un seul et même principe physique.

A l'inverse, d'autres auteurs ont développé des modèles spécifiquement conçus pour la conduction ionique dans les verres. L'exigence vis-à-vis de tels modèles est naturellement plus grande que vis-à-vis des précédents. Quelques-uns expliquent une grande partie des observations expérimentales, celui d'Elliott est le seul qui permette de calculer l'exposant s (Elliott *et al.* 1989). Ils peuvent être complémentaires des précédents, comme l'a noté Funke à propos de son modèle et de celui de Ngai (Funke 1994). Le modèle de Ngai, très général, met l'accent sur le principe physique fondamental, alors que celui de Funke, basé sur un principe physique similaire, s'efforce au prix d'hypothèses supplémentaires valables uniquement dans les conducteurs ioniques de refléter plus précisément la réalité.

De très nombreux modèles ont porté en premier lieu sur la relaxation de la conduction ionique, leur extension à la relaxation spins nucléaires-réseau intervenant ensuite. Cette dernière étape nécessite une grande prudence, car les fonctions de corrélation des deux relaxations ne sont pas identiques (Tatsumisago *et al.* 1992). Or, certains modèles de la relaxation des spins nucléaires ont été créés avant que ce résultat ne soit mis en avant, en utilisant la fonction de corrélation calculée pour la relaxation de la conduction ionique (Elliott *et al.* 1991). Il est probable que cette démarche ne soit pas suffisante et que le calcul de la fonction de corrélation RMN soit un problème non équivalent à celui de la fonction de corrélation de la conduction électrique.

c. Critiques du modèle de Debye et alternatives

Le leitmotiv de tous les modèles est le suivant : comment expliquer que la relaxation dans les systèmes réels s'écarte du modèle de Debye? Chaque point de l'hypothèse de Debye a été critiqué. Celui-ci considère "un ensemble de dipôles identiques sans interaction entre eux, sautant entre deux orientations préférentielles séparées par une barrière de potentiel". Pour certains auteurs, le comportement des verres est intrinsèquement non-Debye, alors que pour d'autres, c'est un artefact dû au caractère amorphe du matériau.

Ainsi, le "sans interaction entre eux" de Debye a été vivement attaqué par les premiers (Ngai, Funke). Ils affirment que si dans le cas des systèmes à très faible concentration en ions mobiles, on retrouve un comportement de type Debye, c'est parce que les interactions entre ions mobiles ne peuvent y jouer aucun rôle. En revanche, dans les systèmes à plus grande concentration en ions mobiles, celles-ci ont une influence déterminante. Elles ralentissent la relaxation, qui est alors décrite par une fonction KWW et non plus par une simple exponentielle. L'intensité de ces interactions est mesurée par la quantité $1-\beta$. Le comportement non-Debye est donc intrinsèquement lié au saut individuel d'un ion mobile.

Pour les seconds, le problème provient de "identiques". Dyre affirme par exemple que chaque ion mobile relaxe individuellement selon une simple exponentielle, mais que tous ne relaxent pas avec le même temps de relaxation, ni éventuellement la même énergie d'activation. Il met donc en avant une distribution de temps de relaxation, qui induit une relaxation macroscopique non-Debye (Dyre 1991). Ces deux approches ne sont pas discernables facilement par l'expérience, car un développement en série d'une fonction KWW est sensiblement équivalent à une distribution de temps de relaxation de Cole-Davidson. Enfin

d'autres auteurs ont proposé un modèle mixte, avec des sauts de porteurs distincts de rotations de dipôles (Johari *et al.* 1988). Les premiers donneraient lieu à la conductivité en courant continu, les seconds seraient responsables de la relaxation diélectrique.

Une dernière remise en cause du modèle de Debye est celle de Ingram et Bunde. La critique de Debye porte ici sur les interactions ion mobile-environnement, qui ne se traduisent pas par une "barrière de potentiel" de hauteur fixe. Notons que le modèle de Funke remet également en cause ce point, puisqu'il considère que l'effet des interactions ion mobile-ion mobile est de créer des barrières de potentiel de hauteur variable dans le temps, mais sans faire intervenir la matrice. Finalement, tous les termes de l'hypothèse de Debye sont remis en cause explicitement, sauf peut-être un : "dipôles en rotation". Il n'est pourtant pas si évident qu'un saut ionique soit assimilable à la rotation d'un dipôle de longueur fixe. On peut se demander quel type de comportement on obtiendrait avec un porteur sautant non pas selon un arc de cercle mais selon une courbe quelconque, ou d'une autre forme déterminée.

Les mécanismes de conduction envisagés sont également très divers. Elliott a mis l'accent sur la différence entre une relaxation en série et en parallèle (Elliott 1988). La relaxation en parallèle est à rapprocher de l'approximation de paire. Dans ce cas, le mouvement des ions se produit entre des paires de sites indépendantes, la relaxation totale étant la somme de ces processus individuels indépendants. La relaxation en parallèle suggère un mécanisme de conduction par lacunes, et c'est en général la prise en compte explicite des interactions entre ions mobiles qui permet de s'écarter du modèle de Debye. Dans la relaxation en série, la relaxation d'un ion est déclenchée par le mouvement d'un autre ion. Elliott, poursuivant les travaux de Glarum, a traité le cas où la relaxation sur un site se produit préférentiellement quand un second ion diffuse sur ce site, créant ainsi un interstitiel. D'une certaine façon, les interactions ion mobile-ion mobile sont donc ici aussi prises en compte. Pour Hunt, la relaxation est due à des processus locaux et parallèles à haute fréquence. À plus basse fréquence, les paires jusque là indépendantes percolent et la relaxation est alors due à des processus non locaux, en série (Hunt 1992). L'existence de défauts plus complexes a été envisagée par Ingram (Ingram 1980), mais en fait il n'y a pas d'indication expérimentale directe en faveur de tel ou tel type de défaut. Il est bien possible que cela dépende du taux de modificateur, auquel cas ce paramètre ne serait pas déterminant pour la compréhension de la relaxation.

d. Le modèle de Ngai

Le modèle de Ngai traite de la réponse des matériaux structurellement désordonnés aux excitations de fréquence inférieure à 10 GHz. Il concerne aussi bien la relaxation des spins nucléaires que la relaxation diélectrique, mécanique ou structurale. Le principe physique de base est le ralentissement de la relaxation par les interactions entre les espèces relaxantes, après un certain temps. Par analogie, on pourrait dire qu'une foule de personnes se donnant la main mettra plus de temps à se mettre en mouvement qu'une foule de personnes pouvant chacune se déplacer indépendamment des autres. Plusieurs approches permettent de montrer comment les interactions interviennent. Le résultat est décrit par la fréquence de relaxation $W(t)$, qui devient dépendante du temps, alors qu'elle est simplement thermiquement activée dans les modèles classiques (Ngai 1979, Rajagopal *et al.* 1984) :

$$\begin{aligned} W(t) &= W_0, & \text{pour } \omega_c t \ll 1, \\ W(t) &= W_0 \cdot (\omega_c t)^{-n}, & \text{pour } \omega_c t \gg 1. \end{aligned}$$

W_0 est la fréquence de relaxation avant que les interactions n'entrent en jeu, au temps ω_c^{-1} . La fonction de relaxation se calcule simplement à partir de la fréquence de relaxation :

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = \phi(t) \cdot W(t)$$

On obtient donc deux régimes :

$$\begin{aligned} \phi(t) &= \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right), & \text{si } \omega_c t \ll 1, \\ \phi(t) &= \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau^*}\right)^{1-n}\right), & \text{si } \omega_c t \gg 1. \end{aligned}$$

Aux faibles temps (ω_c est de l'ordre de 1 à 100 GHz), la relaxation est donc de type Debye, alors qu'elle est de type KWW aux longs temps, comme le montre la figure V-15. Par conséquent, un plateau aux très hautes fréquences est attendu dans la représentation de $\text{Ln}(\sigma(\omega))$ en fonction de $\text{Ln}(\omega)$. Dans ces deux expressions, on a :

$$\begin{aligned} \tau_0 &= 1/W_0, \\ \tau^* &= \left[(1-n) \cdot \omega_c^n \cdot \tau_0\right]^{1/(1-n)}. \end{aligned}$$

Ainsi, si τ_0 est thermiquement activé avec l'énergie E , τ^* est thermiquement activé avec l'énergie E^* et on a :

$$E = \beta E^*$$

En conductivité, E correspond à E_{σ}^{ac} et E^* à E_{σ}^{dc} , alors qu'en RMN, E correspond à E_s^{bt} et E^* à E_s^{ht} . En faisant varier la température, on peut passer comme le montre la figure V-15 d'une relaxation dominée par une simple exponentielle à une relaxation dominée par une fonction KWW.

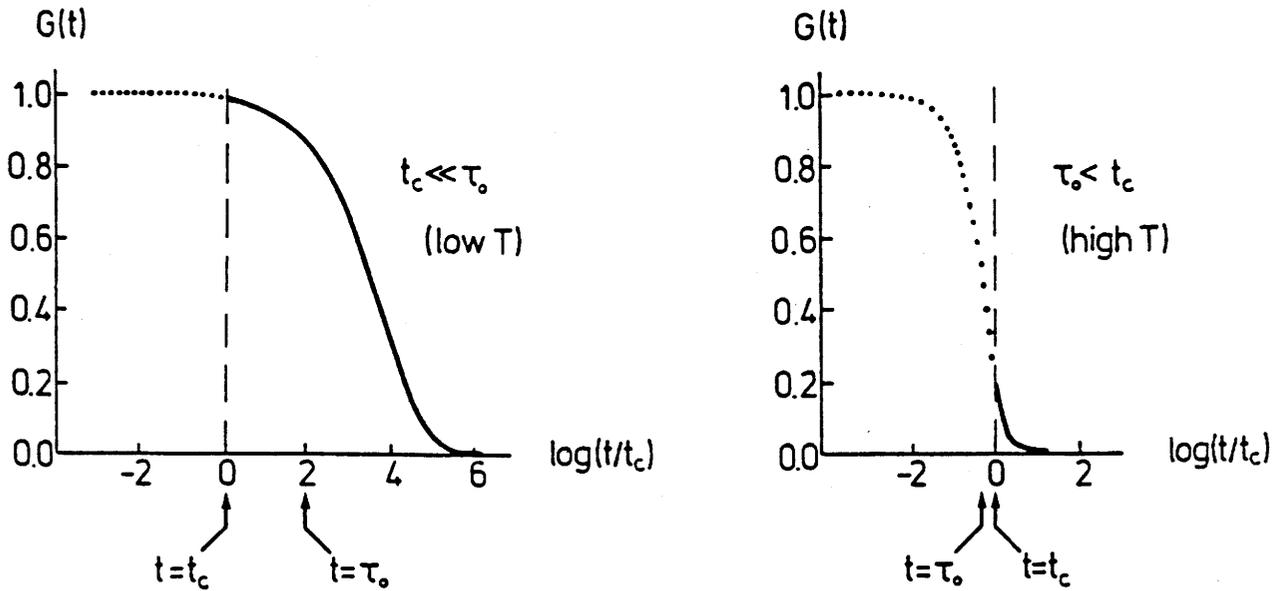


Figure V-15 : Le "cross-over" entre le comportement de Debye et de type KWW selon le modèle de Ngai, d'après Funke (Funke 1993).

Les pointillés représentent une évolution de type Debye, alors que les courbes en traits continus sont des fonctions KWW. La fonction de corrélation est notée $G(t)$.

Aux basses températures (le temps de relaxation τ_0 est grand devant le temps caractéristique $t_c = 1/\omega_c$), la transition entre les deux comportements se produit dès le début de la relaxation. Le contraire se produit aux hautes températures.

Les paramètres du modèle (n, τ_0, ω_c) ne sont pas calculables. La démarche qui peut le valider est plutôt la suivante. Une première série d'expériences permet la détermination des paramètres. Il est alors possible de prédire les résultats d'autres expériences, qui sont ultérieurement vérifiés. Par exemple, l'étude de la relaxation de conductivité ionique du lithium 7 dans des verres oxydes permet de déterminer les temps de relaxation τ_0 et τ^* et le paramètre n . Le modèle prédit correctement la variation du temps de relaxation τ^* pour la conductivité du lithium 6 (Ngai *et al.* 1984). D'une façon générale, si on étudie les effets des variations

d'une grandeur V , le modèle prédit la variation de τ^* connaissant celle de τ_0 , qui est parfois connue théoriquement et toujours mesurable. Cette grandeur peut être la température, la masse isotopique dans le cas de la conduction ionique, la masse moléculaire dans le cas de la relaxation dans les polymères... On a dans tous les cas :

$$\tau^*(V) = [\tau_0(V)]^{1/(1-n)}$$

La description théorique de la relaxation est difficile à plusieurs titres. Il s'agit d'un processus irréversible, les interactions entre les ions mobiles impliquent la résolution d'un problème à N-corps, aucune symétrie spatiale ne permet de simplification. L'analyse de Ngai s'articule autour de deux concepts : les espèces relaxantes en interaction et l'espacement particulier des niveaux d'énergie induit par l'absence de symétrie spatiale.

Les espèces relaxantes sont par exemple pour la relaxation de la conduction électrique les ions dans les conducteurs ioniques ou les électrons dans les semi-conducteurs amorphes, ou bien de plus larges entités structurales dans la relaxation structurale, comme les terminaisons de chaîne dans les polymères. Après un temps caractéristique, les mouvements de ces espèces se corrélerent, à travers diverses interactions, l'interaction coulombienne dans le cas de la conduction ionique. La relaxation est donc un phénomène coopératif.

En l'absence de symétrie sphérique, les niveaux d'énergie ne peuvent plus être décrits en termes de niveaux de Bloch. Une théorie statistique a permis, dans d'autres domaines de la physique, de décrire la structure des niveaux d'énergie dans ce cas. Le résultat est une distribution des écarts des niveaux d'énergie linéaire par rapport à l'écart d'énergie entre deux niveaux, jusqu'à un écart limite, comme le montre la figure V-16. Sous l'effet du mouvement des ions, ces niveaux peuvent être excités ou désexcités. En ce sens il y a couplage entre les espèces relaxantes et ces niveaux, en plus de l'interaction avec la matrice qui, seule, donne lieu à une relaxation de type Debye. La conséquence de ce couplage est connue sous le nom de divergence infrarouge : la fréquence de relaxation devient dépendante du temps, selon une loi en puissance. On retrouve bien ainsi la relation :

$$W(t) \propto t^{-n}$$

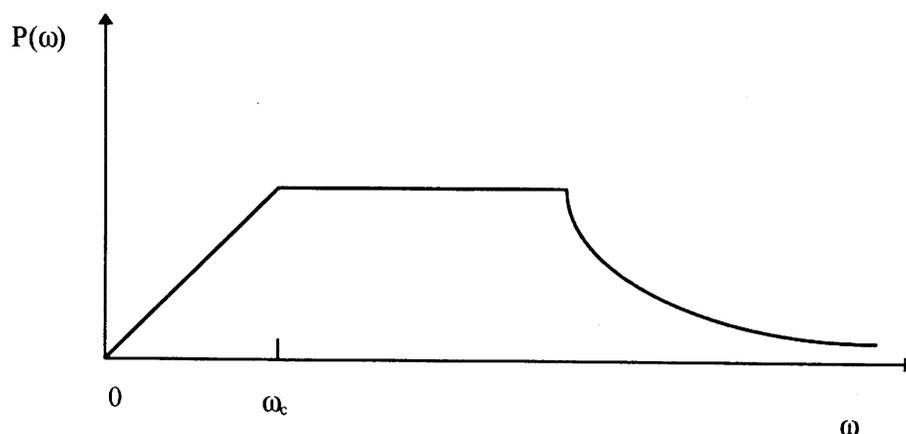


Figure V-16 : La probabilité de trouver deux niveaux d'énergie séparés par une énergie proportionnelle à ω , en fonction de ω , selon le modèle de Ngai (Rajagopal *et al.* 1984). Jusqu'à une fréquence caractéristique ω_c , de l'ordre de 10^9 Hz, la distribution des écarts d'énergie entre les niveaux est linéaire en énergie. Lorsque les mouvements ioniques excitent ces niveaux, la fonction de relaxation prend la forme KWW. Le plateau est identifié aux systèmes à deux niveaux qui donnent lieu aux anomalies observées à basse température, dans les variations thermiques de la chaleur spécifique ou de la conductivité thermique.

Le modèle de Ngai procure un fondement théorique à l'utilisation de la fonction KWW et retrouve la relation entre les deux énergies d'activation et donc la loi expérimentale BNN. Son originalité est de considérer que l'énergie d'activation réelle, "primitive", est celle obtenue à haute fréquence pour la conduction, E_{σ}^{ac} , ou sur la branche basse température pour la RMN, E_s^{bt} . Elle est primitive en ce sens qu'elle représente, en conduction ionique, la hauteur de la barrière de potentiel créée par les anions environnant le cation mobile, sans tenir compte des interactions entre les cations mobiles. Si U représente une technique particulière, on a donc :

$$E_U = \text{constante} = E \quad ,$$

et on doit avoir :

$$E = \beta_U E_U^* \quad .$$

Avec les notations du tableau V-1, cette relation devient, pour la relaxation de la conduction ionique et pour la relaxation spin-réseau :

$$E = E_{\sigma}^{ac} = \beta_{\sigma} E_{\sigma}^{dc} \quad ,$$

$$E = E_s^{bt} = \beta_s E_s^{ht} \quad .$$

Cette relation générale n'a été vérifiée jusque là que pour deux verres, dans le cas de la relaxation de la conduction électrique et de la relaxation spins nucléaires-réseau (Ngai 1993). Il s'est révélé en outre que :

$$\beta_s < \beta_\sigma ,$$

ce qui signifie que les corrélations entre ions mobiles sont davantage prises en compte par la RMN. Pour Ngai, cela provient du terme en $1/r^3$ qui intervient dans la fonction de corrélation RMN. Ce terme magnifie les contributions des paires d'ions séparés par de courtes distances, donc les effets des corrélations.

Ngai avance d'autres arguments en faveur de la thèse identifiant E (E_σ^{ac} ou E_s^{bt}) à l'énergie d'activation primitive, et non E^* (E_σ^{dc} ou E_s^{ht}). L'énergie d'activation E a été observée directement dans un mauvais conducteur ionique à basse température (Böhmer *et al.* 1993), le rapport de la conductivité du lithium 7 à celle du lithium 6 varie selon les prédictions du modèle (Ngai *et al.* 1984), et β paraît plus clairement corrélé à E qu'à E^* (Ngai *et al.* 1989).

V-5. CONCLUSION

Nous avons tenté de proposer une première approche de la relaxation de la conduction électrique et de la relaxation des spins nucléaires, en négligeant de nombreux aspects. En ce qui concerne les résultats expérimentaux, nous n'avons pas abordé par exemple les phénomènes qui se produisent à basse température, tant en RMN qu'en conductivité, et les liens qui existent alors entre ces deux domaines. De même, l'effet d'alcalin mixte n'a pas été évoqué, parce que nous n'avons entrepris aucun travail expérimental en ce domaine. Pour ce qui est des modèles, nous n'avons mentionné que ceux qui sont le plus couramment cités par les expérimentateurs. Pourtant, les modèles fractals sont probablement un exemple de développement théorique important (Niklasson 1987). Notre but était en fait de résumer les principaux concepts qui sont nécessaires (mais peut-être pas suffisants) pour proposer et interpréter des expériences dans ces domaines. Nous souhaitons maintenant aborder brièvement quelques aspects nouveaux ou revenir sur certains autres.

La relaxation de la conduction électrique a été étudiée par simulation sur ordinateur par Dieterich (Knödler *et al.* 1992). Le modèle est un "lattice-gas", des cations conducteurs occupant une fraction des noeuds d'un réseau tridimensionnel cubique et pouvant sauter d'un noeud à l'autre. Une partie des cubes élémentaires est occupée par un contre-ion fixe, chargé négativement. Les sauts des ions conducteurs sont gouvernés par leurs répulsions coulombiennes mutuelles, ainsi que par leurs interactions avec les contre-ions (Dieterich *et al.* 1992). Des simulations par la méthode de Monte-Carlo permettent de calculer diverses grandeurs en fonction de la fréquence de l'excitation ou de la température, comme le coefficient de diffusion d'un traceur radioactif ou la conductivité. Le résultat principal de ces simulations est que le désordre structural et les interactions coulombiennes entre ions mobiles sont chacun nécessaires pour obtenir une loi en puissance pour la conductivité en fonction de la fréquence. Cela va dans le sens des modèles de Funke ou de Ngai par exemple.

Funke a suggéré une application particulière de ces types de simulation : il s'agit d'évaluer l'importance des termes croisés, en $v_i(0).v_j(t)$, $i \neq j$, dans la fonction de corrélation de la conduction électrique (Funke 1993). En première approximation, ils sont négligeables devant les termes en $v_i(0).v_i(t)$, qui sont non nuls à cause des interactions de l'ion mobile i avec les autres ions mobiles, même s'ils ne font intervenir explicitement que l'ion i . Or, la fonction de corrélation de la diffusion ne comporte que ce dernier type de termes, et l'on sait que le coefficient de diffusion et la conductivité sont reliés par le ratio de Haven, proche de l'unité. Celui-ci représente donc les effets des termes croisés, qui sont bien faibles mais non nuls. Le but de cet aparté est en fait de souligner l'importance des fonctions de corrélation, qui ne sont pas des grandeurs mathématiques éloignées des résultats expérimentaux.

Une prédiction universelle des modèles à sauts des ions conducteurs est l'existence d'un plateau aux hautes fréquences, dans la représentation du logarithme de la conductivité en fonction du logarithme de la fréquence. Ce plateau devrait être atteint dès que la fréquence d'observation (d'excitation) est supérieure à la fréquence d'un saut simple. Or, il n'est observé que pour les matériaux cristallisés, tels α -AgI ou β -Na-Al₂O₃ (Funke 1989), et l'on obtient dans le cas des verres une droite de pente s supérieure à 1. On peut se demander si ce phénomène ne masque pas un hypothétique plateau haute fréquence, et quelle est sa relation avec le pic infrarouge lointain tout proche. Les mêmes questions se posent en ce qui concerne le terme linéaire en fréquence, sans oublier leur relation avec les phénomènes observés en

RMN, en particulier à basse température (Kanert *et al.* 1994). On pourrait ajouter à ces questions le problème de l'énergie d'activation primitive, qui est capital pour trancher entre les différents modèles.

La vision qui se dégage de la relaxation de la conduction ionique ou des spins nucléaires à la fin de ce chapitre est peut-être trop centrée sur le phénomène physique, le matériau étant un peu oublié. Certains auteurs ont pourtant montré son importance (Angell 1990, Ingram 1987), et de nouveaux modèles de la structure des verres apparaissent, comme nous l'avons vu par exemple dans la conclusion du chapitre trois, qui pourraient renouveler l'interprétation des différentes relaxations. Le comportement KWW a jusque-là principalement été relié aux interactions entre les ions mobiles, par exemple dans les modèles de Funke ou de Ngai. Une autre possibilité pour obtenir pour l'ion conducteur un potentiel dépendant du temps est de considérer une relaxation de l'environnement anionique. Ingram et Bunde (Bunde *et al.* 1994) ainsi que Greaves et Ngai (Greaves *et al.* 1994) ont posé les bases de tels modèles, l'avenir dira si la relaxation est dominée par les interactions entre ions mobiles ou les interactions avec la matrice.

CHAPITRE SIX

RELAXATIONS SPIN-RESEAU
ET DE LA CONDUCTION IONIQUE
DANS LES VERRES DU SYSTEME $B_2S_3-Li_2S-LiI$

VI-1. INTRODUCTION

Face à la variété des résultats expérimentaux, des concepts et des modèles décrits au chapitre précédent, une question se pose : que faire, comment choisir un angle d'attaque, par où commencer? Deux stratégies s'offrent à nous : tenter d'apporter notre contribution à la résolution d'un problème très général, celui des différentes énergies d'activation par exemple, ou profiter des particularités de nos matériaux pour réfléchir à des aspects plus spécifiques, comme l'énergie d'activation primitive ou l'importance de l'amorphicité. Ces deux possibilités vont être examinées tour à tour dans la suite.

Les mesures de l'ensemble des énergies d'activation de la relaxation de la conduction ionique et de la relaxation spin-réseau sont difficiles, car elles requièrent des gammes de température et de fréquence extrêmes. Ainsi, l'exposant supérieur à 1 dans la loi en puissance pour la conduction en fréquence n'a été détecté que par deux groupes de recherche, il y a un peu plus d'un an (Cramer *et al.* 1992, Durand *et al.* 1994). De même, la relation proposée par Ngai entre les énergies d'activation et les paramètres β des fonctions KWW n'a pu être vérifiée faute de résultats expérimentaux que pour deux matériaux (Ngai 1993). A la recherche des énergies d'activation, on doit donc s'attendre à n'obtenir que des résultats partiels.

On pourrait résumer les résultats structuraux sur le système B_2S_3 - Li_2S - LiI en soulignant ses principales originalités. D'une part, le changement de coordinence du bore avec l'addition de modificateur est un aspect spécifique des verres à base de bore. D'autre part, dans le système ternaire, des agrégats de LiI se forment dans les verres très riches en sel dopant, si bien que l'on dispose de matériaux de même matrice vitreuse, ne se différenciant que par la présence d'agrégats de LiI . Dans ces deux cas, les conséquences sur l'énergie d'activation de la conduction ionique en courant continu sont connues, il serait intéressant de les comparer à celles qui interviennent sur les autres paramètres des différentes relaxations. Par ailleurs, dans le système binaire, les matériaux Li_3BS_3 et $Li_6B_{10}S_{18}$ existent à l'état vitreux comme à l'état cristallisé, et les structures des cristaux sont connues. Nous tenterons de profiter de l'existence des phases comportant des agrégats de LiI pour réfléchir au problème de l'énergie d'activation primitive, et la comparaison entre les propriétés des phases cristallisée et vitreuse de même composition permettra de mettre en avant le rôle de l'amorphicité dans la relaxation.

VI-2. A LA RECHERCHE DES ENERGIES D'ACTIVATION

a. Introduction

Nous exposons dans ce paragraphe nos tentatives pour mesurer les énergies d'activation de la conduction ionique et de la relaxation spin-réseau. En ce qui concerne cette dernière, on attend deux énergies d'activation, E_s^{ht} et E_s^{bt} . Dans la représentation de $\ln(T_1^{-1})$ en fonction de $1/T$, la première correspond à la pente de la branche haute température, la seconde à celle de la branche basse température. Or, le maximum de $\ln(T_1^{-1})$ est atteint à une température d'autant plus élevée que la fréquence de Larmor est grande (comme l'indique la théorie) et que la conductivité du matériau est faible (comme l'expérience le montre). Etant donné la limite en température de notre spectromètre (400 K) et la fréquence de Larmor qu'il impose pour le lithium 7 (77 MHz), ce maximum ne peut être atteint que pour de très bons conducteurs ioniques du lithium. Les verres du système $B_2S_3-Li_2S$ semblent donc bien adaptés à ces mesures, nous avons travaillé en particulier sur le verre $0,25B_2S_3-0,75Li_2S$.

Par ailleurs, pour les très bons conducteurs ioniques, il est difficile d'atteindre l'énergie d'activation de la conduction à haute fréquence, E_σ^{ac} . Cette dernière est l'une des deux énergies d'activation que l'on attend pour la relaxation de la conduction électrique. La seconde est E_σ^{dc} , l'énergie d'activation de la conduction en courant continu, dont la mesure ne pose pas de problème. La fréquence à partir de laquelle le terme contenant E_σ^{ac} , dans l'expression de la conductivité totale, devient prépondérant par rapport au terme contenant E_σ^{dc} est d'autant plus élevée que la conductivité en courant continu est élevée. Pour reprendre le langage du chapitre précédent, cette fréquence est proche de ω_m . Or ω_m est proportionnel à σ_{dc} , donc plus E_σ^{dc} est faible, plus ω_m est grand et plus la mesure de E_σ^{ac} requiert des fréquences élevées. Dans le cas des verres à base de sulfures, il est nécessaire d'utiliser la spectroscopie micro-onde pour atteindre ces fréquences.

Il existe une autre grandeur à partir de laquelle on a cherché à calculer une énergie d'activation : c'est le temps de relaxation spin-spin apparent T_2^* . Toutefois, les arguments des

modèles utilisant T_2^* sont assez différents de ceux qui sont mis en avant dans la description des autres temps de relaxation RMN. C'est pourquoi nous ne les avons pas présentés au chapitre précédent. Nous le ferons ici brièvement, et tenterons de les appliquer à nos résultats, qui portent sur le verre $0,4B_2S_3$ $0,6Li_2S$. La définition du temps de relaxation spin-spin apparent n'est pas simple, mais son évolution avec la température comprend le phénomène de rétrécissement par le mouvement ("motional narrowing"), décrit au paragraphe I-5e, dont nous donnerons une description mathématique.

b. Energies d'activation : conduction et relaxation spin-réseau

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, si l'on simule les fonctions de corrélation par des fonctions KWW, on a les relations suivantes entre les différentes énergies d'activation :

$$E_{\sigma}^{ac} = \beta_{\sigma} E_{\sigma}^{dc} \quad , \quad \text{et} \quad E_s^{bt} = \beta_s E_s^{ht} \quad .$$

Les principaux résultats expérimentaux sont, du plus confirmé au moins certain :

$$\tau_{\sigma} > \tau_s \quad ,$$

$$E_s^{ht} > E_{\sigma}^{dc} \quad , \quad \text{et} \quad \beta_{\sigma} > \beta_s \quad ,$$

$$E_{\sigma}^{ac} = E_s^{bt} = E \quad , \quad \text{et} \quad \beta_{\sigma} E_{\sigma}^{dc} = \beta_s E_s^{ht} = E \quad .$$

La première relation a été mise en évidence par Tatsumisago, Angell et Martin en 1992, elle semble s'appliquer très généralement (Tatsumisago *et al.* 1992). Les secondes, annoncées par les mêmes auteurs et par Martin et Torgeson (Borsa *et al.* 1992), sont peut-être moins confirmées, alors que les troisièmes ont été proposées par Ngai en 1993 (Ngai 1993), sur la base de résultats obtenus pour deux verres (dans les systèmes B_2O_3 - Li_2O - $LiCl$ et SiS_2 - Li_2S). Cependant, les résultats de Tatsumisago, Angell et Martin viennent d'être discutés par Elliott (Elliott 1994). Dans le but de vérifier ces relations, nous avons essayé de mesurer ces différentes grandeurs, pour le verre $0,25B_2S_3$ $0,75Li_2S$.

La mesure par spectroscopie d'impédance complexe de l'énergie d'activation de la conductivité en courant continu, E_{σ}^{dc} , ne pose pas de problème. Notre résultat est similaire à celui de Estournès (Estournès 1992) :

$$E_{\sigma}^{dc} = (0,41 \pm 0,02) \text{ eV} \quad .$$

Il a été obtenu selon la méthode décrite au paragraphe I-4b, pour des fréquences variant de 10 kHz à 1 Hz et des températures comprises entre 20 °C et 80 °C. Ces fréquences étant trop faibles pour la détermination de l'énergie d'activation de la conduction à haute fréquence, E_{σ}^{ac} , nous avons utilisé la spectroscopie micro-onde, en collaboration avec J.L. Miane du Laboratoire de Physique des Interactions Ondes-Matière de l'ENSCP.

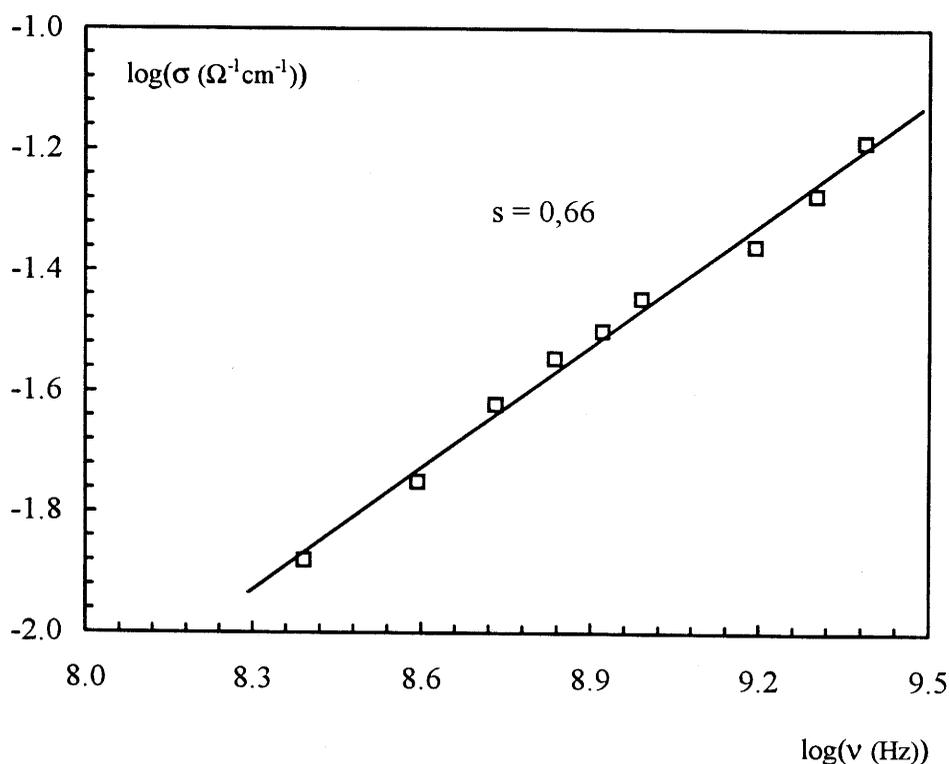


Figure VI-1 : Le logarithme de la conductivité en fonction du logarithme de la fréquence, pour le verre $0,25B_2S_3$ $0,75Li_2S$.

La loi en puissance est vérifiée, la mesure de la pente ($R^2 = 0,992$) permet de déterminer la valeur de l'exposant s . Ce résultat est obtenu en spectrométrie micro-onde, à température ambiante.

A partir des mesures de la phase et de l'amplitude d'une onde électromagnétique réfléchiée par l'échantillon, on peut déterminer sa permittivité $\epsilon^*(\omega)$ et sa conductivité $\sigma^*(\omega)$, selon la méthode décrite au paragraphe I-4c. Malheureusement, il ne nous a pas été possible d'effectuer des mesures en fonction de la température. En effet, si l'étanchéité de la cellule de mesure est suffisante pour obtenir des résultats reproductibles à plusieurs heures d'intervalle, à

température ambiante, elle est prise en défaut si la température varie de quelques dizaines de degrés. Dans ces conditions, l'échantillon est attaqué par l'air infiltré dans la cellule, comme nous l'avons vu au paragraphe I-4c. Nous avons donc seulement pu étudier la variation de la conductivité en fonction de la fréquence, à température ambiante. C'est suffisant malgré tout pour déterminer β_σ . La figure VI-1 représente la variation du logarithme de la conductivité en fonction du logarithme de la fréquence. Comme prévu pour des fréquences comprises entre 0,2 GHz et 3 GHz, on obtient une droite de pente s inférieure à 1. On a donc bien :

$$\sigma_{ac} = A\omega^s$$

Les valeurs de s et de β_σ sont :

$$s = 0,66 \pm 0,02 \quad , \quad \text{et} \quad \beta_\sigma \approx 1 - s = 0,34 \pm 0,03$$

Les conditions de la mesure du temps de relaxation spin-réseau sont décrites au paragraphe I-5e. A chaque température, la séquence 180° - τ -(pulse de 90° ou séquence d'écho) permet de mesurer la composante parallèle au champ statique de l'aimantation, M_z , en fonction du temps τ durant lequel s'opère la relaxation consécutive à la première impulsion. La séquence d'écho qui peut suivre n'a pour but que de ramener l'aimantation M_z sur l'axe Oy' pour la mesure. Le tracé de $\text{Ln}[M_z(\tau) - M_0]$ en fonction de τ montre que la décroissance de M_z est bien exponentielle. Il est donc possible de définir et de déterminer T_1 , comme c'est apparemment toujours le cas pour le lithium (Göbel *et al.* 1979, Grüne *et al.* 1991, Pradel *et al.* 1991). La variation du temps de relaxation spin-réseau avec la température est représentée à la figure VI-2.

La première remarque qu'appelle la figure VI-2 est décevante : la branche haute température n'est pas atteinte. On ne peut donc déterminer ni E_s^{ht} ni β_s , mais seulement E_s^{bt} . Cette limitation est due partiellement à l'appareil utilisé, qui permet une température maximale de 400 K. Mais la température de transition vitreuse du verre considéré est de 430 K. En se limitant à des températures inférieures à cette valeur, un système de chauffage plus performant n'aurait probablement pas permis de découvrir une très grande partie de la branche haute température. Cependant on détecte en RMN des mouvements locaux, caractérisés ici par un temps de relaxation de l'ordre de la milliseconde, alors que les évolutions structurales au voisinage de la température de transition vitreuse sont plutôt le fait de groupes structuraux étendus et sont caractérisées par des temps de relaxation beaucoup plus grands. Il n'est donc peut-être pas gênant de dépasser la température de transition vitreuse pour ces mesures de

temps de relaxation spin-réseau, à condition de rester sous la température de cristallisation. En tout cas, il nous semble dangereux de réaliser des mesures de temps de relaxation spin-réseau à des températures telles que celles utilisées par Müller-Warmuth pour un verre du système $B_2S_3-Li_2S-LiI$ (Grüne *et al.* 1989). En effet, la branche haute température a été atteinte en allant bien au-delà de la température de transition vitreuse, et les mesures ont été poursuivies jusqu'à 800 K. Or, un de nos verres de composition proche de celui utilisé par Müller-Warmuth cristallise à 650 K. Comme ce sont les mesures réalisées à haute température qui fixent les valeurs de E_s^{ht} et de β_s , il faut être prudent avec ces résultats.

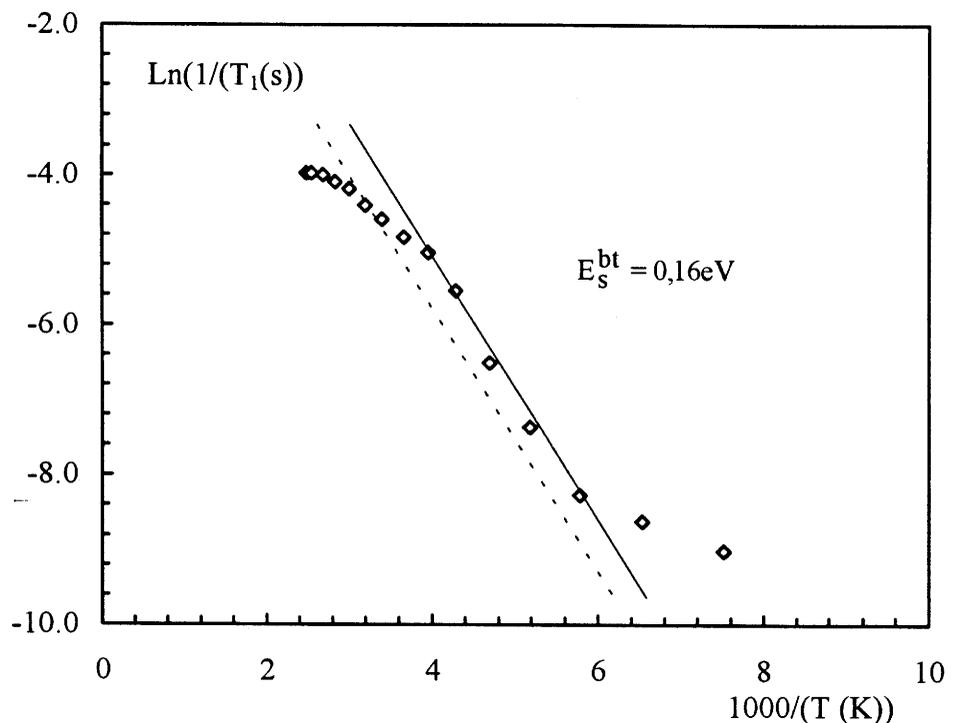


Figure VI-2 : Variation du temps de relaxation spin-réseau en fonction de la température pour le verre $0,25B_2S_3-0,75Li_2S$.

La courbe en trait continu fait abstraction de l'épaulement. La mesure de la pente, dont la valeur n'est pas modifiée par la prise en compte de l'épaulement, permet la détermination de l'énergie d'activation E_s^{bt} .

A très basse température, la variation du temps de relaxation spin-réseau s'atténue, comme cela est très couramment observé. On explique ce phénomène par l'apparition d'un nouveau mécanisme de relaxation. Les hypothèses envisagées vont de l'existence d'un système

à deux niveaux (Anderson *et al.* 1972, Balzer-Jöllenbeck *et al.* 1988), à des mouvements localisés dans des potentiels non rigides (Funke 1993). Enfin, un épaulement semble déformer la courbe entre 220 K et 280 K environ. Ce phénomène a été observé par Müller-Warmuth au cours de l'étude citée plus haut, à 116 MHz, et par Pradel dans des verres du système Si₂S-Li₂S, à 77 MHz (Grüne *et al.* 1989, Pradel *et al.* 1991). Dans les deux cas, il n'apparaît pas pour une fréquence de Larmor de 16 MHz. Il est dû pour Müller-Warmuth à des impuretés paramagnétiques présentes dans le bore de départ, et disparaîtrait si l'on utilise du bore ultra pur (Grüne, communication personnelle). Il entraîne une imprécision dans notre détermination de la pente de la courbe, donc une assez grande incertitude sur l'énergie d'activation. La valeur que nous obtenons est très proche des valeurs habituelles pour les verres à base de sulfures (Göbel *et al.* 1979, Grüne *et al.* 1991, Pradel *et al.* 1991) :

$$E_s^{bt} = (0,16 \pm 0,02) \text{ eV} \quad .$$

Finalement, nous avons obtenu les valeurs de β_σ , E_σ^{dc} et E_s^{bt} . En revanche, nous n'avons pu accéder à celles de β_s , E_s^{ht} et E_σ^{ac} . Il ne nous est donc pas possible de comparer E_s^{ht} et E_σ^{dc} , ni E_s^{bt} et E_σ^{ac} , ni β_s et β_σ . Toutefois, de la relation proposée par Ngai (Ngai 1993),

$$\beta_s E_s^{ht} = \beta_\sigma E_\sigma^{dc} = E_s^{bt} = E_\sigma^{ac} \quad ,$$

on peut vérifier la partie :

$$\beta_\sigma E_\sigma^{dc} = E_s^{bt} \quad .$$

Regroupons les valeurs que nous avons pu mesurer :

$$E_\sigma^{dc} = (0,41 \pm 0,02) \text{ eV} \quad ,$$

$$\beta_\sigma = (0,34 \pm 0,03) \quad ,$$

$$E_s^{bt} = (0,16 \pm 0,02) \text{ eV} \quad .$$

Le produit $\beta_\sigma E_\sigma^{dc}$ vaut donc :

$$\beta_\sigma E_\sigma^{dc} = (0,14 \pm 0,02) \text{ eV} \quad .$$

L'accord avec une partie de la prédiction de Ngai est donc satisfaisant, mais ni la précision des mesures ni le nombre de quantités mesurées ne permettent de conclure que cette relation est globalement vérifiée dans le cas du verre 0,25B₂S₃ 0,75Li₂S.

c. Description du rétrécissement par le mouvement

Comme pour la détection des agrégats de LiI (discutée au paragraphe IV-3), nous avons utilisé ici une séquence simple, qui permet d'observer la raie centrale seule. Les excellentes simulations que nous avons obtenues, tant par une gaussienne à basse température que par une lorentzienne à haute température montrent que la forme de la raie centrale n'est pas affectée par ce choix de séquence, comme le montre la comparaison, à la figure IV-2, des spectres obtenus par cette séquence et en écho. La figure VI-3 représente la variation de la demi-largeur à mi-hauteur du spectre en fonction de la température, avec les zones de rétrécissement extrême et de la raie rigide.

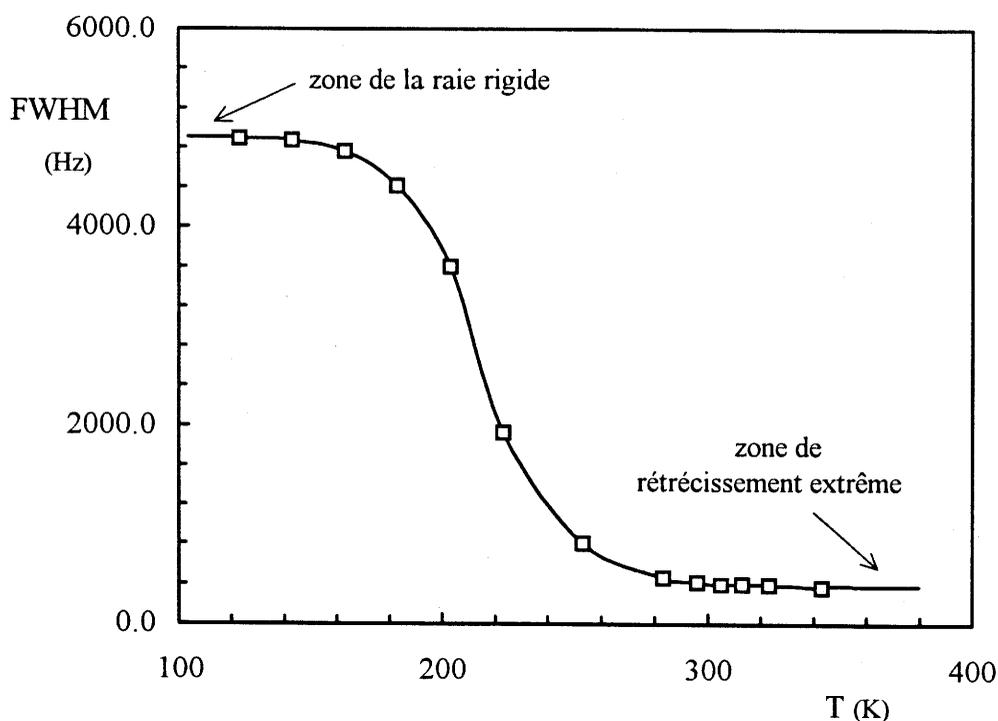


Figure VI-3 : La variation de largeur à mi-hauteur du spectre RMN du verre $0,4B_2S_3$ $0,6Li_2S$ en fonction de la température.

Le rétrécissement du spectre (parallèlement à son évolution d'une forme gaussienne à une forme lorentzienne) lorsque la température augmente est bien visible.

Dans la zone de rétrécissement par le mouvement, entre 140 K et 300 K, nous avons désommé la raie en utilisant le programme LINESIM (logiciel Bruker), basé sur une méthode de moindres

carrés. Nous avons choisi une désomation en deux composantes, l'une lorentzienne, l'autre gaussienne. Le programme a déterminé leurs positions, leurs largeurs à mi-hauteur et leurs intensités. Nous avons obtenu le résultat suivant :

- les positions des deux composantes sont identiques,
- la composante gaussienne a une largeur constante, indépendante de la température, celle de la raie rigide. Son intensité diminue lorsque la température augmente.
- la composante lorentzienne a une largeur qui diminue et une intensité qui augmente lorsque la température augmente : elle tend vers la lorentzienne obtenue dans la zone de rétrécissement extrême.

Cette désomation, dont un exemple est représenté à la figure VI-4, donne le meilleur accord avec les spectres expérimentaux, sur toute la gamme de température. Elle semble similaire à celle qui avait été proposée par Wolf (Wolf 1981).

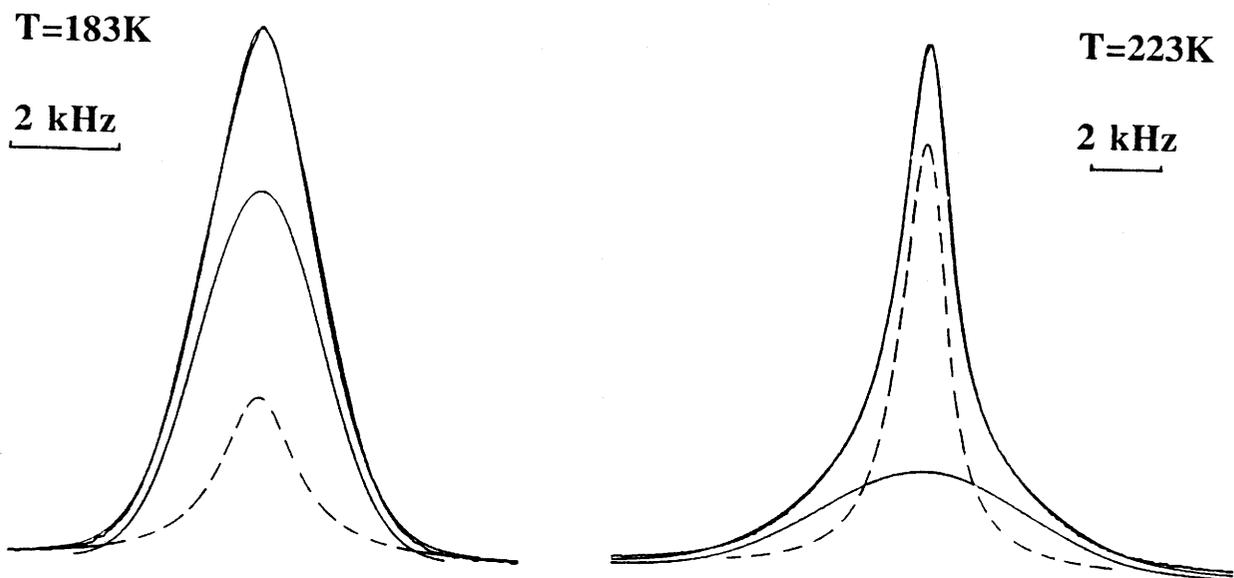


Figure VI-4 : Deux exemples de désomation de spectre RMN pour le verre $0,4\text{B}_2\text{S}_3$ $0,6\text{Li}_2\text{S}$, dans la zone de rétrécissement par le mouvement.

- pointillés: partie lorentzienne, prenant en compte les ions vibrant à une fréquence supérieure à la largeur de la raie rigide ν_{RL} .
- traits pleins: partie gaussienne, correspondant aux ions vibrant à une fréquence inférieure à ν_{RL} .

Les spectres expérimentaux et théoriques sont indiscernables car ils sont quasiment superposés.

Lorsque le spectre est purement gaussien, à basse température, les ions lithium passent tous d'un site à un autre à une fréquence inférieure à la largeur de la raie rigide exprimée en fréquence, ν_{RL} . A l'opposé, à haute température, ils sautent tous à une fréquence supérieure à ν_{RL} et le spectre est lorentzien. On peut imaginer que dans la zone intermédiaire, une partie des ions lithium saute à une fréquence inférieure à ν_{RL} , et l'autre partie à une fréquence supérieure. Les premiers sont représentés par la partie lorentzienne du spectre, les seconds par la partie gaussienne. Le terme "une partie des ions lithium" peut être vu comme une moyenne sur le temps, la fréquence de saut n'étant alors pas fixe pour un ion donné. On peut le voir aussi comme une moyenne sur l'ensemble des ions, chaque ion étant caractérisé par une fréquence de saut.

Il n'est pas évident que le temps de relaxation spin-spin apparent, T_2^* , soit un paramètre physique significatif. Sa définition est la suivante : T_2^* est le temps au bout duquel l'intensité de la FID est divisée par e, par rapport au début de sa décroissance. Comme l'a fait remarquer Bray (Bray *et al.* 1988), T_2^* est proportionnel à l'inverse de la largeur à mi-hauteur dans le cas des spectres simples. Si le spectre est lorentzien, la décroissance de la FID est exponentielle et T_2^* est la constante de temps correspondante et est égale à l'inverse de la demi-largeur à mi-hauteur. Mais si le spectre est gaussien ou somme d'une partie gaussienne et d'une partie lorentzienne, la FID n'est pas exponentielle, et T_2^* n'est plus que le temps au bout duquel l'intensité de l'aimantation est divisée par e, et n'est pas égale à l'inverse de la demi-largeur à mi-hauteur. Les différences entre T_2^* et T_2 sont discutées au paragraphe I-5e. Expérimentalement, les courbes représentant $\ln(1/T_2^*)$ et $\ln(1/T_2)$ en fonction de $1/T$ ont à peu près la même allure, mais ne sont pas identiques (Grüne *et al.* 1993). L'intérêt de la décomposition décrite ci-dessus est en fait de fournir une contribution lorentzienne sur une grande gamme de température. On s'intéresse donc aux ions dont la fréquence de saut est supérieure à celle de la raie rigide, dès que la température est suffisante pour qu'ils commencent à se manifester, et jusqu'à la température à laquelle tous ont atteint cette fréquence, et au-delà, dans la zone de rétrécissement extrême. Pour ces ions, T_2^* a un sens physique simple, c'est la constante de temps associée à la décroissance exponentielle de la FID. On appliquera les modèles qui tentent d'extraire une énergie d'activation de la largeur de raie aussi bien à la largeur totale qu'à la largeur de la partie lorentzienne.

En calculant l'aire des parties lorentzienne et gaussienne du spectre, on peut déterminer le taux de sauts dont la fréquence est supérieure à celle de la raie rigide, en fonction de la température. Mais il semble difficile de tirer des conclusions de ce seul résultat. En tout cas, on ne peut jamais dire que l'on discerne des ions lithium mobiles et d'autres qui seraient immobiles, ni donc déterminer une concentration d'ions mobiles, car le seuil de la "mobilité" détectée est arbitraire, puisque c'est la fréquence de vibration correspondant à la largeur de la raie rigide. Une piste possible pour en dire plus serait de relier ce nombre d'ions mobiles, si c'est possible, à la densité spectrale du mouvement, prise à la fréquence de la raie rigide.

d. Energie d'activation : largeur de raie

Le premier modèle proposé pour calculer une énergie d'activation à partir de la largeur de raie est celui de Bloembergen-Purcell-Pound (BPP) (Bloembergen *et al.* 1948). Ces auteurs ont montré que si l'on considère uniquement les interactions dipolaires comme cause de l'élargissement, on a :

$$W = C \cdot \left\{ \int_{-W/2}^{W/2} J(\omega) d\omega \right\}^{1/2},$$

où C est une constante, W la largeur de raie et $J(\omega)$ la densité spectrale du mouvement. Ils ont fait l'hypothèse que la fonction de corrélation, transformée de Fourier de la densité spectrale, est une simple exponentielle :

$$\phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

où τ est thermiquement activé, et représente l'inverse de la fréquence de saut :

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E}{kT}\right).$$

On montre que l'expression théorique de τ est alors :

$$\tau_{\text{BPP}} = \frac{1}{\tau} = \frac{W}{\tan\left[\frac{\pi}{2}\left(\frac{W}{A}\right)^2\right]},$$

où A est la largeur de la raie rigide. On peut donc calculer l'expression de τ à partir de la mesure de W , et déduire de sa variation avec la température l'énergie d'activation E et le terme pré-exponentiel τ_0 .

Pour les verres, la largeur de la raie dans la zone de rétrécissement extrême ne varie pas. Gutowski et Pake ont donc proposé une modification de BPP, pour le cas d'une transition entre une raie rigide de largeur A et une raie affinée de largeur B (Gutowski *et al.* 1950) :

$$v_{GP} = \frac{1}{\tau} = \frac{W}{\tan \left[\frac{\pi}{2} \left(\frac{W^2 - B^2}{A^2 - B^2} \right) \right]}$$

Nous avons appliqué ces modèles à nos résultats, en considérant la largeur totale et la largeur de la partie lorentzienne. Les figures VI-5 et VI-6 représentent la variation du logarithme de la fréquence de saut en fonction de l'inverse de la température.

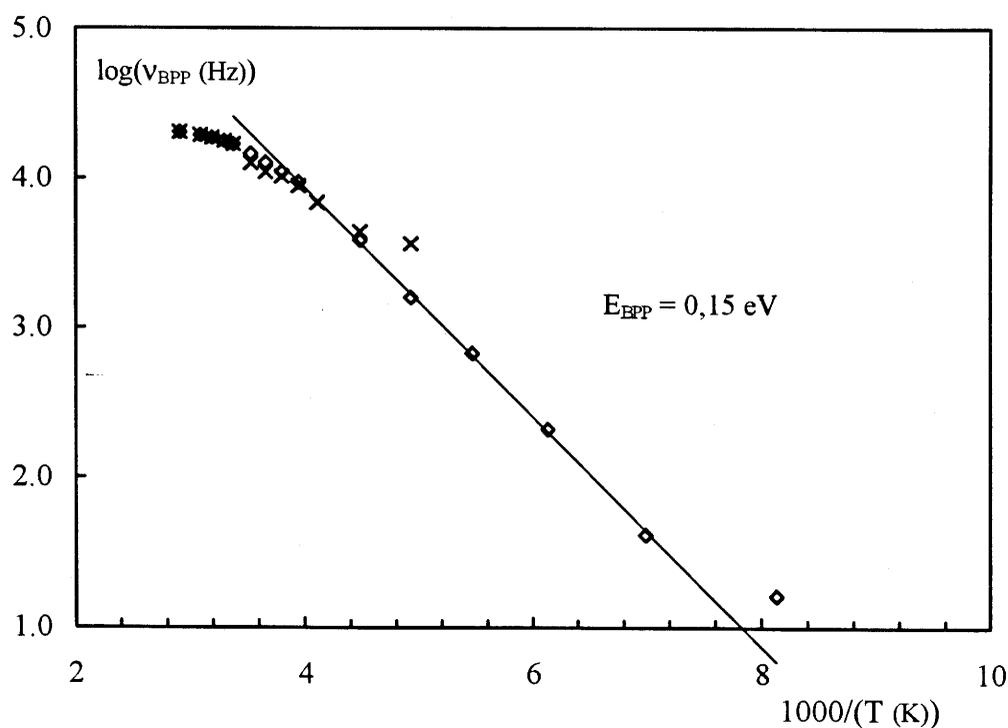


Figure VI-5 : Détermination d'une énergie d'activation à partir de la largeur de la raie, selon le modèle BPP, pour le verre $0,4B_2S_3 \ 0,6Li_2S$.

La valeur obtenue est comparable à l'énergie d'activation de la conduction en fréquence ou à celle de branche basse température pour la relaxation spin-réseau.

◆ : la largeur totale du spectre est considérée

× : seule, la largeur de la partie lorentzienne est prise en compte. Cette procédure ne modifie pas sensiblement le résultat.

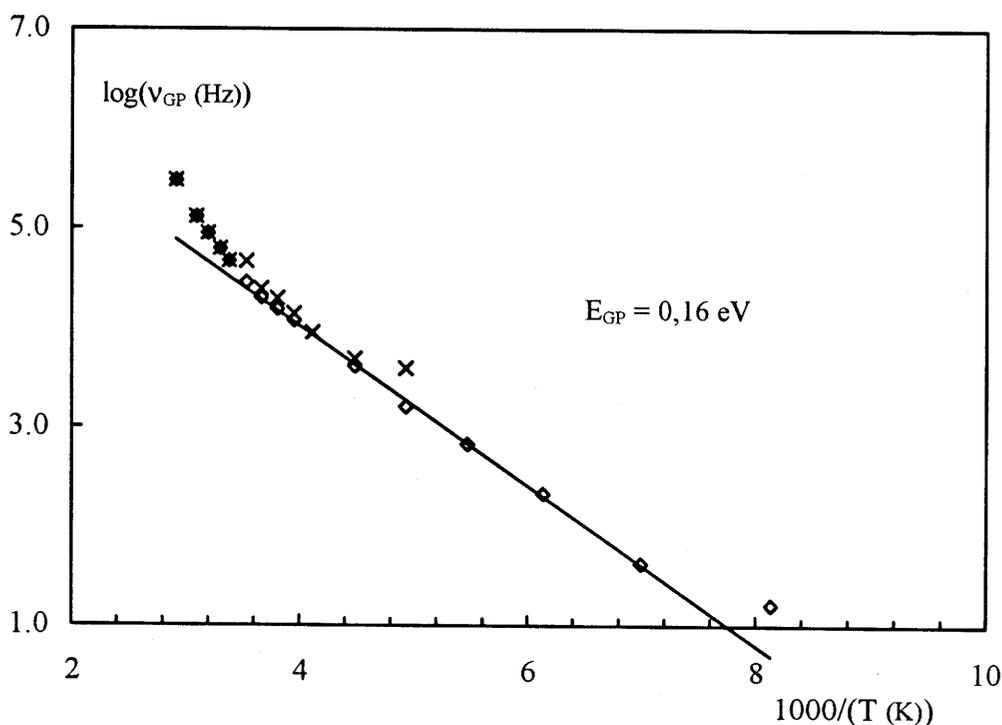


Figure VI-6 : Détermination d'une énergie d'activation à partir de la largeur de raie, selon le modèle de Gutovski et Pake. (\blacklozenge et \times ont la même signification qu'à la figure précédente). La pente de la partie linéaire est similaire à celle obtenue par le modèle BPP : les énergies d'activation sont donc égales.

Quel que soit le modèle considéré, on obtient des valeurs de fréquence très proches en prenant en compte tout le spectre ou la partie lorentzienne seule. Nous n'avons en fait pu déterminer la largeur de la partie lorentzienne que pour des températures pour lesquelles elle contribue fortement au spectre. Ces deux largeurs sont alors peu différentes, de même que les fréquences de saut qui en sont issues. Quoi qu'il en soit, il est beaucoup plus facile de déterminer une énergie d'activation à partir de la largeur totale que de la largeur de la partie lorentzienne. C'est en effet seulement en considérant la largeur totale que l'on obtient une partie linéaire sur une grande gamme de température dans la représentation de la fréquence de saut en fonction de l'inverse de la température.

Les résultats obtenus en considérant les modèles BPP ou GP sont très similaires. Dans les deux cas, on peut déterminer une énergie d'activation dans une gamme de température correspondant à la zone de rétrécissement par le mouvement, cette gamme étant plus étendue

vers les hautes températures pour le modèle GP. Les énergies d'activation déduites des pentes des parties linéaires sont de 0,15 eV pour BPP et de 0,16 eV pour GP. Ces valeurs sont typiques de l'énergie d'activation correspondant à la branche basse température pour le temps de relaxation spin-réseau, ou à la conduction en fréquence. En plus des inhomogénéités de champ magnétique, la largeur de raie prend en compte toutes les interactions. Müller-Warmuth a montré, pour un cristal structurellement désordonné, que l'énergie d'activation extraite des mesures de T_1 (les interactions quadripolaires sont prépondérantes), est égale à celle qui est extraite des mesures de T_2 (les interactions dipolaires sont prépondérantes) (Grüne *et al.* 1993). On peut penser que ce résultat est général, car le même mouvement intervient à travers sa densité spectrale dans les deux cas. Il est alors envisageable que l'énergie d'activation extraite des mesures de largeur de raie, où toutes les interactions sont prises en compte à des degrés divers, soit encore la même.

Finalement, il semble que des résultats intéressants devraient pouvoir être déduits de la largeur de raie. Cette grandeur est plus accessible que certaines des énergies d'activation de la relaxation de la conduction électrique ou de la relaxation spin-réseau. Toutefois, les principales prédictions des modèles portent sur ces dernières grandeurs. Les deux types de mesures pourraient donc être complémentaires, si l'on réussissait à obtenir davantage d'information de la largeur de raie.

VI-3. AGREGATS DE LiI ET ENERGIE D'ACTIVATION "PRIMITIVE"

a. Introduction

Nous allons dans ce paragraphe reprendre les résultats obtenus sur les verres ternaires de composition $(1-y)[0,4B_2S_3 \ 0,6Li_2S] \ yLiI$, $0 < y < 0,6$. Nous avons montré au chapitre IV que dans cette série de matériaux, l'augmentation de l'énergie d'activation au-delà de $y = 0,4$ est due à la présence d'agrégats de LiI. Il est de plus apparu que le verre $y = 0,5$ est équivalent à un verre $y = 0,3$ qui contiendrait des agrégats de LiI invisibles par diffraction des rayons X. De même, le matériau $y = 0,6$ est équivalent à un verre $y = 0,2$ qui contiendrait des cristallites de LiI, qui ont bien été détectés par diffraction des rayons X. Mais la RMN fournit aussi des

informations sur la dynamique des ions, que nous n'avons pas utilisées pour l'étude structurale. La discussion va porter ici sur l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la concentration en sel dopant y , et en confrontation avec l'évolution de la conductivité ionique en courant continu. A travers la largeur de raie, nous considérons ici la relaxation des spins nucléaires, puisque le temps de relaxation spin-spin apparent et la largeur de raie sont inversement proportionnels pour les raies simples.

b. Résultats expérimentaux

Pour comparer les résultats des mesures de conductivité en courant continu et de temps de relaxation spin-spin apparent, il est intéressant de les exprimer en fonction du taux de sel dopant réellement dissous dans la matrice vitreuse, Y , et non pas du taux total y . Comme au chapitre IV, nous appellerons ici "matrice vitreuse" la totalité du matériau, hormis les agrégats de LiI s'ils existent. Les résultats structuraux discutés au chapitre IV peuvent alors se résumer comme dans le tableau VI-1. La courbe représentant l'énergie d'activation de la conduction en courant continu, en fonction de Y , se divise en deux branches, à partir du seuil de saturation à $y = 0,4$, comme le montre la figure VI-7. Il est clair que l'énergie d'activation de la conduction en courant direct ne dépend pas que de la composition de la matrice vitreuse : les agrégats de LiI ont par eux-même une influence très importante.

y	0	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
Y	0	0,2	0,3	0,4	0,3	0,2

Tableau VI-1 : Le taux de sel dopant réellement dissous dans la matrice vitreuse Y en fonction du taux total y .

La différence entre Y et y pour le verre $y = 0,5$ et le matériau $y = 0,6$ traduit la présence d'agrégats de LiI invisibles par diffraction des rayons X pour le premier, et de cristallites de LiI pour le second.

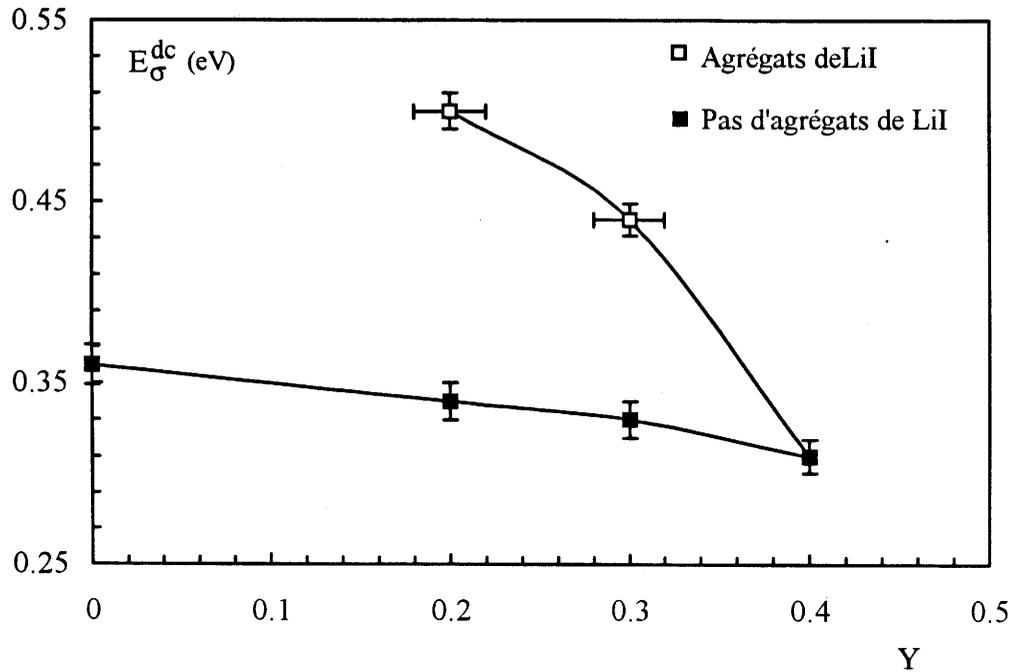


Figure VI-7 : L'énergie d'activation de la conduction en courant continu en fonction du taux Y d'ions lithium présents dans la matrice vitreuse, pour les verres ternaires. Les agrégats de LiI ont un effet par eux-mêmes, puisque l'on a des énergies d'activation différentes pour des matériaux de même matrice vitreuse.

Pour mener à bien l'étude structurale, nous avons enregistré les spectres RMN pour chaque matériau entre environ 400 K et 130 K (cf IV-2). La figure VI-8 représente la définition d'une grandeur caractéristique de l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température, la température de rétrécissement par le mouvement T_{MN} . Celle-ci est définie comme la température correspondant à la largeur à mi-hauteur médiane entre celle de la raie rigide et celle de la raie limite purement lorentzienne. Cette grandeur caractérise en fait globalement l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température pour chaque matériau de cet ensemble. La figure VI-9 montre en effet que les courbes représentant la largeur à mi-hauteur en fonction de la température ont la même allure, ne se différenciant que par leur position, donc par T_{MN} . Dans le cas des matériaux comportant des agrégats de LiI, la contribution de ceux-ci à la largeur à mi-hauteur a été soustraite. Son influence, surtout sensible à basse température, est en tout état de cause très faible sur T_{MN} . Nous considérons donc que T_{MN} est une représentation concise et fidèle de l'évolution de la largeur de raie en fonction de la température, pour cet ensemble de matériaux.

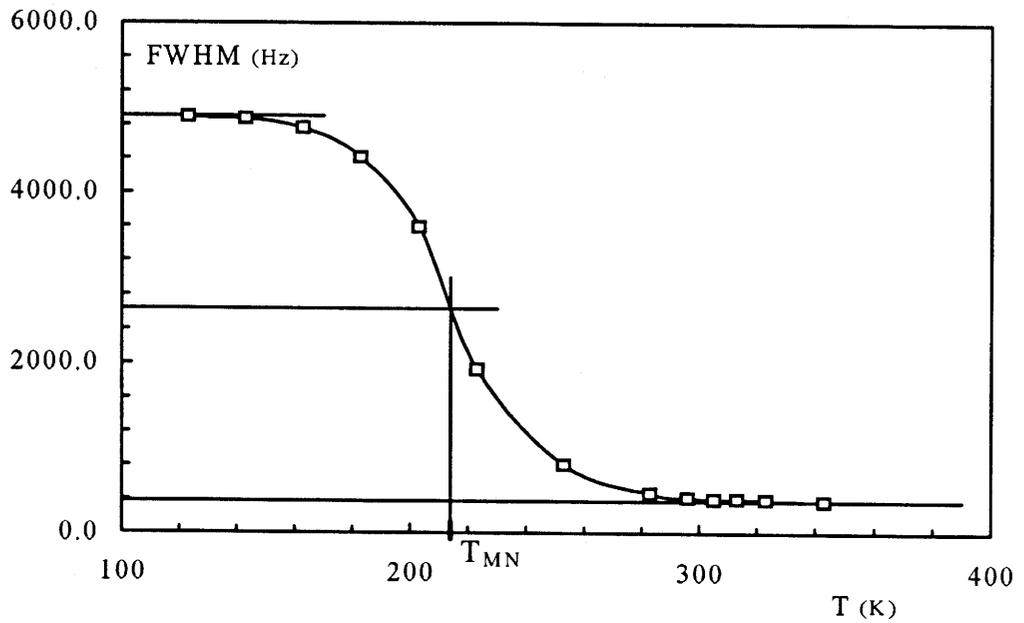


Figure VI-8 : Définition de la température de rétrécissement par le mouvement T_{MN} , pour le verre $0.4B_2S_3.0.6Li_2S$.

La température de rétrécissement par le mouvement est définie comme la température médiane entre les températures correspondant aux zones de rétrécissement extrême et de la raie rigide.

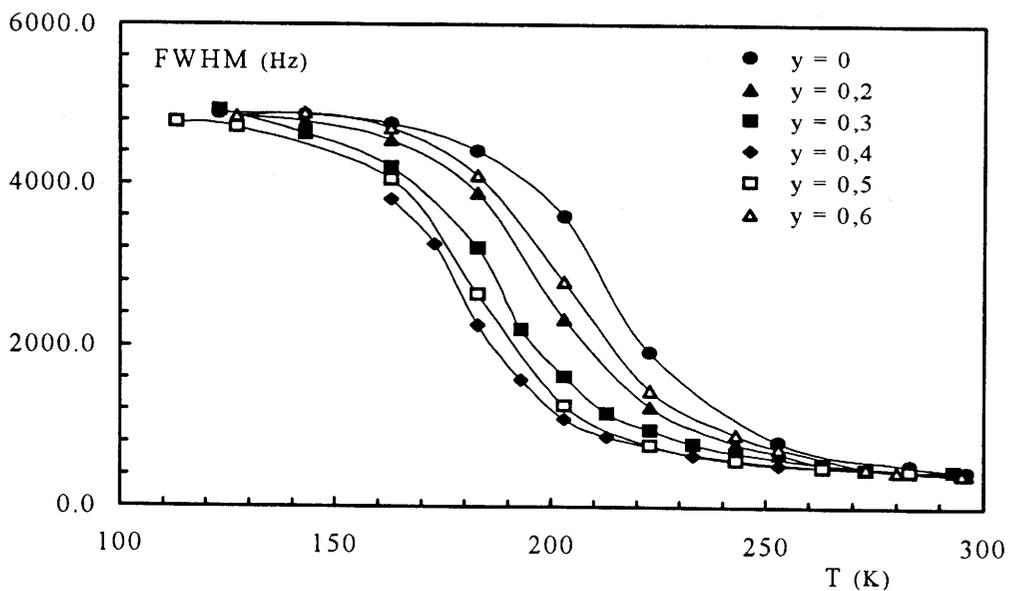


Figure VI-9 : Evolution de la largeur de raie en fonction de la température pour les verres ternaires de composition $(1-y) [0.4B_2S_3.0.6Li_2S] y LiI$.

On retrouve bien que $y=0,5$ est similaire à $y=0,3$ et $y=0,6$ à $y=0,2$.

La variation de T_{MN} avec le taux de sel dopant y représente par conséquent l'effet du sel dopant sur la largeur de raie. Nous préférons en fait, comme pour les résultats de conduction, présenter à la figure VI-10 la variation de T_{MN} en fonction de Y . Contrairement à ce que nous avons observé dans le cas de l'énergie d'activation de la conductivité en courant continu, les agrégats de LiI n'ont pas d'effet sur le temps de relaxation spin-spin apparent. Celui-ci ne dépend que de la composition de la matrice vitreuse. On remarque en outre que la température de rétrécissement par le mouvement diminue lorsque le taux Y en ions mobiles dissous dans la matrice vitreuse augmente. Cette tendance est couramment observée (Göbel *et al.* 1979).

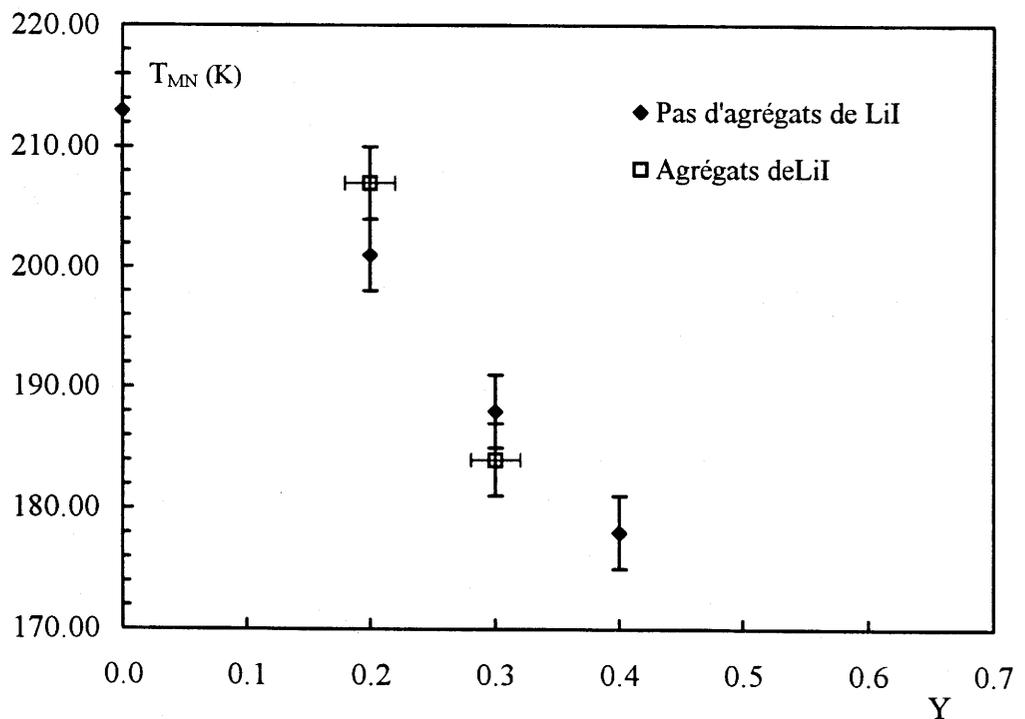


Figure VI-10 : Température de rétrécissement par le mouvement en fonction du taux Y de LiI réellement dissous dans la matrice vitreuse pour les verres ternaires.

Deux matériaux de même matrice vitreuse ont des températures de rétrécissement par le mouvement très proches. On peut donc dire que les agrégats de LiI n'ont pas d'effet sur le temps de relaxation spin-spin apparent des ions Li^+ dissous dans la matrice vitreuse.

c. Comparaison conduction-RMN

Les énergies d'activation de la conduction en courant continu des verres $y = 0,3$ et $y = 0,5$ sont très différentes, bien qu'ils aient des matrices vitreuses similaires. Il en va de même en ce qui concerne le verre $y = 0,2$ et le matériau $y = 0,6$. On peut certes s'attendre à ce que la présence d'agrégats de LiI, un très médiocre conducteur ionique, entraîne une diminution de la conductivité en courant continu. En effet, ces agrégats occupent une surface, un volume, il faudrait donc considérer un facteur géométrique corrigé pour le calcul de la conductivité à partir de la résistance. Mais l'énergie d'activation est indépendante du facteur géométrique. On aurait donc pu penser retrouver des énergies d'activation très proches pour des matériaux de même matrice vitreuse, indépendamment de la présence d'agrégats de LiI. Ce n'est pas le cas, les agrégats ont un effet par eux-même sur l'énergie d'activation de la conduction en courant continu, phénomène pourtant localisé dans la matrice vitreuse.

En revanche, la similarité de la matrice vitreuse des verres $y = 0,3$ et $y = 0,5$ se retrouve dans l'évolution du temps de relaxation spin-spin apparent avec la température. Il en va de même du matériau $y = 0,6$ et du verre $y = 0,2$. Ainsi la présence d'agrégats de LiI n'a pas d'effet sur la relaxation spin-spin apparente des ions lithium localisés dans la matrice vitreuse, comme on pouvait s'y attendre puisque ce phénomène y est localisé.

On peut tenter d'interpréter ces résultats, qui sont à rapprocher du débat sur l'énergie d'activation "primitive" dans les conducteurs amorphes, selon différentes approches.

Il est tout d'abord possible d'opposer mouvements locaux et globaux. Comme l'a noté Hunt, la conduction en courant continu est un phénomène global, alors que la relaxation RMN est un phénomène local, au même titre que la conduction à fréquence élevée (Hunt, 1992). La conduction en courant continu peut être vue comme résultant de plusieurs sauts réussis, c'est à dire sans retour au site de départ. On peut imaginer qu'au bout d'une telle séquence de sauts, un ion lithium soit stoppé dans sa progression par un agrégat de LiI. A l'opposé, la RMN comme la conduction en fréquence prennent en compte les sauts, plus nombreux, aller-retour, dans lesquels un ion lithium revient à son site initial après en avoir visité un autre. A partir du moment où le saut aller s'est produit, la présence des agrégats ne peut influencer le saut retour. On pourrait ainsi expliquer l'effet de ces agrégats sur le temps de relaxation spin-réseau apparent et sur la conductivité en courant continu.

Nous avons vu que, pour Ngai, l'énergie d'activation primitive E est celle que l'on observe en conduction à fréquence élevée, E_{σ}^{ac} , ou sur la branche basse température de la courbe représentant $\ln(T_1^{-1})$ en fonction de $1/T$, E_s^{bt} . L'énergie d'activation obtenue en conductivité en courant direct, E_{σ}^{dc} , ou sur la branche haute température de la courbe représentant $\ln(T_1^{-1})$ en fonction de $1/T$, E_s^{ht} , ne correspond pas à la barrière de potentiel absolue pour un saut, mais prend en compte l'effet des interactions entre ions mobiles. Dans la mesure où l'énergie d'activation en courant continu est affectée par la présence d'agrégats de LiI, alors que le temps de relaxation spin-spin apparent n'y est pas sensible, il est tentant de penser que l'énergie d'activation primitive est celle identifiée par Ngai. Mais ces résultats ne constituent pas une preuve directe de cette affirmation. Il faudrait les compléter par la mesure du paramètre β et de l'énergie d'activation E pour la conduction en fréquence, pour ces matériaux de même matrice vitreuse. Dans cette optique, la présence des agrégats influe sur les interactions entre les ions mobiles. Elle est donc sans effet sur le temps de relaxation spin-spin apparent, alors qu'elle fait varier l'énergie d'activation de la conduction en courant continu. Plus précisément, puisque cette énergie d'activation est augmentée, la présence des agrégats doit favoriser les interactions entre ions mobiles. On peut aussi bien dire que le mouvement des ions lithium, quand il devient concerté, est gêné par la présence des agrégats. Néanmoins, le mécanisme de cette action n'est pas du tout simple à imaginer.

Les deux interprétations que nous avons abordées posent en fait la question de savoir ce qu'est précisément l'énergie d'activation de la conduction en courant continu. Il nous semble que la réponse consistant à y voir le résultat de plusieurs sauts successifs, ou de la non-localité, n'est pas satisfaisante, ne fait finalement que déplacer le problème sans l'expliquer. Les interactions entre ions mobiles comme déterminant de l'énergie d'activation en courant continu nous semblent mieux répondre au problème, en proposant un mécanisme simple et général. Nous avons vu que leur effet s'explique dans le cadre de différents modèles (Funke 1991, Rajagopal *et al.* 1991), et se retrouve en simulation sur ordinateur (Knödler *et al.* 1992).

VI-4. COMPARAISONS VERRE - CRISTAL

a. Introduction

Les comparaisons entre $\alpha\text{-Li}_3\text{BS}_3$ et $\text{c-Li}_3\text{BS}_3$ sont ici étendues à la dynamique des ions lithium. Le rôle de l'amorphicité du matériau dans la réponse diélectrique est un point certainement très important, mais que les modèles ne prennent pas tous en compte explicitement, comme nous l'avons vu au chapitre précédent. En particulier, les modèles qui isolent une petite partie du matériau pour calculer une énergie d'activation devraient s'appliquer aussi bien à $\alpha\text{-Li}_3\text{BS}_3$ qu'à $\text{c-Li}_3\text{BS}_3$, dans la mesure où l'ordre local semble préservé dans le verre, comme nous l'avons vu au chapitre III. Nous avons donc voulu comparer, pour ces deux phases, la conductivité en courant continu aussi bien qu'en fréquence, ainsi que les temps de relaxation spin-réseau, pour le bore 11 et pour le lithium 7. Ces comparaisons ont été menées principalement à température ambiante, des différences très nettes apparaissant d'ores et déjà.

b. Conduction ionique.

La conduction ionique dans $\alpha\text{-Li}_3\text{BS}_3$ est décrite au paragraphe VI-2b. Les valeurs de la conductivité à 25 °C, de l'énergie d'activation en courant direct et de l'exposant s de la loi en puissance pour la conduction en fréquence figurent au tableau VI-2.

Nous n'avons pas pu obtenir un monocristal de taille suffisante pour des mesures de conduction ionique dans $\text{c-Li}_3\text{BS}_3$. Celles-ci ont donc été réalisées sur une poudre compactée. La méthode est décrite au paragraphe I-4b, nous avons ici procédé avec des fréquences comprises entre 10 kHz et 1 Hz, la température variant de 20 °C à 80 °C. Les diagrammes d'impédance complexe, dont un exemple est montré à la figure VI-11, consistent en un demi-cercle et une branche inclinée. Dans le cas d'une poudre, on s'attend à deux demi-cercles, plus une droite inclinée à 45 ° pour des électrodes semi-blocantes ; l'un des demi-cercles représente la conduction intra-grains, l'autre la conduction inter-grain. Nous attribuons le seul demi-cercle présent dans nos diagrammes d'impédance à la conduction intra-grain, et non à la superposition des deux demi-cercles comme cela pourrait être le cas. En effet, la branche inclinée ne peut pas être la droite de Warburg exclusivement, car elle fait avec l'axe des abscisses un angle trop

grand. Il s'agit donc de l'amorce d'un second demi-cercle traduisant la conduction inter-grain, peut-être superposé avec la droite de Warburg. Les valeurs des conductivités déduites des diagrammes d'impédance à différentes températures figurent dans un diagramme d'Arrhénius, ce qui permet de déterminer l'énergie d'activation de la conduction en courant continu. Cette valeur ainsi que la conductivité à 25 °C figure au tableau VI-2.

	a-Li ₃ BS ₃	c-Li ₃ BS ₃
$\log(\sigma_{25^\circ\text{C}} (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}))$	-3,5	-6,6
E_σ^{dc} (eV)	0,41	0,70
s	0,66	1,3

Tableau VI-2 : Paramètres caractérisant la conduction ionique dans Li₃BS₃ vitreux et cristallisé.

La différence entre les exposants s de la loi en puissance pour la conduction en fréquence (l'un supérieur à 1, l'autre inférieur) montre que les mécanismes de conduction sont très différents.

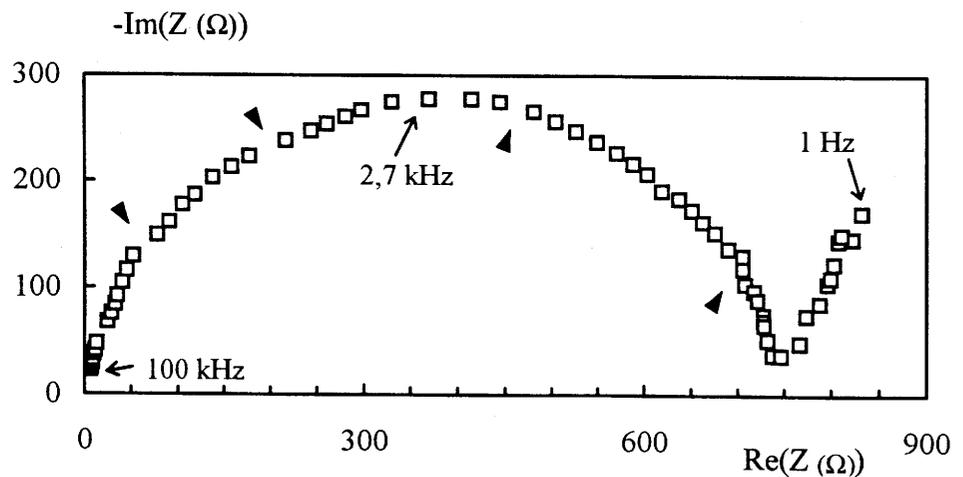


Figure VI-11 : Diagramme d'impédance complexe pour c-Li₃BS₃, obtenu à température ambiante.

Les discontinuités dans la courbe, indiquées par des flèches, sont dues à des changements de résistance de référence.

Il apparaît clairement que les énergies d'activation de la conduction en courant continu des phases vitreuses et cristallisées sont très différentes. Mais ces résultats numériques ne renseignent pas sur le mécanisme de la conduction, il faut pour aller plus loin étudier le comportement de la conduction en fréquence. Nous avons vu au paragraphe VI-2 que la conductivité du verre suit à très haute fréquence une loi en puissance, avec un exposant inférieur à 1. Ce comportement est caractéristique des matériaux structurellement désordonnés. Dans le cas de la phase cristallisée, il n'est pas nécessaire de travailler à des fréquences très élevées pour atteindre la zone où la conduction en fréquence est prépondérante par rapport à la conduction en courant continu. Il est en fait possible d'utiliser les résultats obtenus en spectroscopie d'impédance complexe, entre 1 Hz et 10 kHz. La figure VI-12 représente le logarithme de la conductivité en fonction du logarithme de la fréquence. On retrouve une loi en puissance, mais la valeur de l'exposant, qui figure au tableau VI-2, est cette fois supérieure à 1. C'est la marque d'un mécanisme de conduction très différent de celui qui prévaut dans le verre.

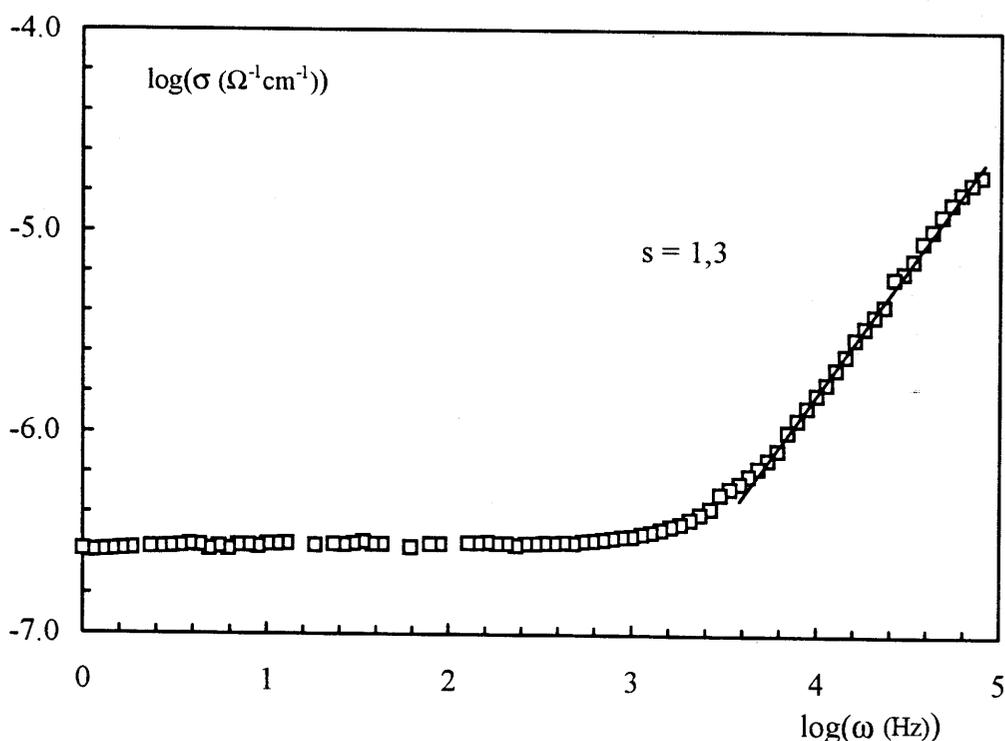


Figure VI-12 : Logarithme de la conductivité en fonction du logarithme de la fréquence, pour c-Li₃BS₃. La loi en puissance est vérifiée, la mesure de la pente à haute fréquence permet de déterminer la valeur de l'exposant s.

Dans un article dévolu à la conduction dans les matériaux vitreux et cristallisés, Funke a identifié pour ces derniers différents types de comportements (Funke 1989). De rares cristaux, comme RbAg_4I_5 ou $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ se comportent comme des verres, parce qu'ils sont structurellement désordonnés, comme nous l'avons vu au chapitre précédent. En revanche; PbF_2 représente le cas le plus fréquent pour des cristaux, le mécanisme de la conduction consiste en des sauts, qui sont, à la différence de ce qui se passe dans les matériaux structurellement désordonnés, aléatoires, sans interaction entre eux. La signature de ce mécanisme est une loi en puissance dans la représentation de $\text{Ln}(\sigma(\omega))$ en fonction de $\text{Ln}(\omega)$, avec un exposant supérieur à 1 (Röling *et al.* 1992). Les sauts se produisent dans PbF_2 via des lacunes, d'autres défauts sont invoqués pour d'autres cristaux. $\text{c-Li}_3\text{BS}_3$ fait donc partie de cette catégorie de cristaux.

Les mécanismes de conduction dans $\text{c-Li}_3\text{BS}_3$ et dans $\text{a-Li}_3\text{BS}_3$ sont donc radicalement différents, même si ni l'un ni l'autre ne sont bien connus. Ce qui les détermine est en conséquence l'ordre à moyenne distance, dans la mesure où l'ordre à courte distance est similaire dans les phases vitreuses et cristallisées, comme nous l'avons vu au chapitre III. Nous considérons ici que l'ordre à courte distance s'exprime dans l'environnement des atomes de bore et de lithium. L'ordre à moyenne distance, qui différencie le verre du cristal, pourrait être caractérisé en particulier par l'empilement des atomes de soufre. On peut remarquer que l'empilement réalisé dans $\text{c-Li}_3\text{BS}_3$ ne laisse qu'un site tétraédrique par atome de soufre, alors que l'empilement des atomes de soufre dans Li_2S laisse deux sites tétraédriques par atome de soufre, plus des sites octaédriques. Il est possible que l'empilement, désorganisé, qui prévaut dans $\text{v-Li}_3\text{BS}_3$ fournisse suffisamment de sites tétraédriques pour que ce matériau soit structurellement désordonné, et exhibe le comportement caractéristique de cette classe de matériaux.

c. Temps de relaxation spin-réseau

La mesure du temps de relaxation du lithium 7 dans la phase vitreuse est décrite au paragraphe VI-2. Celle qui concerne la phase cristallisée a été menée de façon similaire, les résultats correspondants sont regroupés au tableau VI-3.

La mesure du temps de relaxation du bore 11 pose un problème. Pour ce noyau en effet, les interactions quadripolaires sont si fortes que les satellites se développent sur une

gamme de fréquence supérieure à la gamme irradiée par le pulse radiofréquence, comme nous l'avons vu au paragraphe III-2b. Dans ces conditions, la décroissance de l'aimantation sur l'axe Oz n'est pas exponentielle, et le temps de relaxation spin-réseau n'est pas défini. Néanmoins, on peut mesurer un temps de relaxation approximatif. Les écarts entre les temps de relaxation des deux noyaux et des deux matériaux sont si considérables qu'une mesure approximative est suffisante pour ces comparaisons. Pour la même raison, une étude en température, qui demanderait une durée d'expérience rédhibitoire dans certains cas, n'a pas été entreprise. Le tableau VI-3 regroupe les valeurs des différents temps de relaxation, mesurés à température ambiante.

		a-Li ₃ BS ₃	c-Li ₃ BS ₃
Temps de relaxation spin-réseau (s)	¹¹ B	15.10 ⁻³	40
	⁷ Li	8.10 ⁻³	15

Tableau VI-3 : Les temps de relaxation spin-réseau du bore 11 et lithium 7, pour Li₃BS₃ vitreux et cristallisé, mesurés à température ambiante.

Pour chaque phase, les temps de relaxation du bore 11 et lithium 7 sont du même ordre de grandeur. Ils sont, l'un comme l'autre, de trois ordres de grandeur plus grands dans le cas de la phase cristallisée.

Deux remarques s'imposent d'emblée :

- les temps de relaxation du lithium sont de trois ordres de grandeurs plus faibles dans le verre que dans le cristal,
- les temps de relaxation du bore sont dans les deux phases comparables à ceux du lithium.

Le premier point se corrèle bien avec les résultats obtenus en conduction. Puisque la conductivité de la phase vitreuse est supérieure à celle de la phase cristallisée, le nombre de sauts par unité de temps y est plus grand. Cela peut être compris en terme de nombre d'événements ou en terme de fréquence des événements, et il n'est pas facile de savoir ce qui

est le plus important, que ce soit pour la conduction ou pour le temps de relaxation spin-réseau. Quoi qu'il en soit, il est couramment observé que les temps de relaxation spin-réseau sont d'autant plus courts que le matériau est un bon conducteur ionique (Göbel *et al.* 1979). Par ailleurs, ces résultats confirment que la relaxation spin-réseau du lithium est bien due dans le verre aux mouvements des ions lithium, et non pas aux vibrations du réseau.

Le second point est plus difficile à expliquer, mais on peut avancer deux hypothèses. Martin a lui aussi observé un temps de relaxation spin-réseau très court pour le bore dans un verre conducteur ionique du lithium. Pour lui, ce phénomène s'explique par des mouvements affectant les entités covalentes contenant les atomes de bore. Ces mouvements seraient des réorientations internes dans les entités BO_4 (Sills *et al.* 1994). Martin utilise une expression théorique du temps de relaxation spin-réseau adaptée à ce type de mouvement non diffusif, cette expression permet une bonne simulation de ses résultats. Cette relaxation du bore peut aussi s'expliquer dans le cadre du modèle de Bunde et Ingram (Bunde *et al.* 1994). En effet, si le mouvement d'un ion lithium va de paire avec une relaxation de son environnement, il est probable que l'atome de bore en liaison covalente avec l'atome de soufre voisin de l'ion lithium est affecté par cette relaxation.

Par ailleurs, sans considérer de mouvement des atomes de bore, ceux-ci peuvent néanmoins relaxer à travers des interactions quadripolaires ou des interactions dipolaires lithium-bore. Le saut d'un ion lithium induit en effet des fluctuations des interactions dipolaires ainsi que du gradient de champ électrique ressentis par les atomes de bore. Ces fluctuations peuvent favoriser leur relaxation, ce phénomène est connu sous le nom de "scalar relaxation" (Fukushima *et al.* 1981).

La figure VI-13 représente les spectres RMN du bore 11 pour $c\text{-B}_2\text{S}_3$, $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$ et $v\text{-Li}_3\text{BS}_3$, qui ne comportent tous que des atomes de bore en site triangulaire. Comparons d'abord les spectres des deux dernières. La largeur des raies du spectre de la phase vitreuse est inférieure à celle des raies du spectre de la phase cristallisée. Il est équivalent de dire que le temps de relaxation spin-spin apparent est plus petit dans le cas de la phase cristallisée. La relaxation spin-spin du bore est en fait ici encore corrélée au mouvement du lithium, si bien que l'on observe un effet de rétrécissement par le mouvement (du lithium), sur le spectre du bore. Les raies du spectre du bore dans la phase vitreuse sont ainsi plus fines que celles du spectre du bore dans la phase cristallisée. Par ailleurs, l'écartement des deux composantes de la raie

centrale est plus faible dans le cas de la phase vitreuse. Cela implique que les atomes de bore dans cette phase sont plus symétriques que dans la phase cristallisée. Les contraintes de symétrie dans la phase cristallisée doivent interdire une symétrie triangulaire parfaite autour des atomes de bore, ce qui est conforté par l'absence d'un axe de symétrie d'ordre trois.

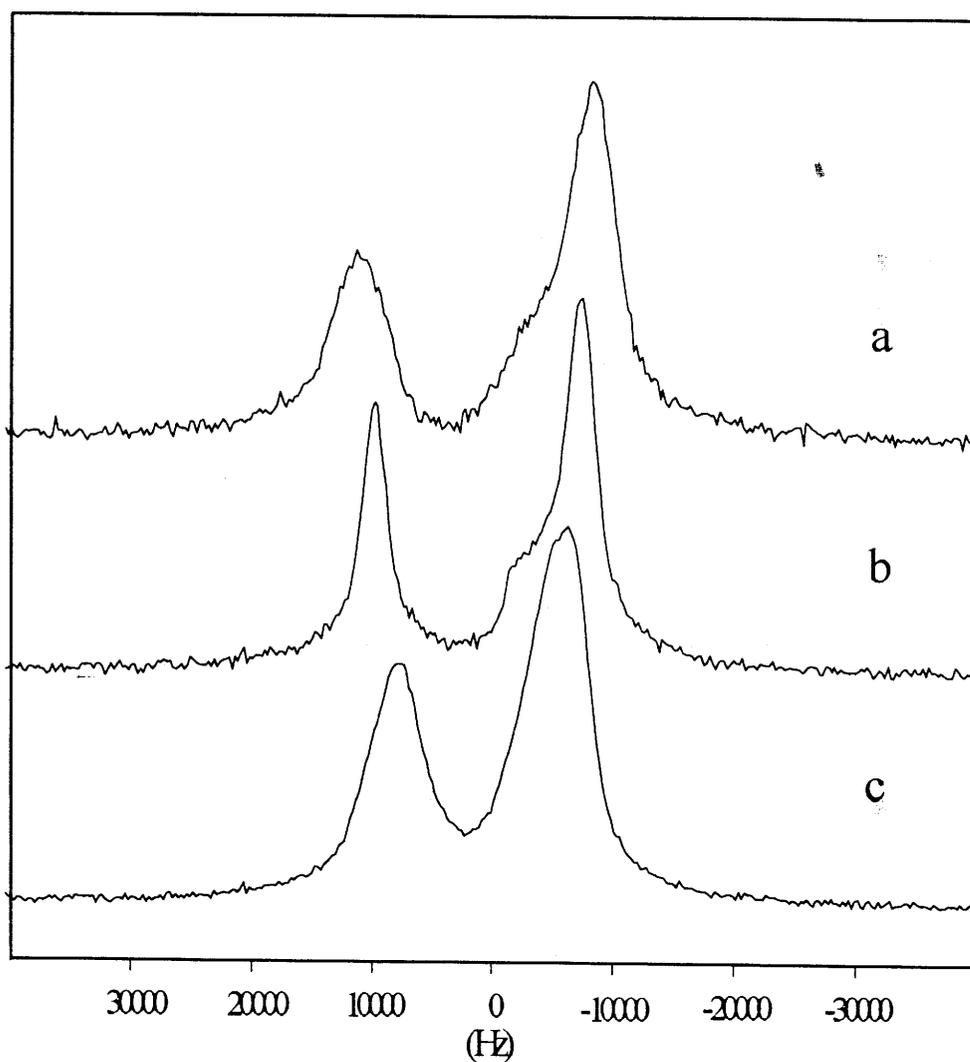


Figure VI-13 : Spectres RMN du bore 11 pour diverses phases ne comportant que des atomes de bore en site triangulaire.

a : c- Li_3BS_3 .

b : v- Li_3BS_3 .

c : v- B_2S_3 .

L'écartement des deux composantes de la raie centrale est inversement proportionnel au degré de symétrie du site des atomes de bore.

La figure VI-13 comprend aussi le spectre du bore pour $v\text{-B}_2\text{S}_3$. Ce spectre est aussi large que celui de $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$, car dans les deux cas, on est dans la zone de la raie rigide. Il n'y a pas ici d'ion mobile dont le mouvement puisse créer un quelconque rétrécissement. L'écartement entre les deux composantes de la raie centrale est encore moins important que dans le cas de $v\text{-Li}_3\text{BS}_3$. C'est donc dans $v\text{-B}_2\text{S}_3$ que le site des atomes de bore est le plus symétrique. Nous avons également mesuré le temps de relaxation spin-réseau pour $v\text{-B}_2\text{S}_3$. Il est plus grand que pour Li_3BS_3 vitreux, mais plus petit que pour la phase cristallisée. Cela montre que la relaxation spin-réseau est due dans $v\text{-B}_2\text{S}_3$ ou dans $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$ aux vibrations du réseau, mais aussi qu'elle est bien due aux sauts des ions conducteurs dans $v\text{-Li}_3\text{BS}_3$, puisqu'une relaxation par les seules vibrations du réseau ne permet pas d'atteindre un temps de relaxation aussi court. Le temps de relaxation spin-réseau est plus petit que dans le cas de $v\text{-B}_2\text{S}_3$, où les triangles covalents BS_3 ne sont reliés entre eux que par des liaisons ioniques. Il semble qu'un réseau entièrement covalent produise de plus importantes fluctuations des interactions quadripolaires à la fréquence de Larmor qu'un réseau ionique.

La comparaison du comportement des phases cristallisée et vitreuse de composition $\text{Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ apporte un éclairage intéressant sur ces problèmes. Le cas de ce matériau est en effet différent de celui de Li_3BS_3 , puisque les temps de relaxation spin-réseau du bore et du soufre ne dépendent pas du caractère amorphe ou cristallisé des phases. Aussi bien pour $v\text{-Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ que pour $c\text{-Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$, la relaxation spin-réseau du bore aussi bien que celle du lithium est rapide, T_1 étant de l'ordre de quelques millisecondes. De plus, comme nous l'avons vu au paragraphe III-2c, leurs spectres pour la RMN du bore 11 sont très peu différents. Dans la phase cristallisée, on trouve de grandes entités covalentes $\text{B}_{10}\text{S}_{18}$, de forme tétraédrique, dans lesquelles tous les bores sont en coordinence quatre. Elles sont reliées par leurs sommets, et forment des canaux dans lesquels se déplacent les ions lithium. Il n'est pas très facile d'imaginer que ces grandes entités covalentes se déforment, de conserve avec le mouvement des ions lithium. La relaxation du bore serait alors due aux fluctuations des interactions quadripolaires ou dipolaires bore-lithium.

d. La forme de raie du spectre RMN de $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$

La figure VI-14 représente les spectres RMN du lithium 7 pour $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$, pour différents traitements thermiques. Ces spectres se composent d'une partie principale et d'une

partie plus fine centrée à la même fréquence. L'importance de cette partie dépend des conditions de préparation du matériau et évolue avec la durée du séjour dans le spectromètre.

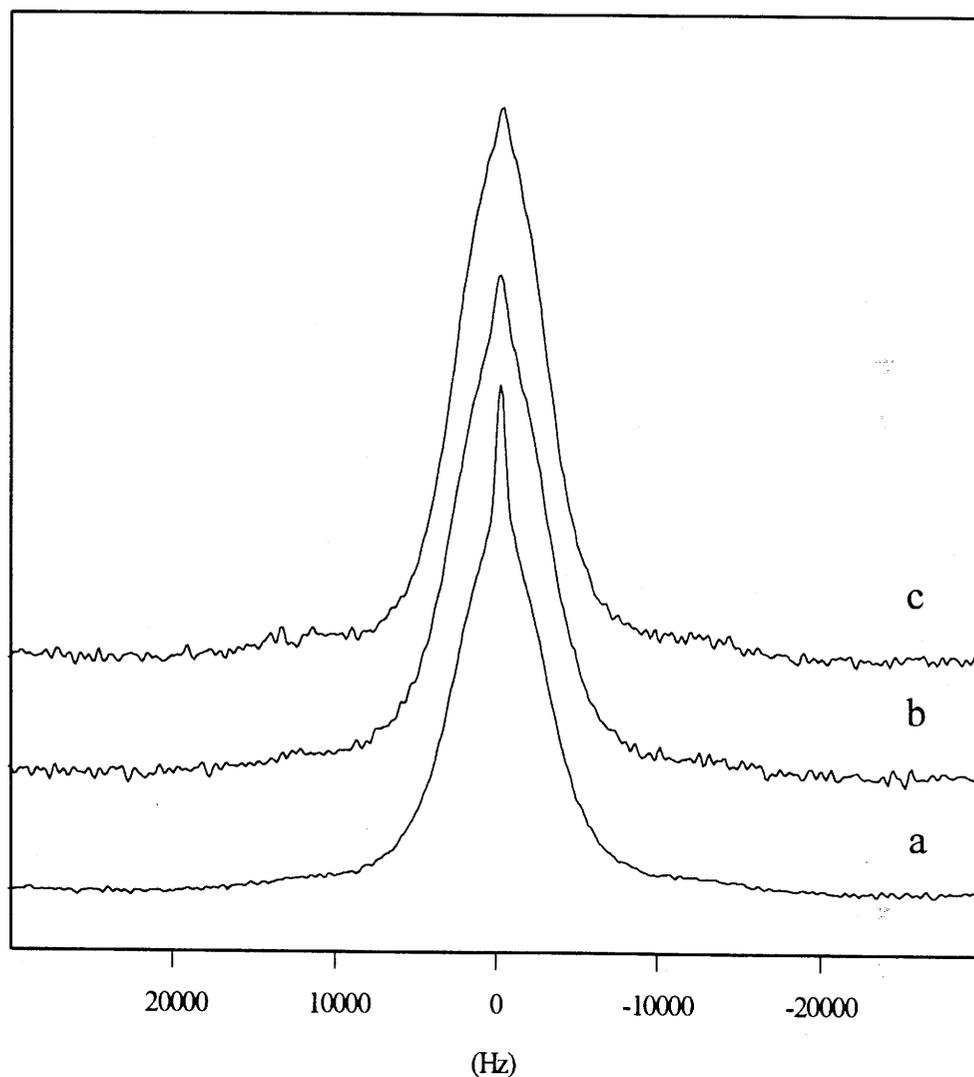


Figure VI-14 : Spectres RMN de $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$, obtenus selon différentes conditions.

a : refroidissement très lent du liquide.

b : recuit à 400°C pendant une semaine.

c : recuit à 130°C , quelques heures, dans le spectromètre.

La partie fine est éliminée par le dernier traitement. Son origine et son évolution sont mystérieuses

$c\text{-Li}_3\text{BS}_3$ est normalement préparé en refroidissant très lentement le liquide, jusqu'à 300 °C, soit plus de 150 °C au-dessous de son point de fusion, puis il est refroidi à l'air. Cette préparation produit un spectre RMN à température ambiante, représenté à la figure VI-14a, composé d'une partie large et d'un pic fin centré à la même fréquence. Après avoir enregistré des spectres à différentes températures, jusqu'à 130 °C, nous avons observé une nette diminution du pic à température ambiante. Le spectre obtenu après un recuit à 400 °C pendant une semaine comporte toujours un pic fin, mais moins intense comme le montre la figure VI-14b. Enfin, un traitement thermique à 130 °C, dans le spectromètre avec application de pulses de champ radiofréquence, permet d'éliminer complètement le pic, comme on le voit sur le spectre de la figure VI-14c. Finalement, il apparaît que le traitement thermique dans le spectromètre est plus efficace qu'un traitement thermique dans un four extérieur, même pour une température et une durée inférieures à celles appliquées dans le spectromètre.

Pour expliquer l'évolution de ce pic fin, il faut connaître son origine. Il est possible qu'il soit dû à une partie vitreuse de l'échantillon. Cela expliquerait sa faible largeur, car aux températures que nous avons considérées, le verre doit produire un spectre lorentzien, alors que l'on attend un pic gaussien, donc plus large, pour le cristal. Cependant, il est difficile d'imaginer une cristallisation dans le spectromètre, sous des pulses de champ radiofréquence et à 130 °C, plus efficace qu'une cristallisation dans un four extérieur à 400 °C. Une autre hypothèse consiste à attribuer le pic fin à des ions lithium qui ne seraient pas dans leur site tétraédrique normal, mais quelque part dans les grandes cavités de la structure. Ces ions seraient plus mobiles que les autres, et donneraient donc le pic fin. Il est peut-être possible que la partie électrique du champ radiofréquence apporte suffisamment d'énergie à ces ions lithium pour leur permettre de revenir à leurs sites normaux. Toutefois, l'origine de ce pic fin et son évolution restent mystérieuses.

VI-5. CONCLUSION

Nous avons profité de l'opportunité de l'existence, à l'intérieur d'un même système vitreux, de phases cristallisées de structures connues, et de verres de même composition, pour comparer la relaxation de la conduction ionique et la relaxation des spins nucléaires intervenant dans un verre et dans un cristal. Nous n'avons pas obtenu de résultat novateur, mais une bonne illustration du concept de désordre structural. En effet, si le cristal et le verre $\text{Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ ont le même comportement, alors que le cristal et le verre Li_3BS_3 ont des comportements bien différents, c'est parce que parmi les deux phases cristallisées, seule la première est structurellement désordonnée. Dans cette phase, les ions lithium peuvent en effet diffuser à travers de larges canaux, parmi un grand nombre de sites, alors qu'il n'y a qu'un site par ion lithium dans Li_3BS_3 cristallisé. Nous avons suggéré qu'un empilement différent des atomes de soufre produit de nombreux sites accessibles pour le lithium dans le verre correspondant, alors que les phases $\text{Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ cristallisées et vitreuses comportent probablement les mêmes types de canaux.

Nos tentatives de mesure des diverses énergies d'activation de la relaxation de la conduction électrique ou de la relaxation des spins nucléaires se sont en partie heurtées aux difficultés expérimentales. Ces problèmes ne sont pas insurmontables, mais on peut aussi essayer de les contourner, en s'intéressant à des aspects un peu différents.

Par exemple, en RMN, nous avons vu au chapitre I que le temps de relaxation spin-spin T_2 ne semble pas facile à interpréter simplement. Il serait intéressant de comparer l'énergie d'activation déduite de T_2 de celle qui est déduite du temps de relaxation spin-réseau. Müller-Warmuth a trouvé que ces deux énergies d'activation sont égales, ce qui n'est pas facile à concilier avec le fait que T_2 , à la différence de T_1 , fasse intervenir la densité spectrale à fréquence nulle (Grüne *et al.* 1993). De plus, la fréquence du mouvement qui conduit au phénomène de rétrécissement par le mouvement est la largeur de la raie rigide, alors que le temps de relaxation spin-réseau est influencé par les mouvements à la fréquence de Larmor. On peut aussi s'intéresser au temps de relaxation spin-réseau dans le repère tournant, $T_{1\rho}$. L'énergie d'activation pourrait alors être différente, car la fréquence qui agit sur les spins n'est plus ici la fréquence de Larmor, mais une fréquence nettement inférieure.

Au cours de ce travail, nous avons envisagé de synthétiser des verres $B_2S_3-Li_2S$ ne contenant que du lithium 6, au lieu de l'isotope naturellement abondant le lithium 7 ; nous avons renoncé, à la fois à cause de la difficulté de la préparation de Li_2S , et du prix élevé du lithium 6. Ces verres au lithium 6 seraient pourtant intéressants à plus d'un titre. Ils pourraient tout d'abord être utilisés en spectroscopie infrarouge lointain, pour montrer, en plus des autres preuves que nous avons avancées, que le pic observé est bien dû aux vibrations des ions lithium. Une autre piste intéressante, aussi bien en conduction qu'en RMN, peut être la mesure des énergies d'activation de verres ne contenant que du lithium 6. En ce qui concerne la conduction, il serait utile de renouveler dans les sulfures l'expérience de Jain sur les oxydes contenant du lithium 6 et du lithium 7 (Jain *et al.* 1982). Ngai a fait de ces résultats (le rapport des conductivités de 2 verres) un de ses arguments en faveur de son modèle (Ngai *et al.* 1984). En RMN, on pourrait observer la relaxation dans les conducteurs ioniques due aux interactions dipolaires, et vérifier que les résultats obtenus sur le lithium 7 ne sont pas provoqués par les problèmes que posent la relaxation quadripolaire. De plus, un effet similaire à celui observé en conduction pourrait se produire sur les énergies d'activation de la RMN.

CONCLUSION

Nous nous sommes heurté, au cours de ce travail, à deux principaux obstacles : l'un, inhérent à la nature des matériaux amorphes, est la difficulté d'étude de leur structure, l'autre est relatif aux phénomènes considérés, les relaxations des spins nucléaires et de la conduction ionique, qui requièrent des conditions expérimentales inhabituelles. Dans les deux cas, notre stratégie a été de confronter les résultats obtenus sur un verre et un cristal de même composition.

L'intérêt de cette démarche est évident en ce qui concerne l'étude structurale. Il apparaît tout d'abord à propos de B_2S_3 , dont le spectre XPS du soufre peut se désommer avec deux ou trois doublets. Selon la désomation privilégiée, on est amené à proposer une structure de B_2S_3 vitreux basée sur l'une ou l'autre des structures de B_2S_3 cristallisé qui existent. C'est en montrant que l'une de ces deux structures est fautive que nous avons finalement pu interpréter le spectre XPS, en rejetant la désomation à trois doublets. Nous avons rencontré des problèmes très similaires dans l'étude des verres binaires, dans lesquels la désomation sans *a priori* du spectre XPS du soufre conduit à deux doublets. Or, les proportions d'atomes de soufre pontants et non pontants calculées sur cette base sont en désaccord avec celles déterminées à partir de la RMN du bore 11. Considérant que les résultats de la RMN, comparables à ceux obtenus dans d'autres systèmes vitreux à base de bore, sont fiables, nous avons fait l'hypothèse de l'existence d'un troisième type d'atome de soufre. Une désomation avec trois doublets est possible, l'hypothèse des trois types d'atomes de soufre est ainsi confortée. Cette hypothèse est donc suffisante pour rendre compte des spectres XPS, mais pas nécessaire sur leur seule base. L'hypothèse structurale, ici les résultats de RMN, doit parfois précéder l'interprétation, et même l'orienter.

Dans le même ordre d'idées, les spectres de neutrons obtenus pour les verres binaires pouvaient indiquer un environnement octaédrique pour le lithium. Cependant, comme à un pic négatif d'un spectre de neutrons peut correspondre soit une grande densité de distance interatomique à cette distance, soit leur absence, l'interprétation est difficile. Là encore, nous avons pu profiter de la connaissance des distances interatomiques dans une phase cristallisée pour suggérer un environnement tétraédrique du lithium, qui permet tout aussi bien d'interpréter les spectres de neutrons, mais semble plus réaliste.

La RMN du bore 11 est une technique au moins aussi complexe. L'intérêt des phases cristallisées est ici de servir d'étalons, pour la détermination quantitative des taux d'atomes de bore tétravalents et trivalents. Une phase cristallisée a également servi d'étalon en infrarouge

lointain, où nous étions confronté de nouveau à un problème de désomation. Nous avons montré qu'un site unique pour le lithium peut donner lieu dans la phase cristallisée à 2 bandes. Ainsi, la désomation en deux bandes des spectres de verres n'implique pas l'existence de deux sites, mais ne l'infirmes pas non plus.

Finalement, dans de nombreux cas, il s'agit de comparer la signature expérimentale de la phase vitreuse à celle de la phase cristallisée. Leur similitude n'implique pas toujours des structures identiques, mais leur différence peut indiquer des structures différentes. Nous avons en quelque sorte procédé ainsi pour l'étude du sel dopant dans la matrice vitreuse. En comparant les spectres RMN d'un matériau contenant des agrégats de LiI et ceux des verres, nous avons montré l'absence d'agrégats pour les faibles taux de modificateur, et leur présence au-delà d'un taux de saturation, à l'intérieur du domaine vitreux. D'une façon générale, les résultats concordants de plusieurs techniques sont nécessaires pour approcher la structure des verres.

La comparaison cristal-verre a donc permis de résoudre certains problèmes structuraux, mais ses possibilités peuvent sembler *a priori* moins étendues en ce qui concerne l'étude de la relaxation de la conduction ionique ou des spins nucléaires. Les problèmes sont en ce domaine aussi bien expérimentaux que théoriques. Ainsi, le principe de la mesure d'un temps de relaxation spin-réseau dans un matériau vitreux ne va pas de soi pour certains spécialistes de la RMN ; quant à atteindre l'énergie d'activation correspondant à la branche haute température, ce serait dans leur esprit une difficulté expérimentale inutile à aborder. Nous ne partageons pas ce point de vue, et pensons qu'il faut parfois se risquer à des expérimentations qui ne reposent pas forcément sur de solides bases théoriques. On risque certes des erreurs, mais aussi de progresser.

Le concept de "désordre structural" est au centre des questions sur la relaxation. Nous l'avons illustré en opposant deux couples verre-cristal, Li_3BS_3 et $\text{Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$. Pour ce dernier matériau, les propriétés du verre et du cristal sont identiques, tous deux sont "structurellement désordonnés". C'est bien-sûr naturel pour le verre ; cela s'explique par la structure du cristal, dans lequel un réseau tridimensionnel de canaux, caractérisé par un grand nombre de sites, permet la diffusion des ions lithium. Comme les entités covalentes semblent comparables dans le verre et le cristal, il est probable que de tels grands canaux de diffusion existent aussi dans le verre. En revanche, les propriétés de Li_3BS_3 vitreux et cristallisé sont très différentes. Dans le cristal, les sauts ioniques sont rares, par manque de site, et aléatoires. Cela explique la faible

valeur de la conductivité et un comportement différent de celui du verre, qui obéit à la réponse diélectrique universelle et dont la conductivité est élevée. Enfin, les comparaisons dans le système ternaire entre les propriétés des matériaux comprenant ou non des agrégats de LiI ont permis de discuter le concept d'énergie d'activation primitive.

Ce dernier exemple est intéressant pour illustrer les relations entre une approche centrée sur le matériau et une autre concernée par le phénomène. En effet, nous sommes partis de la constatation de la présence d'agrégats de LiI pour discuter l'évolution de la conduction en courant continu. La propriété a donc pu être reliée à la structure, au sens large du terme puisqu'il s'agit ici d'une nanostructure. C'est alors que l'on peut tenter de faire intervenir l'approche centrée sur le phénomène pour approfondir l'explication. Les résultats expérimentaux sont en effet assez riches pour permettre une discussion sur le concept d'énergie d'activation primitive. La situation est renversée en ce qui concerne les verres binaires, car dans ce cas, c'est l'étude du phénomène qui est à l'origine d'une approche structurale. La différence de comportement entre Li_3BS_3 vitreux et cristallisé, du point de vue des relaxations de la conduction ionique ou des spins nucléaires, a permis de proposer une certaine idée de la structure du verre. Nous avons suggéré que l'empilement des atomes de soufre qui prévaut dans le cristal est modifié dans le verre par l'absence de périodicité, de telle sorte que des sites vacants pour les ions lithium soient créés. En revanche, notre étude de l'environnement du lithium n'a pas pu être clairement reliée à l'évolution de la relaxation. Cet échec peut s'interpréter de bien des façons. On peut affirmer tout d'abord que finalement l'environnement du lithium n'est pas déterminant pour la relaxation, que le désordre structural est nécessaire et suffisant. Une autre possibilité consiste à supposer que l'environnement du lithium est au contraire capital, mais que son évolution est trop subtile pour être détectée par nos méthodes. Ce travail ne permet pas de répondre à cette question fondamentale.

Le matériau amorphe, tel qu'il nous est apparu, est un solide très complexe, loin du solide aléatoire que l'on pourrait imaginer. L'exemple des agrégats de LiI a montré que les limites entre verre et matériau nanostructural sont floues. Des inhomogénéités structurales peuvent se développer dans une série de verres pour finalement donner lieu à des nanostructures. Il s'agit là d'inhomogénéités importantes, la composition même des parties étant différente, mais cela donne à penser que des inhomogénéités moins importantes pourraient exister, peut-être sur une plus large étendue du domaine vitreux. Les résultats structuraux sur l'environnement du lithium peuvent s'interpréter dans ce sens. Nous avons

suggéré en effet que l'environnement du lithium reste sensiblement identique pour tous les verres binaires, sur la base des spectres de diffusion de neutrons et des résultats d'infrarouge lointain. Nous avons rapproché cette permanence de l'environnement, tant au niveau du polyèdre de coordination qu'au niveau de la charge anionique, des modèles de Ingram et Bunde (Bunde *et al.* 1994) et de Greaves et Ngai (Greaves *et al.* 1994). Dans les deux cas, les cations conducteurs sont déterminants dans l'établissement de l'ordre à moyenne distance. Pour préciser ces données, nous proposons d'étudier aussi la structure du point de vue de l'anion, qui, ne serait-ce que par sa taille, doit jouer lui aussi un rôle important. Stebbins et Farnan ont montré la fécondité de cette approche dans les silicates amorphes (Stebbins *et al.* 1994).

Une question centrale pour la relaxation est celle du sens physique, au niveau microscopique si possible, du paramètre β . De fortes indications montrent que ce pourrait être une mesure de l'intensité des interactions coulombiennes entre ions mobiles (Ngai 1991, Funke 1991). Cependant, Phillips vient de proposer une interprétation radicalement différente, en donnant à β un sens purement topologique (Phillips 1994). Une synthèse de ces deux aspects, qui de plus semble aller dans le sens d'une vision du matériau ressemblant à celle que nous développons plus haut, est peut-être en train de s'accomplir. Ngai en a par exemple proposé une approche théorique qui intègre les interactions entre ions mobiles, en reliant β à la dimension fractale des chemins de diffusion (Ngai 1991). Il y a là une tentative de relier la complexité du matériau à celle du phénomène. Quoi qu'il en soit, à l'heure actuelle, la compréhension de la relaxation demeure parcellaire, et tous les modèles, ceux qui sont centrés sur le matériau comme les approches purement théoriques, sont utiles et contiennent probablement une partie de la vérité. Les deux approches sont donc complémentaires, et si elles ne se rejoignent pas encore, c'est parce que le sujet est en plein développement.

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

CHAPITRE UN

FIGURES

- I-1 : Domaine vitreux pour le système $B_2S_3-Li_2S-LiI$ (partie grisée).
- I-2 : Définition schématique de l'angle dièdre ϕ .
- I-3 : Modèles CNR de Warren et Biscoe et CNR modifié de Greaves (Zarzycki 1982, Greaves 1985).
- I-4 : Modèle "cluster-tissue" de Ingram (Ingram 1991).
- I-5 : Spectre du soufre $S_{2p_{3/2-1/2}}$ désommé en deux composantes, pour le verre $0,33B_2S_3 0,67Li_2S$:
- I-6 : Les différentes techniques d'étude de la dynamique des ions conducteurs et leurs zones d'application en fonction de la pulsation ω de l'excitation électromagnétique.
- I-7 : Diagramme d'impédance complexe pour un verre binaire, à deux températures différentes.
- I-8 : Représentation schématique du dispositif de mesure de conduction à haute fréquence.
- I-9 : Spectre infrarouge lointain d'un verre binaire, avec sac de polyéthylène de protection, et sans sac.
- I-10 : Effet de l'application du champ radiofréquence H_1 sur l'aimantation totale.
- I-11 : Aimantation, FID et spectre après un pulse de 90° .
- I-12 : Echo de Hahn, $90^\circ-\tau-180^\circ$.
- I-13 : Effet de l'interaction quadripolaire au premier ordre, pour un spin $I = 3/2$.
- I-14 : Analyse de la forme spectrale, pour l'interaction quadripolaire au premier ordre, pour un spin $I = 3/2$.
- I-15 : Effet de l'orientation sur un spectre de poudre ou de verre en fonction de la symétrie autour du noyau sondé.
- I-16 : Densité spectrale du mouvement pour un matériau donné, représentée à différentes températures.

CHAPITRE DEUX

TABLEAUX

- II-1 : Paramètres cristallographiques pour c- B_2S_3 selon Gilles (Chen *et al.* 1970).
- II-2 : Paramètres cristallographiques pour c- B_2S_3 selon Krebs (Krebs 1975, zum Hebel *et al.* 1988).

- II-3* : Les différents types d'atomes de soufre, obtenus par désomation du spectre de la II-5.
- II-4* : Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques pour les différents types d'atomes de soufre, dans des structures de $v\text{-B}_2\text{S}_3$ dérivées des structures de Gilles et de Krebs.

FIGURES

- II-1* : Deux mailles de $c\text{-B}_2\text{S}_3$ selon Gilles, dans le plan perpendiculaire à \mathbf{a}_1 (Chen 1969).
- II-2* : Représentation de $c\text{-B}_2\text{S}_3$ selon Krebs, dans le plan des couches à liaisons covalentes (Diercks *et al.* 1977).
- II-3* : Comparaison des mailles de Krebs et de Gilles.
- II-4* : La carte de densités électroniques calculée par Gilles et les positions atomiques qui en sont déduites (Chen 1969).
- II-5* : Spectres XPS de $v\text{-B}_2\text{S}_3$: pics B_{1s} et doublets $\text{S}_{2p_{3/2-1/2}}$.

CHAPITRE TROIS

TABLEAUX

- III-1* : Les pourcentages d'atomes de soufre non pontants mesurés en XPS, dans l'hypothèse d'une désomation en deux doublets, pour des verres de composition $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$.
- III-2* : Les pourcentages d'atomes de soufre non pontants mesurés en XPS, dans l'hypothèse d'une désomation en trois doublets, pour des verres de composition $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$.
- III-3* : Pourcentages massiques et rapports atomiques pour $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$, déterminés par spectroscopie ICP.
- III-4* : Paramètres cristallographiques pour $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$.
- III-5* : Coordonnées atomiques fractionnelles et paramètres équivalents anisotropes d'agitation thermique.
- III-6* : Principales distances inter-atomiques (Å) et angles de liaison ($^\circ$) dans $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$.
- III-7* : Comparaisons entre les phases B_2S_3 , Li_3BS_3 et Li_2S .
- III-8* : Densités des diverses phases Li_3BS_3 .
- III-9* : Attribution des pics du spectre de neutrons selon les deux hypothèses pour l'environnement du lithium, les distances dans la phases cristallisée étant données pour comparaison.

FIGURES

- III-1 : Taux d'atomes de bore tétravalent en fonction du taux de modificateur, pour divers systèmes vitreux.
- III-2 : Les diverses entités structurales proposées pour les verres de composition $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$ (Ménétrier *et al.* 1992).
- III-3 : Spectres RMN de matériaux comportant des atomes de bore dans différents environnements.
- III-4 : Variation en fonction de la durée de pulse de l'aimantation sur l'axe z des noyaux d'atomes de bore trivalents et tétravalents.
- III-5 : La structure $c\text{-Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$, dans l'hypothèse où cette phase est en fait $\text{Li}_{6+2n}(\text{B}_{10}\text{S}_{18})\text{S}_n$, $n = 0$.
- III-6 : Spectres XPS du soufre $\text{S}_{2p_{3/2-1/2}}$ pour les verres de composition $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$.
- III-7 : Spectre XPS du soufre $\text{S}_{2p_{3/2-1/2}}$ pour le verre de composition $0,375\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 0,625\text{Li}_2\text{S}$.
- III-8 : Spectres XPS du soufre $\text{S}_{2p_{3/2-1/2}}$ pour les verres de composition $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$.
- III-9 : Les divers types d'atomes de soufre observés par XPS au cours de ce travail.
- III-10 : Spectre de diffraction de rayons X sur poudre de $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$.
- III-11 : Une maille de $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$, représentée selon deux angles de vision différents.
- III-12 : Deux mailles de $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$, montrant les tétraèdres LiS_4 .
- III-13 : L'empilement des atomes de soufre dans $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$.
- III-14 : Spectres de diffraction de rayons X de phases Li_3BS_3 préparées à différentes pressions.
- III-15 : Fonctions totales réduites de distribution de paires obtenues par diffusion de neutrons pour les verres de composition $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$ (Estournès *et al.* 1994).
- III-16 : Les deux hypothèses pour l'environnement des ions lithium dans le verre $v\text{-Li}_3\text{BS}_3$.
- III-17 : Spectres infrarouge lointain pour des verres de composition $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$.
- III-18 : Spectre infrarouge lointain du verre $0,80\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,20\text{Li}_2\text{O}$, enregistré par Kamitsos (Kamitsos *et al.* 1987).
- III-19 : Spectre infrarouge lointain du verre $0,80\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,20\text{Li}_2\text{O}$, enregistré par Exarhos (Exarhos *et al.* 1971).
- III-20 : Fréquence de pic du spectre infrarouge lointain pour divers systèmes vitreux, en fonction du taux de modificateur.
- III-21 : Spectre infrarouge lointain de Li_2S .
- III-22 : Spectres infrarouge lointain de $v\text{-Li}_3\text{BS}_3$ et $c\text{-Li}_3\text{BS}_3$.
- III-23 : Spectres infrarouge lointain de ${}^6\text{Li}_2\text{CO}_3$ et ${}^7\text{Li}_2\text{CO}_3$, enregistrés par Tarte (Tarte 1963).
- III-24 : Spectres infrarouge lointain de NaBO_2 et d'un verre de composition voisine $0,3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,7\text{Na}_2\text{O}$, enregistrés par Angell (Liu *et al.* 1990).

CHAPITRE QUATRE

FIGURES

- IV-1* : Energie d'activation en fonction du taux de sel dopant, pour les verres de composition $(1-x)[0,4B_2S_3 \ 0,6Li_2S] \ yLiI$.
- IV-2* : Spectres du 7Li dans le verre $0,4B_2S_3 \ 0,6Li_2S$, obtenus avec différentes séquences.
- IV-3* : Spectres du 7Li pour des verres de composition $(1-x)[0,4B_2S_3 \ 0,6Li_2S] \ yLiI$, obtenus avec une séquence simple.

CHAPITRE CINQ

TABLEAU

- V-1* : Notation pour les différentes grandeurs utilisées pour décrire les relaxations de la conduction ionique et du temps de relaxation spin-réseau.

FIGURES

- V-1* : Réponse dynamique universelle : le logarithme des énergies dissipée et absorbée en fonction du logarithme de l'énergie fournie.
- V-2* : Comparaison entre la rotation d'un dipôle et le saut d'un cation.
- V-3* : Les prédictions des modèles de Debye et BPP dans les représentations les plus souvent utilisées.
- V-4* : Représentation de la permittivité diélectrique complexe ϵ^* dans un diagramme d'Argand, d'après Cole, pour un verre $B_2O_3 \ 0,35Li_2O$ (Cole *et al.* 1991).
- V-5* : Représentation d'après Moynihan du module électrique en fonction de la fréquence, pour un verre $Al_2O_3 \ 2SiO_2$ (Moynihan *et al.* 1973).
- V-6* : Diagramme d'Arrhénius pour la conduction en courant continu et le temps de relaxation moyen, dans un verre $Na_2O \ 3SiO_2$, d'après Moynihan (Provenzano *et al.* 1972).
- V-7* : Le principe de superposition temps-température, illustré pour le module électrique et pour un verre $0,56Li_2S \ 0,44Si_2$, d'après Martin (Martin *et al.* 1992).
- V-8* : La pente supérieure à 1 dans la représentation du logarithme de la conductivité en fonction du logarithme de la fréquence, pour le verre $B_2O_3 \ 0,56Li_2O \ 0,44LiBr$, d'après Funke (Cramer *et al.* 1992).

- V-9 : Diagramme d'Arrhénius pour la conductivité, à différentes fréquences, pour le verre $0,5\text{Ag}_2\text{S} \ 0,5\text{GeS}_2$, d'après Pradel et Ribes (Durand *et al.* 1994).
- V-10 : Le plateau haute fréquence dans la représentation du logarithme de la conductivité en fonction du logarithme de la fréquence, pour le cristal $\beta\text{-Na-Al}_2\text{O}_3$, d'après Funke (Funke 1989).
- V-11 : Le paramètre β de la fonction KWW en fonction de la distance cation-cation, pour différents systèmes vitreux, d'après Martin (Patel *et al.* 1992).
- V-12 : L'inverse du temps de relaxation spin-réseau en fonction de la température, pour un verre $0,54\text{B}_2\text{S}_3 \ 0,46\text{Li}_2\text{S}$, d'après Müller-Warmuth (Grüne *et al.* 1989).
- V-13 : Le temps de relaxation spin-réseau simulé par une fonction CD, pour différents silicates de lithium vitreux, selon Göbel (Göbel *et al.* 1979).
- V-14 : Le temps de relaxation spin-réseau, simulé par une fonction KWW, à différentes fréquences de Larmor, pour un verre $0,56\text{Li}_2\text{S} \ 0,44\text{SiS}_2$, selon Torgeson et Martin (Martin *et al.* 1992).
- V-15 : Le "cross-over" entre le comportement de Debye et de type KWW selon le modèle de Ngai, d'après Funke (Funke 1993).
- V-16 : La probabilité de trouver deux niveaux d'énergie séparés par une énergie proportionnelle à ω , en fonction de ω , selon le modèle de Ngai (Rajagopal *et al.* 1984).

CHAPITRE SIX

TABLEAUX

- VI-1 : Le taux de sel dopant réellement dissous dans la matrice vitreuse Y en fonction du taux total y.
- VI-2 : Paramètres caractérisant la conduction ionique dans Li_3BS_3 vitreux et cristallisé.
- VI-3 : Les temps de relaxation spin-réseau du bore 11 et lithium 7, pour Li_3BS_3 vitreux et cristallisé, mesurés à température ambiante.

FIGURES

- VI-1 : Le logarithme de la conductivité en fonction du logarithme de la fréquence, pour le verre $0,25\text{B}_2\text{S}_3 \ 0,75\text{Li}_2\text{S}$.
- VI-2 : Variation du temps de relaxation spin-réseau en fonction de la température pour le verre $0,25\text{B}_2\text{S}_3 \ 0,75\text{Li}_2\text{S}$.
- VI-3 : La variation de largeur à mi-hauteur du spectre RMN du verre $0,4\text{B}_2\text{S}_3 \ 0,6\text{Li}_2\text{S}$ en fonction de la température.

- VI-4 : Deux exemples de désomation de spectre RMN pour le verre $0,4B_2S_3$ $0,6Li_2S$, dans la zone de rétrécissement par le mouvement.
- VI-5 : Détermination d'une énergie d'activation à partir de la largeur de la raie, selon le modèle BPP, pour le verre $0,4B_2S_3$ $0,6Li_2S$.
- VI-6 : Détermination d'une énergie d'activation à partir de la largeur de raie, selon le modèle de Gutovski et Pake.
- VI-7 : L'énergie d'activation de la conduction en courant continu en fonction du taux Y d'ions lithium présents dans la matrice vitreuse, pour les verres ternaires.
- VI-8 : Définition de la température de rétrécissement par le mouvement T_{MN} , pour le verre $0.4B_2S_3$ $0.6Li_2S$.
- VI-9 : Evolution de la largeur de raie en fonction de la température pour les verres ternaires de composition $(1-y)$ $[0.4B_2S_3$ $0.6Li_2S]$ y LiI.
- VI-10 : Température de rétrécissement par le mouvement en fonction du taux Y de LiI réellement dissous dans la matrice vitreuse pour les verres ternaires.
- VI-11 : Diagramme d'impédance complexe pour c- Li_3BS_3 , obtenu à température ambiante.
- VI-12 : Logarithme de la conductivité en fonction du logarithme de la fréquence, pour c- Li_3BS_3 .
- VI-13 : Spectres RMN du bore 11 pour diverses phases ne comportant que des atomes de bore en site triangulaire.
- VI-14 : Spectres RMN de c- Li_3BS_3 , obtenus selon différentes conditions.

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

- R. Böhmer, K.L. Ngai, C.A. Angell & D.J. Plazek, *Chem. Phys.*, **99** (1993) 4201
 W. Götze & Sjögren, *Rep. Prog. Phys.*, **55** (1992) 241
 R. Kohlrausch, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **12** (1847) 393
 K.L. Ngai & R.W. Rendell, *J. Non-Cryst. Solids*, **131-133** (1991) 233
 J.C. Phillips, *J. Non-Cryst. Solids*, **172-174** (1994) 98
 I. Prigogine & I. Stengers, "La nouvelle alliance", Gallimard, Paris, (1979)
 D. Ravaine & J.L. Souquet, *Phys. Chem. Glasses*, **18** (1977) 27
 H. Sato, T. Ishikawa & K. Funke, *Solid State Ionics*, **53-56** (1992) 907
 R. Thom, "Paraboles et catastrophes", Flammarion, Paris, (1983)
 G. Williams & D.C. Watts, *Trans. Faraday Soc.*, **66** (1970) 80

CHAPITRE UN

- A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", Oxford University Press, Oxford, (1961)
 J.E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids*, **30** (1969) 2657
 P.J. Bray, S.J. Gravina, D.H. Hintenlang & R.V. Mulkern, *Mag. Res. Review*, **13** (1988) 263
 A. Bunde, M.D. Ingram & P. Maass, *J. Non-Cryst. Solids*, **172-174** (1994) 1222
 H. Eckert, *Prog. NMR Spectros.*, **24** (1992) 159
 S.R. Elliott, "Physics of amorphous materials", Longman Scientific & Technical, second edition, (1990)
 C. Estournès, Thèse de Doctorat de l'Université Bordeaux I, (1992)
 G.N. Greaves, *J. Non-Cryst. Solids*, **32** (1985) 295
 G.N. Greaves, C.R.A. Catlow, B. Vessal, J. Charnoc, C.M.B. Nenderson, R. Zhu, S. Qiao, Y. Wang, S.J. Gurman & S. Houde-Walter, *Int. Phys. Conf. Ser.*, No. III (1990) 411J.
 P. zum Hebel, B. Krebs, M. Grüne & W. Müller-Warmuth, *Solid State Ionics*, **43** (1990) 133
 A. Hojjaji, Thèse de Doctorat de l'Université Bordeaux I, (1990)
 M.D. Ingram, *Phil. Mag.* **B60** (1989) 729
 M.D. Ingram, *J. Non-Cryst. Solids*, **131-133** (1991) 1089
 G.E. Jellison Jr., L.W. Planek, P.J. Bray & G.B. Rouse Jr., *J. Chem. Phys.*, **66** (1977) 802
 G.E. Jellison Jr. & P.J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids*, **29** (1978) 187
 J. Krogh-Moe, *Phys. Chem Glasses*, **6** (1965) 46
 J. Krogh-Moe, *J. Non-Cryst. Solids*, **1** (1969) 269
 C. Liu & C.A. Angell, *J. Chem. Phys.*, **93-10** (1990) 7378
 P. Maass, A. Bunde & M.D. Ingram, *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992) 3064
 S.W. Martin & D.R. Bloyer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73-11** (1990) 3481
 M. Ménétrier, Thèse de Docteur-Ingénieur de l'Université Bordeaux I, (1985)

- M. Ménétrier, C. Delmas & A. Levasseur, *Mat. Sc. Eng.*, **B15** (1992) 101
 J.L. Miane & M. Ech-Chaoui, *J. Electromag. Waves & Appl.*, à paraître (1994)
 A. Pradel, V. Michel-Lledos, M. Ribes & H. Eckert, *Chem. Mater.*, **5** (1993) 377
 C. Püttmann, W. Hamann & B. Krebs, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **29** (1992) 857
 K.J. Rao & C.N.R. Rao, *Mater. Res. Bull.*, **17** (1982) 1337
 J.E. Shelby & D.E. Day, *J. Non-Cryst. Solids*, **21** (1969) 343
 C.P. Slichter, "Principles of Magnetic Resonance", Springer-Verlag, Berlin, (1992)
 D.J. Verrall et S.R. Elliott, *Phys. Rev. Lett.*, **61** (1988) 974
 A.C. Wright, D.L. Price, A.G. Clare, G. Etherington & R.N. Sinclair, *Diffusion Defect Data*, **53-54** (1987) 255
 W.H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, **54** (1932) 3841
 J. Zarzycki, "Les verres et l'état vitreux", Masson (1982), Paris

CHAPITRE DEUX

- J.J. Berzelius, *Ann. Phys. Chem.*, **2** (1824) 113
 H.Y. Chen, Ph. D. Thesis, University of Kansas, (1969)
 H.Y. Chen, B.R. Conard & P.W. Gilles, *Inorg. Chem*, **9-7** (1970) 1776
 H. Diercks & B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16-5** (1977) 313
 C. Estournès, Thèse de l'Université Bordeaux I, (1992)
 D. Gonbeau, H. Bouih, G. Pfister-Guillouzo, M. Ménétrier & A. Levasseur, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, soumis à publication
 P. Hagenmuller & F. Chopin, *C. R. Acad. Sci.*, **255** (1962) 2259
 P. Hagenmuller & F. Chopin, *C. R. Acad. Sci.*, **256** (1963) 5578
 A. Hardy, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **91** (1968) 111
 P. zum Hebel, H. Diercks & B. Krebs, *Zeit. Kristallogr.*, **185** (1988) 401
 F. Hiltmann, P. zum Hebel, A. Hammerschmidt & B. Krebs, *Z. anorg. allg. Chem.*, **619** (1993) 293
 J. Hoffman, *Chem.Ztg.*, **78** (1911) 713
 G.E. Jellison Jr., L.W. Panek, P.J. Bray & G.B. Rouse, *J. Chem. Phys.*, **66** (1977) 802
 B. Krebs, *Acta Crystallogr.*, **A31** (1975) S66
 B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **22** (1983) 113
 B. Krebs & H. Diercks, *Z. anorg. allg. Chem.*, **518** (1984) 101
 B. Krebs & W. Hamann, *J. Less-Com. Met.*, **137** (1988) 143
 J. Krogh-Moe, *J. Non-Cryst. Solids*, **1** (1969) 269
 H. Moissan, *C. R. Acad. Sci.*, **115** (1892) 271
 P. Pascal, "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Masson, Paris, (1966)
 C.T. Prewitt & R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **B24** (1968) 869
 C. Püttmann, W. Hamann & B. Krebs, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **29** (1992) 857

- P. Sabatier, *C. R. Acad. Sci.*, **112** (1891) 862
 H. Sainte-Clair Deville & F. Wölher, *Liebigs. Ann. Chem.*, **105** (1858) 67
 K.S. Suh, A. Hojjaji, G. Villeneuve, M. Ménétrier & A. Levasseur, *J. non-Cryst. Solids*, **128** (1991) 325
 S.J. Williams & S.R. Elliott, *Proc. Roy. Soc. (Lond.)*, **A380** (1982) 427
 R.E. Youngman & J.W. Zwanziger, *J. non-Cryst. Solids*, **168** (1994) 293

CHAPITRE TROIS

- O. Abou Ghaloun, P. Chevalier, L. Trichet & J. Rouxel, *Rev. Chim. Min.*, **17** (1980) 368
 R.M. Almeida, H. Nasu, J. Heo & J.D. Mackenzie, *J. Mat. Sci. Lett.*, **6** (1987) 701
 S. Barnier, C. Julien, M. Massot, M. Guittard & C. Ecrepont, *J. Phys. IV*, **C2-2** (1992) 245
 A. Boutlif & D. Louër, *J. Appl. Cryst.*, **24** (1991) 987
 P.J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids*, **75** (1985) 29
 R. Bruckner, H.U. Chun & H. Goretzki, *Glastechn. Ber.*, **51** (1978) 1
 A. Bunde, M.D. Ingram & P. Maass, *J. Non-Cryst. Solids*, **172-174** (1994) 1222
 CERius 3.1., Molecular Simulation, Cambridge, England
 R.R. Chianelli & M.B. Dines, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 2417
 H. Eckert, *Prog. NMR Spectros.*, **24** (1992) 159
 H. Eckert, W. Müller-Warmuth, W. Hamann & B. Krebs, *J. Non-Cryst. Solids*, **65** (1984) 53
 R.J. Elliott, L. Perondi, R.A. Barrio, *J. Non-Cryst Solids*, **168** (1994) 167
 S.R. Elliott & A.P. Owens, *Phil. Mag.*, **B60-6** (1989) 777
 S.R. Elliott, "Physics of amorphous materials", Longman Scientific & Technical, second edition, (1990)
 S.R. Elliott, *J. Non-Cryst Solids*, **172** (1994) 1343
 C. Estournès, Thèse de l'Université Bordeaux I, (1992)
 C. Estournès, A.P. Owens, M. Ménétrier, A. Levasseur, K.J. Rao, S.R. Elliott, *J. Non-Cryst. Solids*, **171** (1994) 80
 G.J. Exarhos & W.M. Risen Jr., *Chem. Phys. Lett.*, **10-4** (1971) 484
 G.N. Greaves, *J. Non-Cryst. Solids*, **32** (1985) 295
 G.N. Greaves & K.L. Ngai, *J. Non-Cryst. Solids*, **172-174** (1994) 1378
 M. Grüne, W. Müller-Warmuth, P. zum Hebel & B. Krebs, *Solid State Ionics*, **66** (1993) 165
 A. Hardy, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristalllogr.*, **91** (1968) 111
 P. zum Hebel, B. Krebs, M. Grüne & W. Müller-Warmuth, *Solid State Ionics*, **43** (1990) 133
 R.J. Hemley, A.P. Jephcoat, H.K. Mao, L.C. Ming & M.H. Manghnani, *Nature (Lond.)*, **334** (1988) 52
 J. Heo, J.S. Sanghera & J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **101** (1988) 23
 F. Hiltmann, P. zum Hebel, A. Hammerschmidt & B. Krebs, *Z. anorg. allg. Chem.*, **619** (1993) 293

- D.E. Hintenlang & P.J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids*, **69** (1985) 243
- M.D. Ingram, G.D. Chryssikos & E.I. Kamitsos, *J. Non-Cryst. Solids*, **131-133** (1991) 1089
- E.I. Kamitsos, M.A. Karakassides & G.D. Chryssikos, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 5807
- K. Kihara & T. Matsumoto, *Z. Kristallogr.*, **177** (1986) 211
- Z.Z. Kish, V.V. Loshchak, E.Yu. Peresh & E.E. Semrad, *Inorg. Mat. (Engl. Transl.)*, **25** (1990) 1658
- B. Krebs & H. Diercks, *Z. anorg. allg. Chem.*, **518** (1984) 101
- B. Krebs & W. Hamann, *J. Less-Com Met.*, **137** (1988) 143
- C. Liu & C.A. Angell, *J. Chem. Phys.*, **90-13** (1990) 7378
- M. Ménétrier, A. Hojjaji, C. Estournès & A. Levasseur, *Solid State Ionics*, **49** (1991) 325
- M. Ménétrier, C. Estournès & A. Levasseur, *Solid State Ionics: Materials and Applications*, p. 141, edited by B. V. R. Chowdari *et al.*, (1992a), World Scientific Publishing Company
- M. Ménétrier, A. Hojjaji, A. Levasseur, M. Couzi & K.J. Rao, *Phys. Chem. Glasses*, **33-6** (1992b) 1
- O. Mishima, L.D. Calvert & E. Whalley, *Nature (Lond.)*, **310** (1984) 393
- K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley & Sons, New-York, (1963)
- A. Pradel & M. Ribes, *J. Non-Cryst. Solids*, **172-174** (1994) 1315
- D.Y. Seung, Thèse de l'Université Bordeaux I, (à paraître)
- G.M. Sheldrick, (1976), SHELX76, Program for crystal structure determination, University of
- J.A. Sills, S.W. Martin & D.R. Torgeson, *J. Non-Cryst. Solids*, **168** (1994) 86
- B.M.J. Smets & T.P.A. Lommen, *Phys. Chem. Glasses*, **22** (1981) 158
- C. Sourisseau, S.P. Gwet, P. Gard & Y. Mathey, *J. Solid State Chem.*, **72** (1988) 257
- C. Sourisseau, Actes de la réunion du Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion (1989)
- F. von Stewner, *Acta Crystallogr.*, **B27** (1971) 904
- K.S. Suh, A. Hojjaji, G. Villeneuve, M. Ménétrier & A. Levasseur, *J. Non-Cryst. Solids*, **128** (1991) 13
- P. Tarte, *Spectrochim. Acta*, **20** (1964) 238
- P. Tarte, *Spectrochim. Acta*, **21** (1965) 313
- P. Tarte & J. Preudhomme, *Spectrochim. Acta*, **26A** (1970) 747
- F. Taulelle, C. Bessada & D. Massiot, *J. Chem. Phys.*, **89** (1992) 379
- F. Ugozzoli, *Comput. Chem.* **11-2** (1987) 109
- G. Wiech, E. Zopf, H.U. Chun & R. Bruckner, *J. Non-Cryst. Solids*, **21** (1976) 251
- Y.H. Yun & P.J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids*, **44** (1981) 227

CHAPITRE QUATRE

- C.A. Angell, *Solid State Ionics*, **9-10** (1983) 3
 C.A. Angell, *Solid State Ionics*, **18-19** (1986) 72
 A. Bunde, M.D. Ingram & P. Maass, *J. Non-Cryst. Solids*, **172-174** (1994) 1222
 Estournès, Thèse de l'Université Bordeaux I, (1992)
 J.P. Malugani, A. Wasalewski, M. Doreau, G. Robert & A. Al Ribaki, *Mat. Res. Bull.*, **13** (1978) 427
 S.W. Martin, *Solid State Ionics*, **51** (1992) 19
 M. Ménétrier, C. Estournès, A. Levasseur & K.J. Rao, *Solid State Ionics*, **53-56** (1992a) 1208
 M. Ménétrier, A. Hojjaji, A. Levasseur, M. Couzi & K.J. Rao, *Phys. Chem Glasses*, **33-6** (1992b) 1
 T. Minami, T. Shimiza, M. Tanaka, *Solid State Ionics*, **9-10** (1983) 577
 K.S. Suh, A. Hojjaji, G. Villeneuve, M. Ménétrier & A. Levasseur, *J. Non-Cryst. Solids*, **128** (1991) 13

CHAPITRE CINQ

- A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", Oxford University Press, Oxford, (1961)
 D.P. Almond, A.R. West & R.J. Grant, *Solid State Commun.*, **44** (1982) 1277
 O. Anderson & P. Stuart, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37** (1954) 573
 C.A. Angell, *Chem. Rev.*, **90** (1990) 523
 N. Bloembergen, E.M. Purcell & R.V. Pound, *Phys. Rev.*, **73** (1948) 679
 R. Böhmer, G. Gerhart, F. Drexler, A. Loidl, K.L. Ngai & W. Pannhorst, *J. Non-Cryst. Solids*, **155** (1993) 189
 F. Borsa, D.R. Torgeson, S.W. Martin & H.K. Patel, *Phys. Rev.*, **B46-2** (1992) 795
 P.J. Bray, S.J. Gravina, D.H. Hintenlang & R.V. Mulkern, *Mag. Res. Rev.*, **13** (1988) 263
 A. Bunde, M.D. Ingram & P. Maass, *J. Non-Cryst. Solids*, **172-174** (1994) 1222
 D. Canet, "La RMN, concepts et méthodes", InterEditions, Paris (1991)
 K.S. Cole & R.H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9** (1941) 341
 R.H. Cole & E. Tombari, *J. Non-Cryst. Solids*, **131-133** (1991) 969
 C. Cramer & K. Funke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **96-11** (1992) 1725
 D.W. Davidson & R.H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **18** (1950) 1417
 W. Dieterich & D. Knödler, *ISSI Lett.*, **3-2** (1992) 5
 P. Debye, "Polar Molecules", Dover, New-York, (1945)
 B. Durand, G. Taillades, A. Pradel, M. Ribes, J.C. Badot & N. Belhadj-Tahar, *J. Non-Cryst. Solids*, **172-174** (1994) 1306
 J.C. Dyre, *J. Non-Cryst. Solids*, **135** (1991) 219

- S.R. Elliott, *Solid State Ionics*, **27** (1988) 131
S.R. Elliott & F. Henn, *J. Non-Cryst. Solids*, **106** (1990) 179
S.R. Elliott & A.P. Owens, *Phys. Rev.*, **B44-1** (1991) 47
S.R. Elliott, *Phil. Mag.*,
K. Funke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **93** (1989) 1197
K. Funke, *Prog. Solid St. Chem.*, **22** (1993) 111
K. Funke, *J. Non-Cryst. Solids*, **172-174** (1994) 1215
E. Göbel, W. Müller-Warmuth, H. Olyschäger & H. Dutz, *J. Mag. Res.*, **36** (1979) 371
G.N. Greaves & K. L. Ngai, *J. Non-Cryst. Solids*, **172-174** (1994) 1378
M. Grüne, H. Meierkord, W. Müller-Warmuth, P. zum Hebel, B. Krebs & M. Wulff, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **93** (1989) 1313
M. Grüne & W. Müller-Warmuth, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **95-9** (1991) 1068
A. Hunt, *J. Non-Cryst. Solids*, **144** (1992) 21
M.D. Ingram, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63-5-6** (1980) 248
M.D. Ingram, *Phys. Chem. Glasses.*, **28-6** (1987) 215
H. Jain & J.N. Mundy, *J. Non-Cryst. Solids*, **91** (1987) 315
G.P. Johari & K. Pathmanathan, *Phys. Chem. Glasses*, **29** (1988) 219
A.K. Jonscher, *Nature*, **267** (1977) 673
O. Kanert, R. Küchler, J. Dieckhöfer, X. Lu, H. Jain & K.L. Ngai, *J. Non-Cryst. Solids*, **172-174** (1994) 1277
D. Knödler & W. Dieterich, *Physica*, **A191** (1992) 426
W.K. Lee, J.F. Liu & A.S. Nowick, *Phys. Rev. Lett.*, **67-12** (1991) 1559
C.P. Lindsey & G.D. Patterson, *J. Chem. Phys.*, **73-7** (1980) 3348
S.W. Martin, H.K. Patel, F. Borsa & D. Torgeson, *Solid State Ionics*, **53-56** (1992) 1141
C.T. Moynihan, L.P. Boesch & N.L. Laberge, *Phys. Chem. Glasses*, **14-6** (1973) 122
K.L. Ngai, *Comm. Solid St. Phys.*, **9-4** (1979) 127
K.L. Ngai, R.W. Rendell & H. Jain, *Phys. Rev.*, **B30-4** (1984) 2133
K.L. Ngai, A.K. Rajagopal & S. Teitler, *J. Chem. Phys.*, **88** (1988) 5086
K.L. Ngai & S.W. Martin, *Phys. Rev.*, **B40-15** (1989) 10550
K.L. Ngai, U. Strom & O. Kanert, *Phys. Chem. Glasses*, **33-4** (1992) 109
K.L. Ngai, *Phys. Rev.*, **B48-18** (1993) 13481
G.A. Niklasson, *J. Appl. Phys.*, **62-7** (1987) R1
H.K. Patel & S.W. Martin, *Phys. Rev.*, **B** (1991) 10292
H.K. Patel & S.W. Martin, *Solid State Ionics*, **53-56** (1992) 1148
V. Provenzano, L.P. Boesch, V. Volterra, C.T. Moynihan & P.B. Macedo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (1972) 492
A.K. Rajagopal, S. Teitler & K.L. Ngai, *J. Phys.*, **C17** (1984) 6611
D. Ravaine & J.L. Souquet, *Phys. Chem. Glasses*, **18** (1977) 27
U. Strom & K.L. Ngai, *Solid State Ionics*, **5** (1981) 167
M. Tatsumisago, C.A. Angell & S.W. Martin, *J. Chem. Phys.*, **97-9** (1992) 6968
M. Trunnell, D.R. Torgeson, S.W. Martin & F. Borsa, *J. Non-Cryst. Solids*, **139** (1992) 257
J.C. Wang & J.B. Bates, *Solid State Ionics*, **50** (1992) 75

Z. Zhang, S. Anderson, H. Eckert & J.H. Kennedy, *J. Electroch. Soc.*, **139-2** (1992) 467

CHAPITRE SIX

- P.W. Anderson, B.I. Halperin & C.M. Varma, *Phil. Mag.*, **25** (1972) 1
- G. Balzer-Jöllenneck, O. Kanert, J. Steiner & H. Jain, *Solid State Commun.*, **65** (1988) 303
- N. Bloembergen, E.M. Purcell & R.V. Pound, *Phys. Rev.*, **73** (1948) 679
- F. Borsa, D.R. Torgeson, S.W. Martin & H.K. Patel, *Phys. Rev.*, **B46-2** (1992) 795
- P.J. Bray, S.J. Gravina, D.H. Hintenlang & R.V. Mulkern, *Mag. Res. Rev.*, **13** (1988) 263
- A. Bunde, M.D. Ingram & P. Maass, *J. Non-Cryst. Solids*, **172-174** (1994) 1222
- C. Cramer & K. Funke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **96-11** (1992) 1725
- B. Durand, G. Taillades, A. Pradel, M. Ribes, J.C. Badot & N. Belhadj-Tahar, *J. Non-Cryst. Solids*, **172-174** (1994) 1306
- J.C. Dyre, *J. Non-Cryst. Solids*, **135** (1991) 219
- C. Estournès, Thèse de l'Université Bordeaux I, (1992)
- S.R. Elliott, à paraître dans *J. Chem. Phys.*
- E. Fukushima & S.B.W. Roeder, "Experimental Pulse NMR", Addison-Wesley Publishing Company, Reading, (1981)
- K. Funke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **93** (1989) 1197
- K. Funke, *Phil. Mag.*, **A64-5** (1991) 1025
- K. Funke, *Prog. Solid St. Chem.*, **22** (1993) 111
- E. Göbel, W. Müller-Warmuth, H. Olyschäger & H. Dutz, *J. Mag. Res.*, **36** (1979) 371
- G.N. Greaves & K.L. Ngai, *J. Non-Cryst. Solids*, **172-174** (1994) 1378
- M. Grüne, H. Meierkord, W. Müller-Warmuth, P. zum Hebel, B. Krebs & M. Wulff, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **93** (1989) 1313
- M. Grüne & W. Müller-Warmuth, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **95-9** (1991) 1068
- M. Grüne, W. Müller-Warmuth, P. zum Hebel & B. Krebs, *Solid State Ionics*, **66** (1993) 165
- H.S. Gutowski & G.E. Pake, *J. Chem. Phys.*, **18** (1950) 162
- J.R. Hendrickson & P.J. Bray, *J. Mag. Res.*, **9** (1973) 341
- A. Hunt, *J. Non-Cryst. Solids*, **144** (1992) 21
- H. Jain & J.N. Mundy, *Phil. Mag.*, **A46-2** (1982) 351
- D. Knödler & W. Dieterich, *Physica*, **A191** (1992) 426
- K.L. Ngai, R.W. Rendell & H. Jain, *Phys. Rev.*, **B30-4** (1984) 2133
- K.L. Ngai, *Phys. Rev.*, **B48-18** (1993) 13481
- A. Pradel & M. Ribes, *J. Non-Cryst. Solids*, **131-133** (1991) 1063
- A.K. Rajagopal, K.L. Ngai & S. Teitler, *J. Non-Cryst. Solids*, **131-133** (1991), 282
- B. Roling, T. Lauxtermann & K. Funke, *Solid State Ionics*, **51** (1992) 15
- C.P. Slichter, "Principles of Magnetic Resonance", Springer-Verlag, Berlin, (1992)
- J.A. Sills, S.W. Martin & D.R. Torgeson, *J. Non-Cryst. Solids*, **168** (1994), 86

- M. Tatsumisago, C.A. Angell & S.W. Martin, *J. Chem. Phys.*, **97-9** (1992) 6968
D. Wolf, "Nuclear and Electron Resonance Spectroscopies Applied to Materials Science",
Kaufmann and Shenoy eds., Elsevier North Holland Inc. (1981)

CONCLUSION

- A. Bunde, M.D. Ingram & P. Maass, *J. Non-Cryst. Solids*, **172-174** (1994) 1222
K. Funke, *Phil. Mag.*, **A65-5** (1991) 1025
G.N. Greaves & K.L. Ngai, *J. Non-Cryst. Solids*, **172-174** (1994) 1378
K.L. Ngai & R.W. Rendell, *J. Non-Cryst. Solids*, **131-133** (1991) 233
J.C. Phillips, *J. Non-Cryst. Solids*, **172-174** (1994) 98
A.K. Rajagopal, K.L. Ngai & S. Teitler, *J. Non-Cryst. Solids*, **131-133** (1991) 282
J.F. Stebbins & I. Farnan, *Science*, **245** (1989) 233

SOMMAIRE DETAILLE

<i>INTRODUCTION</i>	<i>1</i>
CHAPITRE UN : LES MATERIAUX ET LES TECHNIQUES	6
I-1. INTRODUCTION	7
I-2. LES VERRES DU SYSTEME $B_2S_3-Li_2S-LiI$	8
a. Présentation générale	8
b. Préparation des verres binaires et ternaires	10
c. Variations	11
I-3 STRUCTURE	13
a. Les échelles de description et les modèles	13
b. Spectroscopie de photoélectrons X	18
c. Comparaisons verre-cristal	20
I-4. DYNAMIQUE DES IONS CONDUCTEURS	21
a. De la conduction en courant continu à l'infrarouge lointain	21
b. Conduction ionique en courant continu	21
c. Conduction ionique en fonction de la fréquence	24
d. Infrarouge lointain	25
I-5. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE	28
a. Introduction	28
b. Transitions entre niveaux Zeeman	29
c. Observation de la résonance	31
d. Spectre RMN et structure	34
e. Relaxation RMN et mouvement atomique	38
f. Appareillage	43

STRUCTURE

CHAPITRE DEUX :	45
B_2S_3 ET LES MODELES DE B_2S_3 CRISTALLISE	
II-1. INTRODUCTION	46
II-2. LES DEUX MODELES DE B_2S_3 CRISTALLISE	47
a. Le modèle de Gilles	47
b. Le modèle de Krebs	48
c. Comparaison	51

II-3. SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X DE B ₂ S ₃ VITREUX	54
a. Interprétation par des entités similaires à celles proposées par Chen	56
b. Interprétation par des entités similaires à celles proposées par Diercks	57
c. Autres possibilités	58
II-4. CONCLUSION	60

CHAPITRE TROIS : L'ENVIRONNEMENT DU LITHIUM DANS LES VERRES BINAIRES

III-1. INTRODUCTION	63
III-2. LES ENTITES STRUCTURALES THIOBOREES	64
a. Résultats antérieurs	64
b. Quelques précisions sur la RMN du bore	66
c. Une phase particulière dans le système binaire : Li ₆ B ₁₀ S ₁₈	71
d. Les atomes de soufre non pontants en XPS	74
III-3. STRUCTURE DE Li ₃ BS ₃ CRISTALLISE	83
a. Résolution de la structure	83
b. Description de la structure	87
c. La phase haute pression	92
III-4. LE SITE DU LITHIUM DANS Li ₃ BS ₃ VITREUX	96
a. Les fonctions totales réduites de distribution de paires...	97
b. Les deux hypothèses pour l'environnement du lithium dans le verre x = 0,75	98
c. Les autres verres	101
III-5. COMBIEN DE SITES POUR LE LITHIUM	101
a. L'importance de la question	101
b. Comparaison des spectres infrarouge lointain des verres B ₂ S ₃ -Li ₂ S	103
c. Comparaisons verre-cristal	110
III-6. CONCLUSION	114

CHAPITRE QUATRE : LE SEL DOPANT DANS LES VERRES TERNAIRES

IV-1. INTRODUCTION	117
IV-2. CONDITIONS DE L'ETUDE PAR RMN DU LITHIUM 7	120
a. Choix de la séquence	120
b. Désommatation des spectres	122
IV-3. AGREGATS DE LiI DANS LES VERRES TERNAIRES FORTEMENT DOPES	123
a. Détection des agrégats	123
b. Taux de lithium dissous	125
IV-4. CONCLUSION	126

DYNAMIQUE DES IONS CONDUCTEURS

CHAPITRE CINQ :		129
SUR CERTAINS ASPECTS DE LA RELAXATION DANS LES VERRES CONDUCTEURS IONIQUES		
V-1. INTRODUCTION		130
a. Relaxation		130
b. Conducteurs ioniques amorphes et relaxations		132
V-2. LES GRANDEURS PHYSIQUES		134
a. Domaine de fréquence		135
b. Domaine de temps et relation avec le domaine de fréquence		137
c. Modèles de base		139
V-3. LES RESULTATS EXPERIMENTAUX		142
a. Permittivité et module électrique		142
b. Conductivité		145
c. Autres aspects expérimentaux		149
d. RMN		151
e. Comparaison RMN-conduction		155
V-4. LES MODELES		158
a. Comment traduire "verre"		158
b. Champ des modèles		159
c. Critiques du modèle de Debye et alternatives		160
d. Le modèle de Ngai		162
V-5. CONCLUSION		166
CHAPITRE SIX		169
RELAXATIONS SPIN-RESEAU ET DE LA CONDUCTION IONIQUE DANS LES VERRES DU SYSTEME B₂S₃-Li₂S-LiI		
VI-1. INTRODUCTION		170
VI-2. A LA RECHERCHE DES ENERGIES D'ACTIVATION		171
a. Introduction		171
b. Energies d'activation : conduction et relaxation spin-réseau		172
c. Description du retrécissement par le mouvement		177
d. Energie d'activation : largeur de raie		180
VI-3. AGREGATS DE LiI ET ENERGIE D'ACTIVATION "PRIMITIVE"		183
a. Introduction		183
b. Résultats expérimentaux		184
c. Comparaison conduction-RMN		188

VI-4. COMPARAISONS VERRE - CRISTAL	190
a. Introduction	190
b. Conduction ionique.	190
c. Temps de relaxation spin-réseau	193
d. La forme de raie du spectre RMN de c-Li ₃ BS ₃	197

VI-5. CONCLUSION	200
------------------	-----

<i>CONCLUSION</i>	202
--------------------------	------------

<i>LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES</i>	207
---	------------

<i>BIBLIOGRAPHIE</i>	214
-----------------------------	------------