



Approche de la structure et de la conduction ionique dans les verres à base de thioborates de lithium (système B₂S₃-Li₂S-LiI)

Abdel-Ilah Hojjaji

► To cite this version:

Abdel-Ilah Hojjaji. Approche de la structure et de la conduction ionique dans les verres à base de thioborates de lithium (système B₂S₃-Li₂S-LiI). Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1990. Français. NNT : 1990BOR10612 . tel-00168689

HAL Id: tel-00168689

<https://theses.hal.science/tel-00168689>

Submitted on 29 Aug 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.

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : SCIENCES DES MATÉRIAUX

PAR

Abdel-Ilah HOJAJI

Maître ès-Sciences

**APPROCHE DE LA STRUCTURE ET DE LA CONDUCTION IONIQUE DANS
LES VERRES A BASE DE THIOBORATES DE LITHIUM (SYSTÈME B_2S_3 - Li_2S - Li)**

Soutenue le 12 novembre 1990, devant la Commission d'examen :

MM. P. HAGENMULLER, Professeur.....	Président.
J. ETOURNEAU, Professeur.....	} Examineurs.
H. GASPAROUX, Professeur.....	
M. RIBES, Professeur.....	
M. DUCLOT, Maître de Conférences.....	
J. PORTIER, Directeur de Recherche au CNRS....	
M. COUZI, Directeur de Recherche au CNRS.....	
R. BERGER, Maître de Conférences.....	
G. VILLENEUVE, Professeur.....	
M. MÉNÉTRIER, Ingénieur de Recherche au CNRS	
A. LEVASSEUR, Professeur.....	

A mes parents

A mes frères et soeurs

Ce travail a été réalisé dans le Groupe "Tonique du Solide", interface entre le Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS dirigé par le Professeur **J. ETOURNEAU** et l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux dirigée par le Professeur **H. GASPAROUX**. Qu'ils veuillent agréer notre profonde reconnaissance pour l'accueil qu'il nous ont réservé et pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant de juger ce travail.

Nous remercions le Professeur **P. HAGENMULLER** de nous faire l'honneur de présider le Jury de cette thèse. Nous lui exprimons notre respectueuse reconnaissance.

Messieurs **M. RIBES**, Professeur à l'Université de Montpellier, **M. DUCLOT**, Maître de Conférences de l'Université de Grenoble ont bien voulu mobiliser leur temps et leurs compétences pour juger ce travail, qu'ils en soient très sincèrement remerciés.

Messieurs **M. COUZI**, Directeur de Recherche au CNRS, **G. VILLENEUVE**, Professeur à l'ENSCP, **R. BERGER**, Maître de Conférences à l'Université Bordeaux I ont toujours accordé une attention particulière à ce travail. Nous sommes reconnaissant du soutien que nous avons toujours trouvé auprès d'eux. Ils ont bien voulu nous faire l'honneur de juger ce travail. Nous tenons à leur exprimer ici tous nos remerciements et notre sympathie.

Monsieur **J. PORTIER**, Directeur de Recherche au CNRS, a bien voulu juger notre travail, qu'il trouve ici l'expression de notre sincère reconnaissance.

Nous remercions **M. MENETRIER**, Ingénieur de Recherche au CNRS, qui a codirigé ce travail. Nous lui exprimons toute notre reconnaissance pour le soutien constant qu'il nous a apporté et pour l'aide précieuse qu'il nous a fournis lors de l'élaboration de ce mémoire.

Toute notre reconnaissance et notre gratitude s'adressent à Monsieur **A. LEVASSEUR**, Professeur à l'ENSCPB, qui a dirigé nos recherches avec beaucoup de compétence et de gentillesse. Ses conseils judicieux et ses qualités humaines ont été pour nous, tout au long de ce travail, une aide précieuse.

Nous remercions vivement Monsieur **K.J. RAO**, Professeur à l'Indian Institute of Science à Bangalore pour l'intérêt, le soutien et les nombreux conseils qu'il nous a prodigués lors de son séjour à Bordeaux.

S. BRETHES nous a aidé quotidiennement à la réalisation de ce travail. Elle nous a toujours fait bénéficier de ses compétences techniques et de son soutien amical ; qu'elle en soit très sincèrement remerciée.

Nous tenons aussi à remercier tous les chercheurs et techniciens qui ont contribué à ce travail et en particulier **K. SUH**, **N. CHARLASSIER**, **C. DENAGE**, **L. TRUT**, **J.P. CAZORLA** et **H. DUJARRIC**.

Nous ne saurons enfin oublier de saluer tous les étudiants du LCS pour leur sympathie et leur concours amical en particulier **I. SAADOUNE**, **R. DORMOY**, **S.H. CHANG**, **Y. BORTHOMIEU**, **C. FAURE**, **C. ESTOURNES**, **L. DEMOURGUES**, **H. AURADOU** et **M. WAHBI**.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

1

Chapitre I

PREPARATION DES VERRES

I.1. Généralités

6

I.1.1. Définition et obtention des verres

6

I.1.2. Eléments constitutifs d'un verre

8

I.2. Verres à base de sulfure de bore B_2S_3

8

I.2.1. Préparation des verres

8

I.2.1.1. Obtention de B_2S_3 pur

10

I.2.1.2. Verres du système binaire : B_2S_3 - Li_2S

11

I.2.1.3. Verres du système ternaire : B_2S_3 - Li_2S - LiI

12

I.2.2. Analyses chimiques

14

Bibliographie I

15

Chapitre II
ETUDE DE L'ENVIRONNEMENT DU BORE PAR
RMN

II.1. Techniques expérimentales	19
II.2. Résultats et discussions	20
II.2.1. B_2S_3	20
II.2.2. Etudes des verres du système binaire : $B_2S_3-Li_2S$	23
II.2.3. Etudes des verres du système ternaire : $B_2S_3-Li_2S-LiI$	27
II.3. Conclusion	27
Bibliographie II	30

Chapitre III
HYPOTHESES STRUCTURALES

III.1. B_2S_3	32
III.2. Verres du système binaire : $B_2S_3-Li_2S$	35
III.3. Verres du système ternaire : $B_2S_3-Li_2S-LiI$	38
Bibliographie III	39

Chapitre IV
**ETUDE STRUCTURALE PAR
SPECTROSCOPIE RAMAN**

IV.1. Définition de l'effet Raman	41
IV.2. Principe de la technique utilisée	41
IV.3. Résultats et discussions	42
IV.3.1. B_2S_3	42
IV.3.2. Etude des verres du système binaire : $B_2S_3-Li_2S$	49
IV.3.3. Etude des verres du système ternaire : $B_2S_3-Li_2S-LiI$	56
IV.4. Conclusion	60
Bibliographie IV	62

Chapitre V
ETUDE PAR RPE

V.1. Rappels théoriques	65
V.2. Technique expérimentale	66
V.3. Etude des verres avant irradiation	67
V.3.1. Résultats	67
V.3.1.1. Evolution de l'intensité du signal avec la composition	67
V.3.1.2. Influence de la température	70
V.3.1.3. Concentration en spins	70
V.3.1.4. Effet de l'addition de carbone et de nickel	70
V.3.2. Essai de description du centre	73
V.3.3. Mécanisme de formation du défaut	76
V.4. Etude des verres après irradiation	77
V.4.1. B_2S_3	77
V.4.2. Verres du système binaire : $B_2S_3-Li_2S$	79
V.4.3. Verres du système ternaire : $B_2S_3-Li_2S-LiI$	81
V.5. Conclusion	81
Bibliographie V	82

Chapitre VI
ETUDE DE LA CONDUCTION IONIQUE

VI.1. Généralités sur la conduction ionique	86
VI.2. Expression générale de la conductivité ionique	86
VI.3. Principe de la détermination de la conductivité ionique d'un matériau	88
VI.4. Généralités sur la méthode d'impédance complexe	90
VI.5. Cellule de mesure et choix des électrodes	92
VI.6. Effet de la trempe sur la conductivité	99
VI.7. Etudes des verres du système binaire : $B_2S_3-Li_2S$	102
VI.8. Etude des verres du système ternaire	107
VI.8.1. Choix de l'anion du "sel dopant"	107
VI.8.2. Verres du système $B_2S_3-Li_2S-LiI$	108
VI.9. Verres du système $B_2S_3-Li_2S-Na_2S$	113
VI.10. Conclusion	115
Bibliographie VI	117
 CONCLUSION GENERALE	 119
 ANNEXE	 125

INTRODUCTION

Les thioborates alcalins cristallisés ont vu le jour il y a 30 ans au laboratoire grâce aux travaux de B. Darriet, M. Dualé, F. Chopin et P. Hagenmuller (1, 2, 3)*. Ils s'inscrivaient dans la longue tradition de la chimie du bore et de ses composés qui est un des points forts de notre laboratoire.

Si la conductivité ionique n'était pas le moteur de ces recherches, elle le devint quelques années plus tard avec l'étude des borates de lithium cristallisés et vitreux. Suite logique, les thioborates, amorphes cette fois, sont l'objet de nombreux travaux depuis une dizaine d'années.

Les verres à base de thioborates de lithium sont d'excellents conducteurs ioniques. Les meilleurs d'entre eux ont une conductivité supérieure à $10^{-3}(\Omega\text{cm})^{-1}$ à 25°C et, s'ils sont mille fois plus conducteurs que leurs homologues oxygénés, ils sont aussi extrêmement hygroscopiques, ce qui constitue un handicap sérieux ; c'est d'ailleurs probablement à cause de ces difficultés expérimentales qu'ils n'ont fait l'objet que d'un nombre restreint de publications.

Curieusement les verres à base de sulfures sont nés et se sont développés parallèlement en France à la même époque : à Besançon, les verres du système $\text{P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{S-LiI}$; à Montpellier et Grenoble, les verres des systèmes $\text{SiS}_2\text{-Li}_2\text{S-LiI}$ et $\text{GeS}_2\text{-Li}_2\text{S-LiI}$ et à Bordeaux les verres du système $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S-LiI}$.

Ces études furent à la base du développement de l'Ionique du Solide en France.

-
- * 1. P. HAGENMULLER et F. CHOPIN
C.R. Acad. Sc., 256 (1962) 2259.
2. B. DARRIET
D.E.S. (Sciences Physiques), Université de Bordeaux I (1965).
3. M. DUALE
D.E.S. (Sciences Physiques), Université de Bordeaux I (1966).

Les travaux faisant l'objet de ce mémoire ont été initiés par M. Ménétrier, H. Wada et A. Levasseur (4)*. Ils présentent les résultats d'une approche structurale des verres à base de B_2S_3 .

Dans une première partie, nous préciserons les méthodes utilisées pour préparer B_2S_3 pur ainsi que les verres du système B_2S_3 - Li_2S - LiI ; ils sont très hygroscopiques comme nous l'avons déjà signalé et imposent l'utilisation de boîtes à gants à atmosphère contrôlée. Les manipulations longues et souvent fastidieuses pour obtenir des matériaux de bonne qualité seront décrites.

Dans un deuxième chapitre, nous exposerons les résultats obtenus par résonance magnétique nucléaire. Ces travaux ont pour but de préciser la coordinence des atomes de bore dans B_2S_3 et son évolution en fonction de la composition dans les verres binaires et ternaires.

En nous basant sur les résultats d'une étude cristallographique de B_2S_3 (cristallisé) publiée par ailleurs, sur ceux de RMN et sur des faits expérimentaux, nous avons élaboré des hypothèses structurales pour B_2S_3 et les verres binaires et ternaires. Elles seront exposées dans le troisième chapitre.

Les deux parties suivantes seront consacrées à la caractérisation des matériaux vitreux obtenus par spectroscopie Raman et par RPE. Les résultats obtenus seront interprétés sur la base des hypothèses élaborées précédemment.

* 4. H. WADA, M. MENETRIER, A. LEVASSEUR et P. HAGENMULLER
Mat. Res. Bull., 18 (1983) 189.

Enfin, une dernière partie sera consacrée à l'étude détaillée de la conductivité ionique de ces matériaux. Nous exposerons les difficultés liées au choix des électrodes de mesure. Les résultats seront également interprétés à l'aide du modèle structural proposé au troisième chapitre.

Chapitre I

PREPARATION DES VERRES

I.1. GENERALITES

I.1.1. Définition et obtention des verres

Le mot "verre" a fait l'objet de définitions variées et controversées. Il est devenu de plus en plus difficile à définir étant donné le nombre de situations très diverses qu'il recouvre dans la science des matériaux.

La méthode traditionnelle pour obtenir un verre est la trempe d'un matériau fondu. Ainsi une première définition très descriptive d'un verre peut-elle être donnée :

"les verres sont des solides non cristallins obtenus par figeage de la phase liquide".

Ils peuvent aussi être préparés à partir d'une phase gazeuse ou solide ou encore à partir de gels (1).

Dans certains cas (silicates par exemple), un simple refroidissement à l'air du solide fondu est suffisant ; dans d'autres, une trempe beaucoup plus énergétique est nécessaire pour éviter la recristallisation.

Certains auteurs ont pensé que les conditions de vitrification étaient d'origine structurale et ont proposé des modèles basés sur des concepts cristallochimiques (V. Goldschmid (2) et W. Zachariasen (3)) ou sur la nature des liaisons chimiques (A. Smekal (4), J. Stanworth (5), K. Sun (6) et H. Rawson (7)). D. Turnbull et M. Cohen (8) ont proposé une théorie dans laquelle les conditions étaient d'ordre cinétique. Dans tous les cas, la vitesse de trempe est un élément essentiel pour l'obtention de solides non cristallins.

Actuellement, des techniques de plus en plus sophistiquées sont mises au point afin d'obtenir des vitesses de trempe de plus en plus élevées (9) et ainsi multiplier considérablement le nombre de matériaux amorphes.

Une autre définition utilisée est la suivante :

"le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse (T_g)" (1).

T_g dépend de l'histoire du verre et en particulier de la vitesse de refroidissement lors de sa préparation.

Il faut noter encore que cette température, qui marque le passage du liquide surfondu au verre solide hors équilibre thermodynamique, peut mettre en jeu des énergies très faibles difficilement détectables par les méthodes classiques, A.T.D. notamment. Ceci pose d'autres problèmes, en particulier les méthodes de mesure et leur sensibilité. En d'autres termes, cela pose le problème de la normalisation des mesures.

Nous avons, pour notre part, adopté la définition suivante :

"Un verre est un matériau transparent et amorphe aux rayons X".

Pour finir, citons encore quelques phrases de F.W. Preston (10), un peu originales, mais cependant très intéressantes :

"Le verre est un très beau mot qui ne doit pas être gâté par une définition. Et si on se résolvait à le gâcher, chaque définition devrait alors indiquer le but et les limites de validité... Il semble que, du point de vue littéraire, le "verre" désigne tout objet transparent et dur, tout ce qui reflète (par exemple un miroir métallique ou un plancher poli) et tout ce qui est froid, inhumain ou mort, comme un regard vitreux. Il peut être vitreux ou amorphe, réel ou virtuel, métallique ou non métallique, organique ou minéral, clair comme le cristal ou opaque, un modèle de perfection ou le symbole de l'imperfection. Il peut représenter tout pour chacun de nous. Seuls les hommes ayant une formation universelle peuvent l'estimer. Seuls les citoyens du monde peuvent le comprendre. C'est le mot que les hommes utilisent lorsqu'ils sont complètement fascinés. Il ne devrait pas être employé en d'autres circonstances".

I.1.2. Éléments constitutifs d'un verre

Trois grandes catégories de constituants peuvent intervenir dans la composition d'un verre :

- Les formateurs de réseau : ce sont des composés à caractère covalent tels les oxydes ou sulfures de silicium, de bore ou de germanium... Généralement ils donnent seuls facilement des verres.
- Les modificateurs de réseau : ce sont des composés qui ont un caractère ionique marqué : on peut citer en particulier les oxydes ou les sulfures alcalins, alcalino-terreux ou d'argent. Ils sont incapables de former par eux-mêmes un réseau vitreux mais sont susceptibles de réagir avec les formateurs et de s'incorporer dans leur réseau en le modifiant considérablement.
- Les sels "dopants" : ils peuvent être introduits dans un réseau vitreux si celui-ci contient déjà un formateur et un modificateur et à cette condition seulement.

I.2. VERRES A BASE DE SULFURE DE BORE B_2S_3

I.2.1. Préparation des verres

M. Kbala (11) a préparé les verres à base de sulfures à partir d'un mélange de bore, de soufre, de Li_2S et de LiI dans des creusets de carbone vitreux, eux-mêmes placés dans des tubes de silice. Après fusion, une trempe dans de l'azote liquide est effectuée. Cette méthode de préparation s'est révélée peu efficace : les creusets de carbone réduisent considérablement l'effet de la trempe. De plus, il a été montré par la suite qu'au contact du tube de silice, l'azote liquide se vaporise instantanément en isolant le tube du liquide.

M. Ménétrier et H. Wada (12) ont préparé les verres en introduisant directement les produits de départ dans des tubes de silice (sans creusets de carbone vitreux). Ils ont ainsi obtenu des matériaux amorphes, opaques et homogènes. Les résultats des dosages révèlent cependant que ce type de préparation a l'inconvénient de faire apparaître de la silice dans ces matériaux.

Or, les études structurales par les méthodes spectroscopiques utilisées dans la suite de ce travail exigent de disposer d'échantillons massifs, homogènes, transparents et exempts d'impuretés.

Nous avons donc été amenés à mettre au point une méthode de préparation permettant l'obtention de tels matériaux.

La plupart des réactifs ou produits utilisés étant fortement hygroscopiques, toutes les manipulations ont été effectuées à l'intérieur d'une boîte à gants à atmosphère contrôlée ayant un taux de vapeur d'eau ne dépassant pas 5 ppm en volume. Elle est munie d'un four à chauffage haute fréquence ou par effet Joule, ouvrant directement sur une paroi latérale.

Les matériaux vitreux ont été obtenus par coulage des produits fondus dans la boîte à gants entre deux plaques d'acier inoxydable, de façon à réaliser une trempe la plus rapide possible. Cette méthode a l'avantage de mettre le matériau directement en forme : plaque de 1 mm d'épaisseur environ sur plusieurs centimètres carrés.

En raison de la volatilité du soufre, il n'a pas été possible de partir du bore et du soufre puisque la fusion n'est pas réalisée dans un volume clos. B_2S_3 a donc été utilisé comme produit de départ.

I.2.1.1. Obtention de B_2S_3 pur

Les produits commercialisés sous le nom de B_2S_3 (Alfa Ventron ou Stream Chemicals) sont en fait des mélanges de B_2S_3 amorphe et de BS_2H cristallisé dont les raies caractéristiques sont identifiables sur les spectres de diffraction x.

Pour obtenir B_2S_3 pur, le produit commercial est chauffé sous courant d'argon dans un four classique ouvrant directement sur la boîte à gants : à $100^\circ C$ pendant 8 h et à $150^\circ C$ pendant 15 h. On enregistre une perte de poids d'environ 10 %. On chauffe ensuite à $250^\circ C$ (la température de fusion de B_2S_3 est de $310^\circ C$) jusqu'à obtention d'une masse constante, c'est-à-dire pendant environ 5 h. La perte de poids est alors de 2 à 3 %.

BS_2H est ainsi décomposé en B_2S_3 et H_2S . Les pertes de poids lors du chauffage indiquent donc que le produit commercial contient dans le meilleur des cas 12 à 13 % de H_2S sous forme de BS_2H .

Certains lots de " B_2S_3 " commercial contiennent une quantité très importante de BS_2H ; la perte de masse lors du traitement thermique peut atteindre 60 à 70 % du poids de départ. En raison du mécanisme probablement fort complexe de la décomposition de BS_2H (dû notamment à la compétition avec la sublimation de ce composé) (13), l'obtention de B_2S_3 à partir de tels lots s'est avérée extrêmement délicate et souvent même impossible.

Malheureusement, le taux en BS_2H de B_2S_3 de différentes origines commerciales est fréquemment très élevé (contrairement aux analyses fournies), ce qui fait de B_2S_3 un matériau de départ fort précieux et disponible en quantités limitées.

B_2S_3 ainsi obtenu est broyé, mis dans un creuset de carbone vitreux dans le four HF. Il est fondu à environ $600^\circ C$. La volatilité de B_2S_3 à cette température impose une durée de fusion limitée à quelques minutes (5 à 6 mn de chauffage au total dont 2 mn

de fusion) et un coulage rapide entre les deux plaques d'acier inoxydable. Le verre ainsi obtenu est homogène, transparent, de couleur jaune et présente une aptitude remarquable à former des fibres très flexibles.

Des analyses radiocristallographiques et chimiques montrent que le produit obtenu est amorphe et qu'il a la composition souhaitée.

I.2.1.2. Verres du système binaire B_2S_3 - Li_2S

Pour cette série, nous avons utilisé un mélange de B_2S_3 (obtenu précédemment) et de Li_2S (Cerac). Une fois broyé, le produit est mis dans un creuset de carbone vitreux dans le four HF. Suivant la composition, la température de fusion est comprise entre 600°C et 800°C. Nous avons obtenu des échantillons vitreux, homogènes et transparents uniquement pour les compositions comprises entre (B_2S_3 , 1 Li_2S) et (B_2S_3 , 3 Li_2S).

La couleur de ces verres varie du jaune (pour les faibles taux de Li_2S) à l'orange (pour les forts taux de Li_2S).

L'obtention du verre de composition limite (B_2S_3 , 1 Li_2S) est très délicate, car elle nécessite une vitesse de trempe difficile à atteindre avec les moyens manuels dont nous disposons. Lorsque la trempe n'est pas assez rapide, l'échantillon est opaque surtout en son centre, probablement en raison d'une séparation de phase car il est dans certains cas amorphe aux rayons X.

Dans ce cas également, des analyses chimiques et radiocristallographiques permettent de s'assurer de la qualité des produits.

I.2.1.3. Verres du système ternaire B_2S_3 - Li_2S - LiI

Ces verres sont obtenus en partant d'un mélange de B_2S_3 , de Li_2S et de LiI (Cerac) de la même façon que les verres binaires. Ils sont homogènes et transparents de couleur orange.

En prenant pour critère l'absence de raies détectables sur les spectres de diffraction x et la transparence de l'échantillon, le domaine vitreux obtenu dans le système B_2S_3 - Li_2S - LiI dans les conditions de trempe mentionnées plus haut, est représenté sur la figure I.1.

Une autre méthode a été utilisée pour la préparation des verres. Identique à celle utilisée par M. Kbala (11), elle consiste à se servir du mélange de bore, de soufre, de Li_2S et éventuellement de LiI . Les produits broyés sont introduits dans des creusets en carbone vitreux, placés dans des tubes de silice ; ceux-ci sont ensuite scellés sous vide. Les échantillons sont chauffés à $500^\circ C$ durant 15 h et à $800^\circ C$ (température à laquelle tous les verres sont fondus) durant 3 h. Une trempe à l'eau est alors effectuée.

Par cette méthode de préparation les verres obtenus sont homogènes, transparents et identiques (à la vitesse de trempe près) à ceux préparés dans le four HF à partir de B_2S_3 . Comme nous l'avons signalé précédemment, cette méthode ne permet pas d'atteindre des vitesses de trempe très importantes, de sorte que le domaine vitreux accessible est plus restreint : $1,5 \leq n \leq 3$ pour les verres B_2S_3 , nLi_2S .

Cette méthode, qui a l'intérêt de ne pas nécessiter la fastidieuse préparation préalable de B_2S_3 , a été utilisée chaque fois qu'une géométrie particulière des échantillons n'était pas nécessaire.

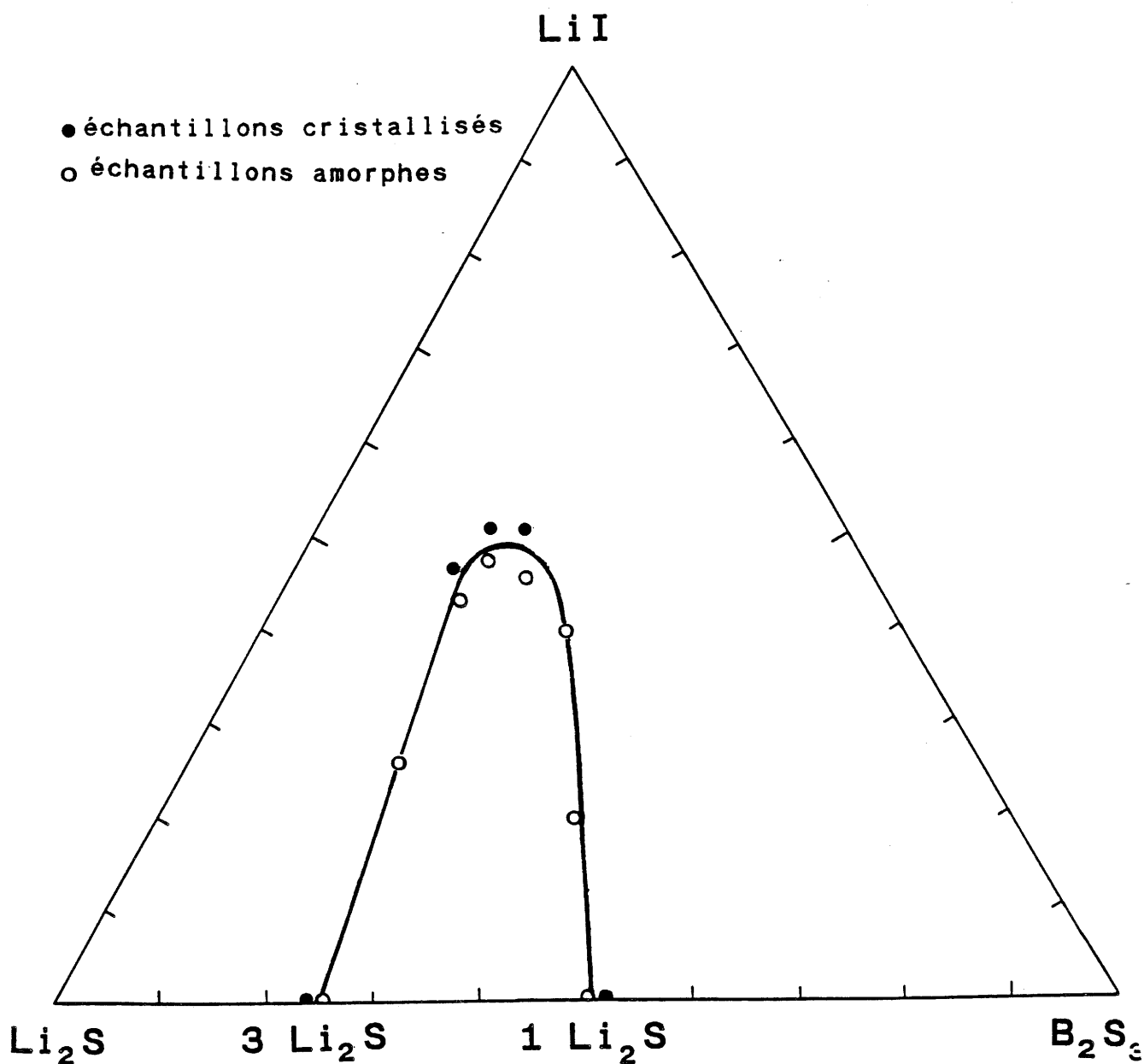


FIG. I.1 Domaine vitreux du système B_2S_3 - Li_2S - LiI obtenu dans les conditions indiquées dans le texte.

I.2.2. Analyses chimiques

Les dosages des verres obtenus par coulage dans la boîte à gants ont été effectués par le Service Central d'Analyses du CNRS (Lyon). Les résultats sont donnés dans le tableau I.1.

Il est à noter la présence systématique d'un faible pourcentage d'oxygène qui n'a jamais pu être évité ; il est sûrement présent dans B_2S_3 commercial, ce qui explique les quantités plus faibles détectées pour les systèmes binaires et les systèmes ternaires. En revanche, la quantité très faible d'hydrogène (0,2 %) confirme l'élimination de BS_2H dans B_2S_3 de départ.

<i>Compositions</i>	<i>Eléments dosés</i>	<i>% théorique (massique)</i>	<i>Résultats des dosages</i>
B₂S₃	B S O H	18,35 81,65 - -	18,60 76,30 5,10 0,20
B₂S₃, 1,5Li₂S	B S Li O H	11,58 77,27 11,15 - -	11,80 73,60 13,70 3,90 0
B₂S₃, 2Li₂S	B S Li O H	10,30 76,45 13,25 - -	10,75 72,50 13,70 3,50 0
B₂S₃, 3Li₂S	B S Li O H	8,46 75,25 16,29 - -	8,20 73,70 15,50 4,30 0
B₂S₃, 2Li₂S, 1LiI	B S Li I O H	6,29 46,67 10,10 36,94 - -	6,20 43,70 9,70 37,20 - 0
B₂S₃, 1,5Li₂S, 2LiI	B S Li I O H	4,76 31,75 7,64 55,85 - -	4,60 28,80 7,50 56,35 - 0

TABLEAU I.1 Résultats du dosage de quelques échantillons vitreux du système B₂S₃-Li₂S-LiI.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. ZARZYCKI
Les Verres et l'Etat Vitreux, Masson (1982)
2. V.M. GOLDSCHMIDT
I. Math. Naturwiss. KL., 7, n° 8 (1926) 156.
3. W.H. ZACHARIASEN
J. Am. Chem. Soc., 54 (1932) 3841.
4. A. SMEKAL
J. Soc. Glass Tech., 35 (1951) 411.
5. J.E. STANWORTH
J. Soc. Glass Tech., 30 (1946) 54 ; 32 (1948) 154 ;
36 (1952) 217.
6. K.H. SUN
J. Am. Cer. Soc., 30 (1947) 277.
7. H. RAWSON
IVème Congrès International du Verre, Paris, Imp. Chaix Paris
(1956).
8. D. TURNBULL et M. COHEN
J. Chem. Phys. 29 (1958) 1049.
9. P. FOURNIER et L. ACKERMAN
Sciences et Techniques, 77 (1981) 11.
10. F.W. PRESTON
The Definition of Glass. Glass Ind., 25 (1944) 88.

11. M. KBALA
Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences, Université de Bordeaux I
(1984).
12. M. MENETRIER
Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Bordeaux I (1984).
13. H.Y. CHEN
Thèse, Université de Kansas (1969).

Chapitre II

**ETUDE DE L'ENVIRONNEMENT
DU BORE PAR RMN**

Afin d'appréhender l'évolution structurale de nos verres en fonction de leur composition et d'approcher les mécanismes de conduction, nous avons étudié par Résonance Magnétique Nucléaire l'environnement du ^{11}B pour différentes compositions :

B_2S_3 pur, les verres du système binaire $\text{B}_2\text{S}_3 - \text{Li}_2\text{S}$ et les verres du système ternaire $\text{B}_2\text{S}_3 - \text{Li}_2\text{S} - \text{LiI}$.

Cette étude a été réalisée en collaboration avec G. Villeneuve et K.S. Suh.

II.1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les spectres de RMN de ^{11}B , dont le spin est égal à $3/2$, ont été obtenus à 64,2 MHz avec un spectromètre Bruker MSL 200 de haute puissance à transformée de Fourier, associé à un aimant "supraconducteur" stabilisé à 4,7 T. La séquence classique pour étudier les noyaux comportant un moment quadripolaire, $\pi/2-\tau-\pi/2$ écho, avec cyclage de phase a été utilisée. Cette séquence permet de minimiser les distorsions inhérentes à la procédure mettant en jeu une transformation de Fourier d'un signal de précession libre. Les paramètres suivants ont été utilisés :

- durée d'une impulsion à $90^\circ \sim 2 \mu\text{s}$
- délai entre les deux impulsions : 12 μs
- délai entre la deuxième impulsion et l'acquisition ajusté de manière à se trouver au sommet de l'écho
- largeur spectrale : 500 kHz
- nombre de points sur lesquels porte la transformée de Fourier : 1024
- nombre de séquences accumulées (afin d'améliorer le rapport signal/bruit) : 400
- intervalle entre deux points de la transformée de Fourier : 244 Hz
- intervalle entre deux séquences : 5s

Les échantillons sont préparés dans le four HF par trempe rapide (cf. chapitre I) ; ils sont broyés et introduits dans des tubes de silice, de 4 cm de longueur et de 1 cm de diamètre, qui sont ensuite scellés sous vide.

La variation thermique a été obtenue pour l'étude de B_2S_3 pur par un courant d'azote gazeux passant sur l'échantillon après avoir traversé une résistance chauffante. La température de l'échantillon est ainsi stabilisée à $\pm 0,5$ K pendant la durée de l'accumulation.

Les spectres ont été analysés par simulation sur micro-ordinateur IBM-PC en utilisant le programme VILQUAD mis au point au laboratoire par G. Villeneuve et B. Lestienne.

II.2. RESULTATS ET DISCUSSIONS

II.2.1. B_2S_3

Le spectre de résonance du ^{11}B dans B_2S_3 pur vitreux obtenu à température ambiante présente toutes les caractéristiques de la transition centrale $1/2 \rightarrow -1/2$ d'un noyau de spin $3/2$ soumis à une interaction quadripolaire au second ordre (Fig. II.1) (cf. Annexe I).

Aucune raie étroite symétrique n'apparaît, ce qui confirme la présence de bore uniquement en site triangulaire, dans un environnement d'atomes de soufre (résultats similaires à ceux obtenus pour B_2O_3 (1, 4)).

A partir des singularités du spectre, il est possible de calculer la valeur de la constante de couplage quadripolaire ν_Q due à l'interaction entre le moment quadripolaire du noyau ^{11}B (eQ) et le gradient de champ électrique $V_{zz} = eq$. A partir de $\Delta\nu$ qui représente le déplacement de fréquence (voir Annexe I) et de $I(I+1)$ (I = nombre quantique principal), on obtient la constante de couplage quadripolaire par la relation (2) :

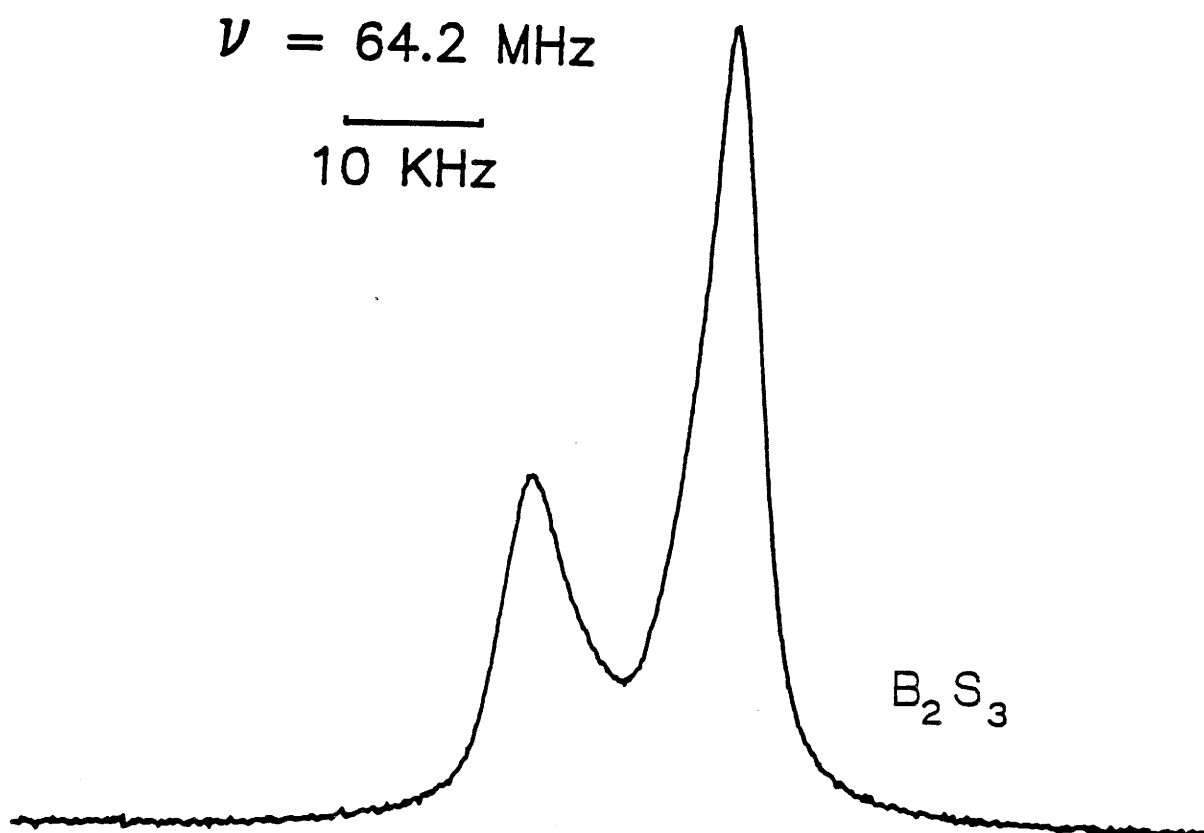


FIG. II.1 Spectre de RMN (^{11}B) de B_2S_3 vitreux.

$$\nu_Q = 144 \nu_{\Delta\nu} / 25I(I+1)-3/4$$

Dans ce cas $\nu_Q (= e^2qQ / h) = 3,35 \text{ MHz}$

Cette valeur est légèrement inférieure à celle obtenue pour B_2O_3 ($\nu_Q = 3,65 \text{ MHz}$). Cette variation peut être expliquée par la différence de covalence entre les réseaux oxygéné et soufré (3).

J. Hendrickson et S. Bishop (3) ont étudié l'évolution thermique des spectres de RMN du ^{11}B dans B_2S_3 vitreux. Ils ont observé deux phénomènes :

- ① pour les températures inférieures à $100^\circ C$, ils ont observé l'apparition d'un signal symétrique qu'ils attribuent à la création de bore en coordinence tétraédrique,
- ② pour les températures supérieures, ils ont observé un nouveau signal symétrique, plus étroit que le précédent, qu'ils attribuent à des phénomènes de réorientation atomique ("motional narrowing").

M. Rubinstein (4) a également étudié la variation thermique sur des échantillons de même provenance. Il observe les mêmes phénomènes tout en donnant une interprétation différente : apparition d'une phase fondue pour le premier pic ($< 100^\circ C$) et fragmentation progressive des entités structurales ($> 100^\circ C$).

M. Zahir et al. (5) ont également observé un signal attribué à du bore en coordinence tétraédrique pour B_2S_3 également préparé sans prétraitement à partir de B_2S_3 commercial (Ventron).

Ces résultats, a priori surprenants, nous ont conduits à reprendre l'étude de la variation thermique du spectre de résonance du ^{11}B dans B_2S_3 préparé au laboratoire. Aucune différence n'est apparue entre le spectre enregistré à $25^\circ C$ et celui obtenu à $130^\circ C$, ce qui implique que dans ce domaine de température, tous les atomes de bore restent en coordinence triangulaire.

Il est probable que la présence de bore en coordinence tétraédrique dans B_2S_3 utilisé dans les travaux mentionnés ci-dessus (3, 4, 5), vient du fait que B_2S_3 commercial contient une quantité significative de H_2S comme on l'a souligné au premier chapitre. La quatrième liaison sur le bore peut ainsi provenir de groupements -S-H.

Récemment P.J. Bray et al. (6) ont purifié B_2S_3 commercial (Alfa Ventron) de deux façons :

- Le premier échantillon a été chauffé progressivement pendant 5 h jusqu'à ce que le point de fusion soit atteint. Aucun signal de RMN du proton n'a alors été identifié. Ils ont également étudié la RMN de ^{11}B , aucune différence n'est apparue entre le spectre obtenu à 25°C et celui durant l'élévation en température jusqu'à 227°C (résultat similaire à nos travaux).
- Le second échantillon a été préparé par un dégazage incomplet et contient donc du H_2S . La RMN du proton vérifie la présence d'hydrogène dans B_2S_3 , de même la RMN du ^{11}B prouve l'existence de bore en coordinence tétraédrique. Ils n'ont cependant enregistré aucune variation des signaux lors de l'élévation en température.

II.2.2. Etudes des verres du système binaire : B_2S_3 - Li_2S

Nous avons étudié l'influence de l'addition de sulfure de lithium Li_2S à B_2S_3 sur l'environnement des atomes de bore, dans les verres de compositions B_2S_3 , nLi_2S ($n = 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5$ et 3) représentatifs du domaine vitreux accessible.

Les spectres obtenus sont représentés à la figure II.2. Deux types de signaux sont superposés. Le premier, asymétrique, est caractéristique du bore en coordinence triangulaire (BIII). Le deuxième, symétrique, centré sensiblement au centre de gravité de la raie correspondant au BIII, est attribué à la présence du bore en coordinence tétraédrique (BIV), les quatre atomes de soufre étant donc de même nature (pontants ou non). Une détermination quantitative de

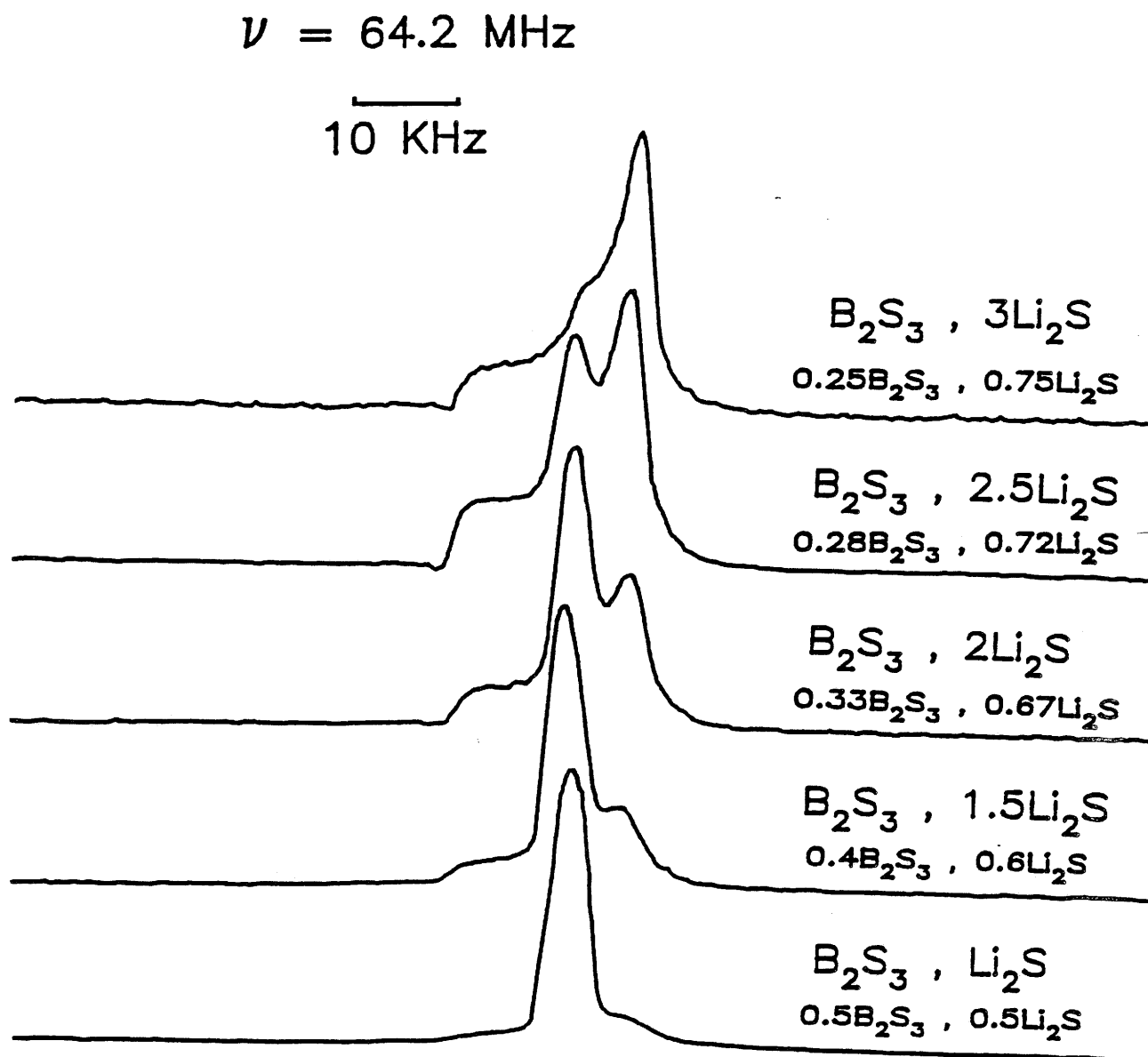


FIG. II.2 Spectre de RMN (^{11}B) des verres de composition $\text{B}_2\text{S}_3, n\text{Li}_2\text{S}$.

ces deux espèces BIII et BIV nécessite des précautions dans la mesure où seule la transition $+1/2 \rightarrow -1/2$ est visible pour le bore triangulaire alors que la raie symétrique observée pour le BIV résulte des trois transitions permises ($+3/2 \rightarrow 1/2$; $1/2 \rightarrow -1/2$ et $-1/2 \rightarrow -3/2$) (cf. Annexe I). Nous avons eu recours d'une part à la simulation des spectres en introduisant des rapports variables BIV par rapport à BIII, ce qui permet de déconvoluer les deux signaux, d'autre part à l'examen du rapport des aires des raies déconvoluées. Nous avons pris comme étalonnage un mélange de B_2O_3 (contenant exclusivement BIII) et BPO_4 (ne contenant que BIV) en proportions variables et connues.

L'évolution du taux de bore en coordinence tétraédrique N_4 en fonction du nombre n de Li_2S ajouté à B_2S_3 est représentée à la figure II.3. On observe une diminution régulière de N_4 lorsque n augmente, qui passe de 35 % (B_2S_3 , $1Li_2S$) à 5 % (B_2S_3 , $3Li_2S$).

P.J. Bray et al. (6) ont également étudié par RMN les verres binaires. Ces verres ont été préparés à partir d'un mélange de B_2S_3 commercial et de Li_2S . Par chauffage du mélange (à des températures croissantes pendant 5 h jusqu'à ce que le point de fusion soit atteint), ils ont obtenu des verres par trempe rapide dans un domaine de composition (B_2S_3 , nLi_2S) ($0,4 \leq n \leq 1$) différent du nôtre. Cela est probablement dû au fait que lors du chauffage, ils ont perdu une quantité importante de H_2S . De plus, les verres sont fondus durant une heure en tube de silice non clos, ce qui occasionne très certainement une volatilisation importante de B_2S_3 . En conséquence, les verres préparés par ces auteurs sont certainement beaucoup plus riches en Li_2S qu'ils ne l'indiquent, et contiennent très certainement une quantité appréciable d'oxydes.

D'autre part, les taux de BIV qu'ils indiquent sont significativement plus élevés que ceux que nous avons trouvés. Il est possible que, en présence de Li_2S , le traitement thermique qu'ils ont effectué ne soit pas aussi efficace que pour B_2S_3 pur (aucun résultat de dosage ou de RMN du proton n'est indiqué pour les verres binaires).

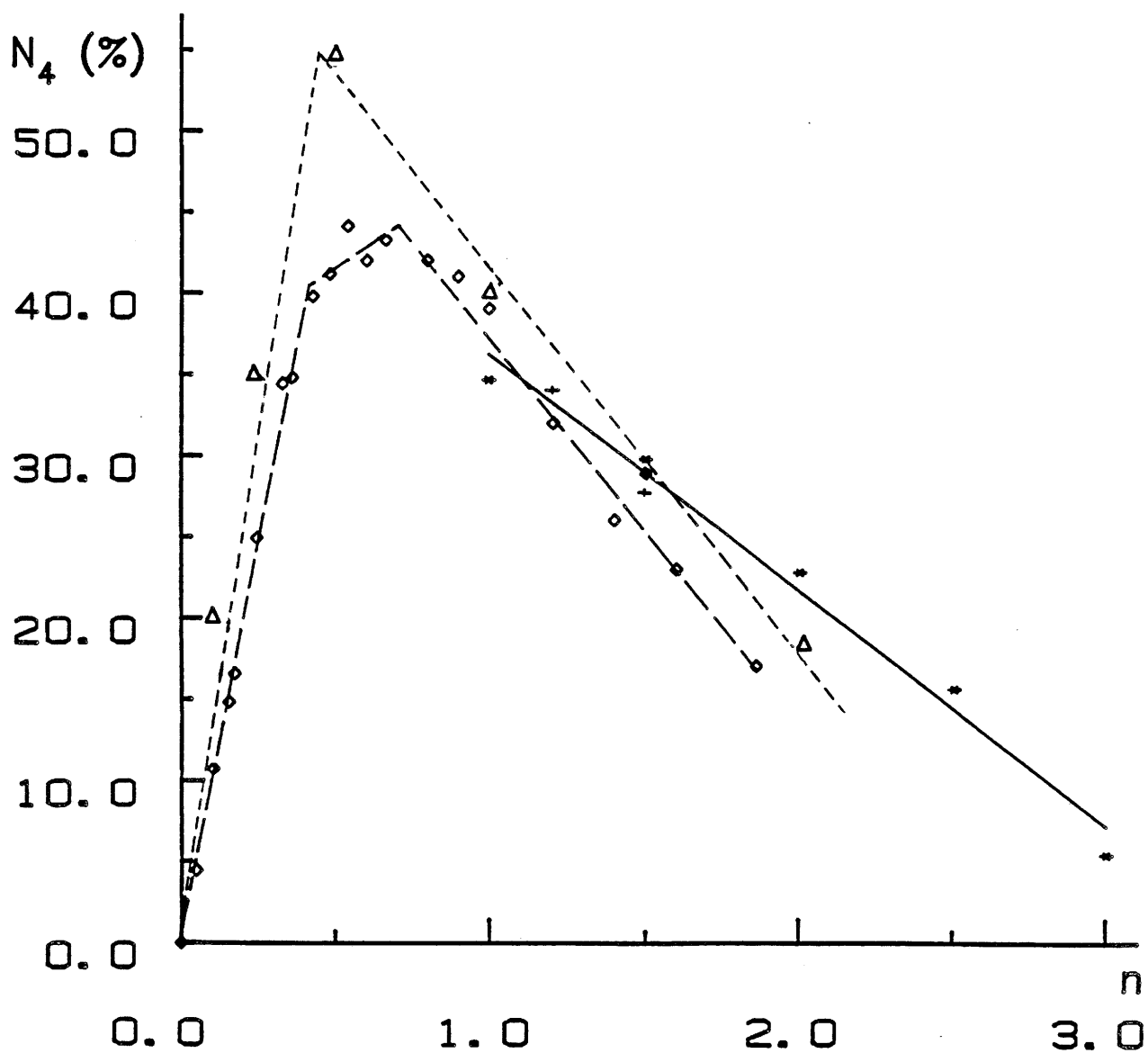


FIG. II.3

Evolution du pourcentage d'atomes de bore en coordinnence 4 ($N_4 = BIV / (BIII + BIV)$) en fonction de n pour les échantillons vitreux suivants :

- (B₂S₃, nLi₂S)
- + (B₂S₃, nLi₂S, LiI)
- + (B₂S₃, nLi₂S, 2LiI)
- △-- (B₂S₃, nTiI₂S) (Réf. 6)
- ◇-- (B₂O₃, nLi₂O) (Réf. 7)

BIV : atome de bore en coordinnence 4

BIII : atome de bore en coordinnence 3.

D'autres auteurs (7) ont étudié la RMN du ^{11}B des verres du système $\text{B}_2\text{S}_3 - \text{Tl}_2\text{S}$. Ces verres ont été préparés à partir d'un mélange de bore et de soufre dans des tubes de silice scellés sous vide et chauffés à des températures allant de 650°C à 950°C suivant la composition. Ils observent une diminution du taux de BIV en fonction de n dans le domaine vitreux ($\text{B}_2\text{S}_3, n\text{Tl}_2\text{S}$) ($0,45 \leq n \leq 1,33$).

Des résultats similaires ont également été obtenus avec des verres à base d'oxydes ($\text{B}_2\text{O}_3, n\text{Li}_2\text{O}$) (8, 9) (Figure II.3). On remarque que la variation du taux de BIV en fonction du taux de modificateur de réseau n'est pas la même pour ces trois verres.

On obtient des taux similaires de BIV uniquement pour $n = 1$. Ceci suggère des différences de structure entre les verres à base d'oxydes et sulfures et selon la nature de l'ion modificateur.

II.2.3. Etude des verres du système ternaire : $\text{B}_2\text{S}_3 - \text{Li}_2\text{S} - \text{LiI}$

Il était intéressant de voir si la présence de LiI avait une influence sur la proportion relative de bore en coordinence trois et quatre. Une série de verres ternaires $\text{B}_2\text{S}_3, n\text{Li}_2\text{S}, p\text{LiI}$ ($n = 1,5$; $p = 1$ et 2) a été étudiée dans ce but.

Les figures II.3 et II.4 montrent clairement qu'aucune modification de la coordinence du bore ne se produit lorsque l'iodure de lithium est ajouté à un verre binaire. P.J. Bray et al. (10) ont obtenu des résultats similaires sur des verres à base d'oxydes ($\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O} - \text{LiX}$) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$).

II.3. Conclusion

L'étude par RMN du ^{11}B pour B_2S_3 vitreux pur confirme la présence de bore uniquement en site triangulaire dans un domaine de température allant de 25°C à 130°C .

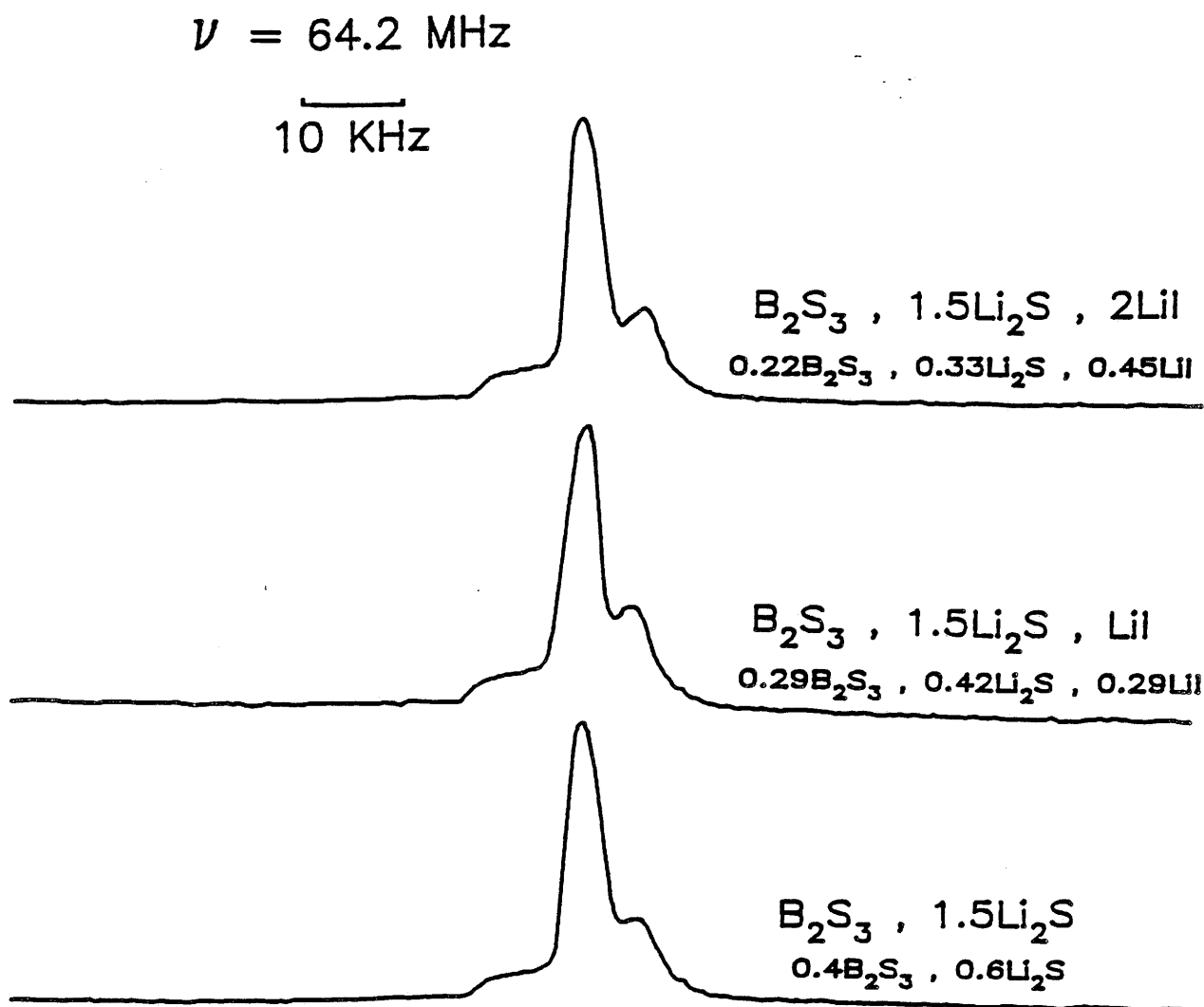


FIG. II.4 Spectres de RMN (^{11}B) des verres de composition B_2S_3 - $1.5\text{Li}_2\text{S}$ - $p\text{LiI}$ ($p = 0, 1$ et 2).

Pour les verres binaires (B_2S_3 , nLi_2S) ($1 \leq n \leq 3$), les atomes de bore en site tétraédrique représentent 35 % du nombre total d'atomes de bore lorsque $n = 1$, ils ne sont plus que 5 % pour $n = 3$. Il ne semble pas possible d'avoir des atomes de soufre non pontants sur des atomes de bore en coordinence IV, le signal pour ce dernier étant symétrique (un atome de soufre non pontant devrait donner un signal dissymétrique pour le bore). L'introduction du modificateur de réseau dans le domaine de composition accessible se traduit donc par une création d'atomes de soufre non pontant sur BIII au détriment des atomes de BIV, de façon analogue au cas des oxydes B_2O_3 - nLi_2O (6). La présence de LiI dans un verre ternaire ne modifie pas cette évolution.

Ces premiers résultats nous ont amenés à envisager une hypothèse structurale pour les matériaux vitreux présentés dans cette étude : B_2S_3 pur et (B_2S_3 , nLi_2S) ; elle est présentée au chapitre III.

BIBLIOGRAPHIE

1. H.M. KRIZ et P.J. BRAY
J. Non Cryst. Sol., 6 (1971) 27-36.
2. M.H. COHEN et F. REIFF
Sol. Stat. Phys., 5 (1957).
3. J.R. HENDRICKSON et S.G. BISHOP
Sol. Stat. Comm., 17 (1975) 301-304.
4. M. RUBINSTEIN
Phys. Rev. B, 14 (1976) 277-86.
5. M. ZAHIR, G. VILLENEUVE, R. OLAZCUAGA
Rev. Chim. Min., 22 (1985) 297-301.
6. D.E. HINTENLANG et P.J. BRAY
J. Non Cryst. Sol., 69 (1985) 243-248.
7. H. ECKERT, W.M. WARMUTH, W. HAMANN et B. KREBS
J. Non Cryst. Sol., 65 (1984) 53-62.
8. S.A. FELLER, W.J. DELL et P.J. BRAY
J. Non Cryst. Sol., 51 (1982) 21-30.
9. P.J. BRAY
J. Non Cryst. Sol., 95/96 (1987) 45-60.
10. A.E. GEISSBERGER, F. BUCHOLTZ et P.J. BRAY
J. Non Cryst. Sol., 49 (1982) 117-127.

Chapitre III

HYPOTHESES STRUCTURALES

Les études par RMN (1) effectuées sur B_2S_3 pur vitreux ont montré qu'il n'est formé que par des unités triangulaires BS_3 . Par ailleurs H. Chen (2) et H. Diercks (3) ont présenté à quelques années d'intervalle (1969 et 1977) deux structures cristallines différentes de B_2S_3 .

La première (cf. Fig. III.1), à caractère monodimensionnel présentée par Chen, est formée par une succession de cycles B_2S_2 à 4 chaînons liés entre eux, soit par un atome de soufre, soit par un triangle BS_3 .

La seconde (cf. Fig. III.2), à caractère bidimensionnel, est constituée d'une part par des cycles à 6 chaînons B_3S_3 similaires aux cycles Boroxol dont les enchaînements constituent la structure de B_2O_3 (4, 5, 6), et d'autre part par des cycles B_2S_2 à 4 chaînons liés aux précédents par des atomes de soufre.

Il n'est pas possible de justifier la différence entre ces deux structures, très peu de détails étant donnés par Diercks.

Pour proposer un modèle structural pour B_2S_3 vitreux, il nous a semblé raisonnable de nous baser sur ces travaux en tenant compte d'un fait expérimental très important : B_2S_3 fondu forme très facilement des fibres flexibles lors de sa mise en forme, comme nous l'avons souligné au premier chapitre ; c'est pourquoi nous nous sommes basés sur la structure de Chen pour interpréter nos résultats.

III.1. B_2S_3

Pour B_2S_3 pur vitreux, nous admettons l'existence des chaînes similaires à celles proposées par Chen (2) dans la structure cristalline. En l'absence d'une disposition ordonnée des chaînes les unes par rapport aux autres, nous supposons que les angles de liaison, les chaînons et les entités triangulaires sont identiques tout au long de la chaîne ; la distance B-S serait voisine de 1,73 Å, distance couramment rencontrée dans d'autres matériaux comportant le même

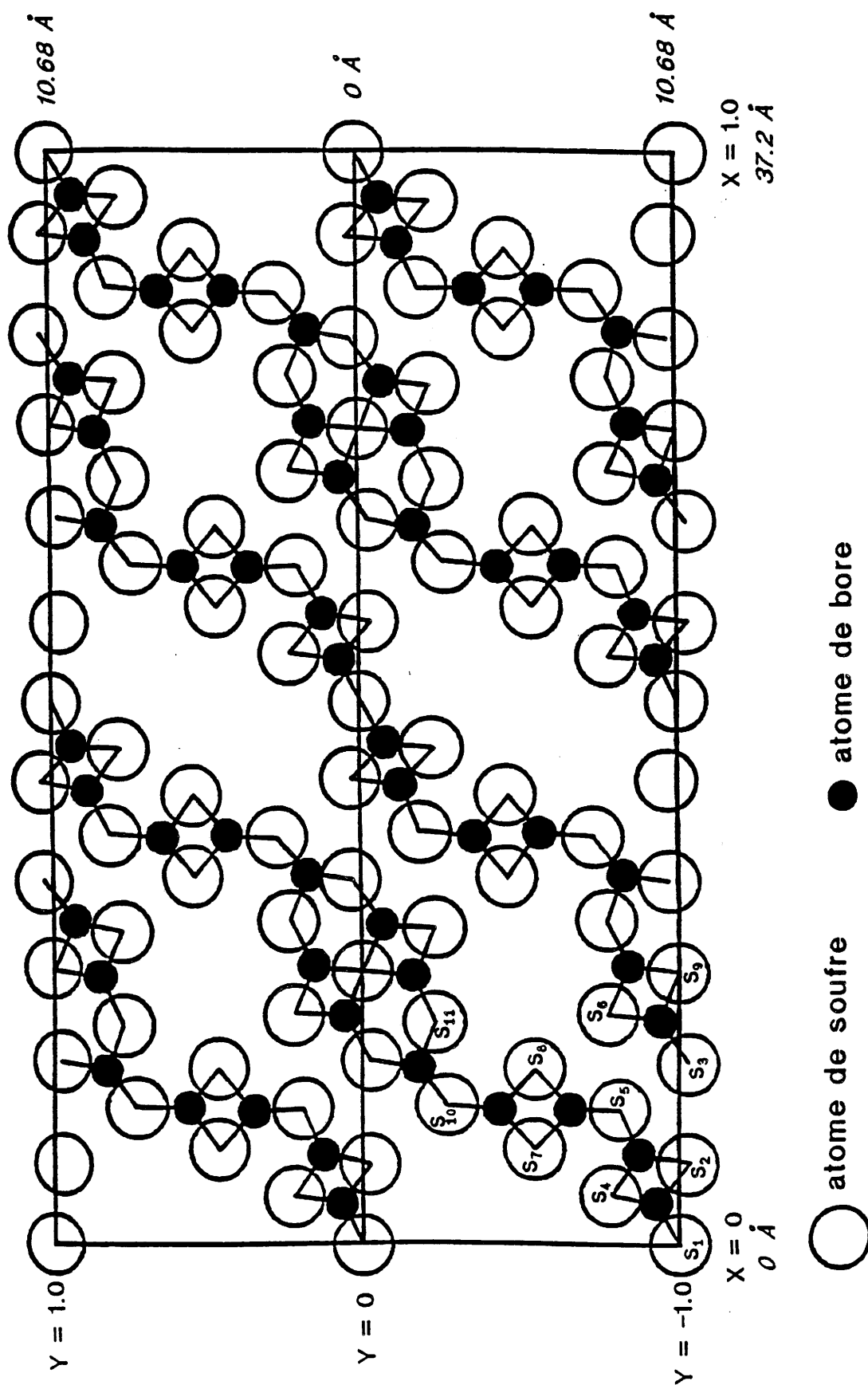


FIG. III.1 Projection sur le plan xOy de la structure cristalline de B₂S₃ proposée par H.Y. Chen (2).

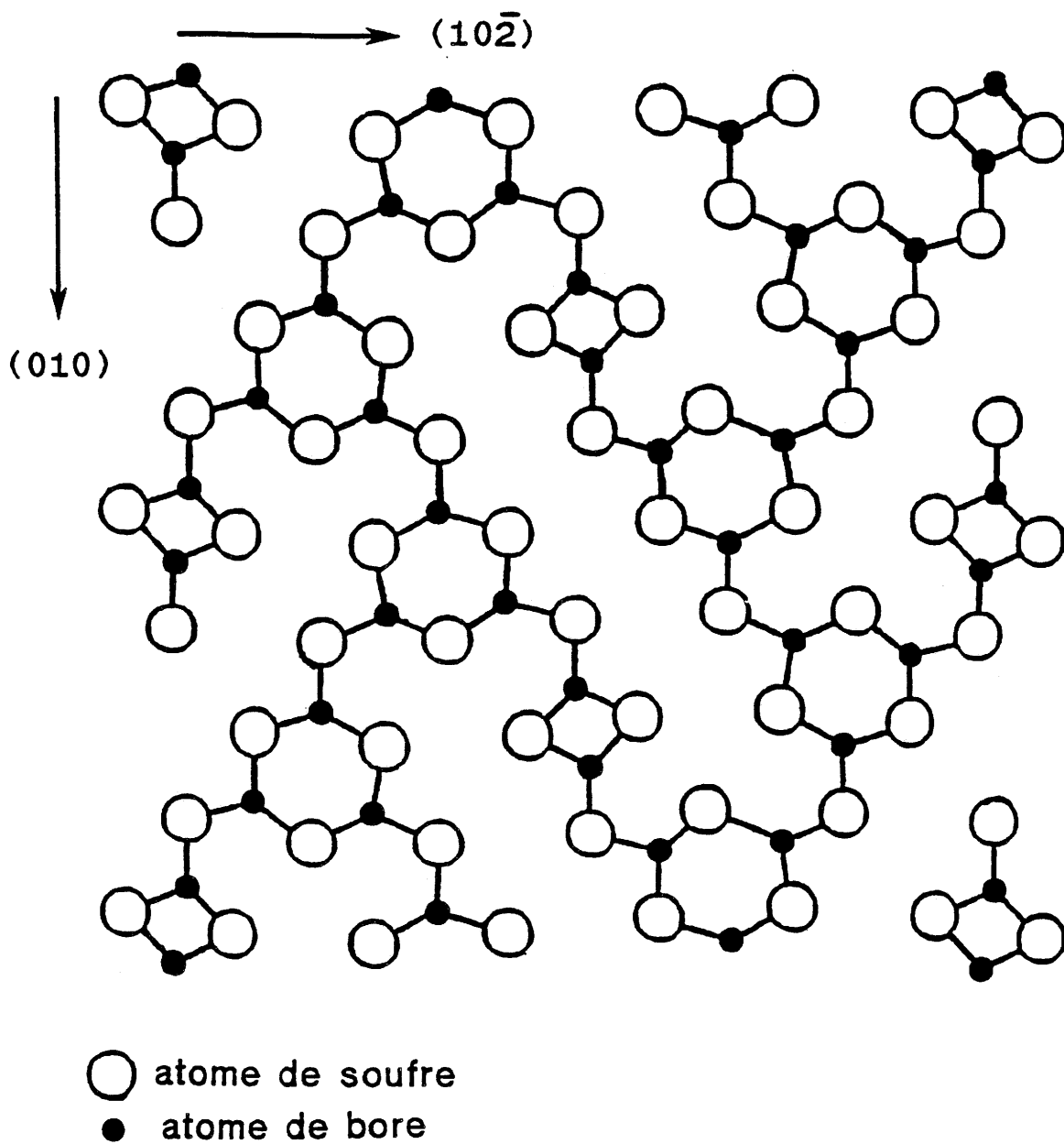


FIG. III.2 Projection de la structure cristalline de B_2S_3 proposée par H. Diercks et al. (3).

type d'atomes (7). La structure ainsi envisagée pour B_2S_3 vitreux est schématiquement représentée à la figure III.3. De façon analogue à la structure cristalline proposée par Chen, dans les zones où les chaînes sont dédoublées, les atomes de soufre S_9 et S_9' appartenant chacun à un cycle B_2S_2 , sont superposés et proches. Ils seraient donc en forte interaction.

III.2. VERRES DU SYSTEME BINAIRE B_2S_3 - Li_2S

Comme on l'a souligné dans le chapitre précédent, l'introduction du modificateur Li_2S provoque l'apparition d'atomes de bore en coordinence tétraédrique. Elle crée donc des atomes de soufre non pontants sur des atomes de bore en coordinence triangulaire (si l'on exclut toujours la possibilité d'avoir un atome de soufre non pontant sur un atome de bore en coordinence 4).

Pour $n = 1$ ($LiBS_2$), les résultats de RMN montrent que 35 % des atomes de bore sont en coordinence IV. Or, chaque atome de bore doit être soit en coordinence tétraédrique, soit lié à un atome de soufre non pontant. Une représentation possible est indiquée à la figure III.4. Pour respecter à la fois la coordinence des atomes de bore et la composition, deux types de groupements pourraient être présents : des chaînes de type métathioborate (a) originaires des portions non ramifiées de B_2S_3 (petits cycles B_2S_2) et des groupements incluant les atomes de bore en coordinence IV (b) originaires des portions ramifiées de B_2S_3 .

Pour $n = 2$ ($Li_4B_2S_5$), la présence d'atomes de bore en coordinence IV (c) (25 % de BIV) implique que, en plus des entités pyrothioborate ($B_2S_5^{4-}$) (d), des entités orthothioborate (BS_3^{3-}) (e) pourraient être présentes (cf. Fig. III.4).

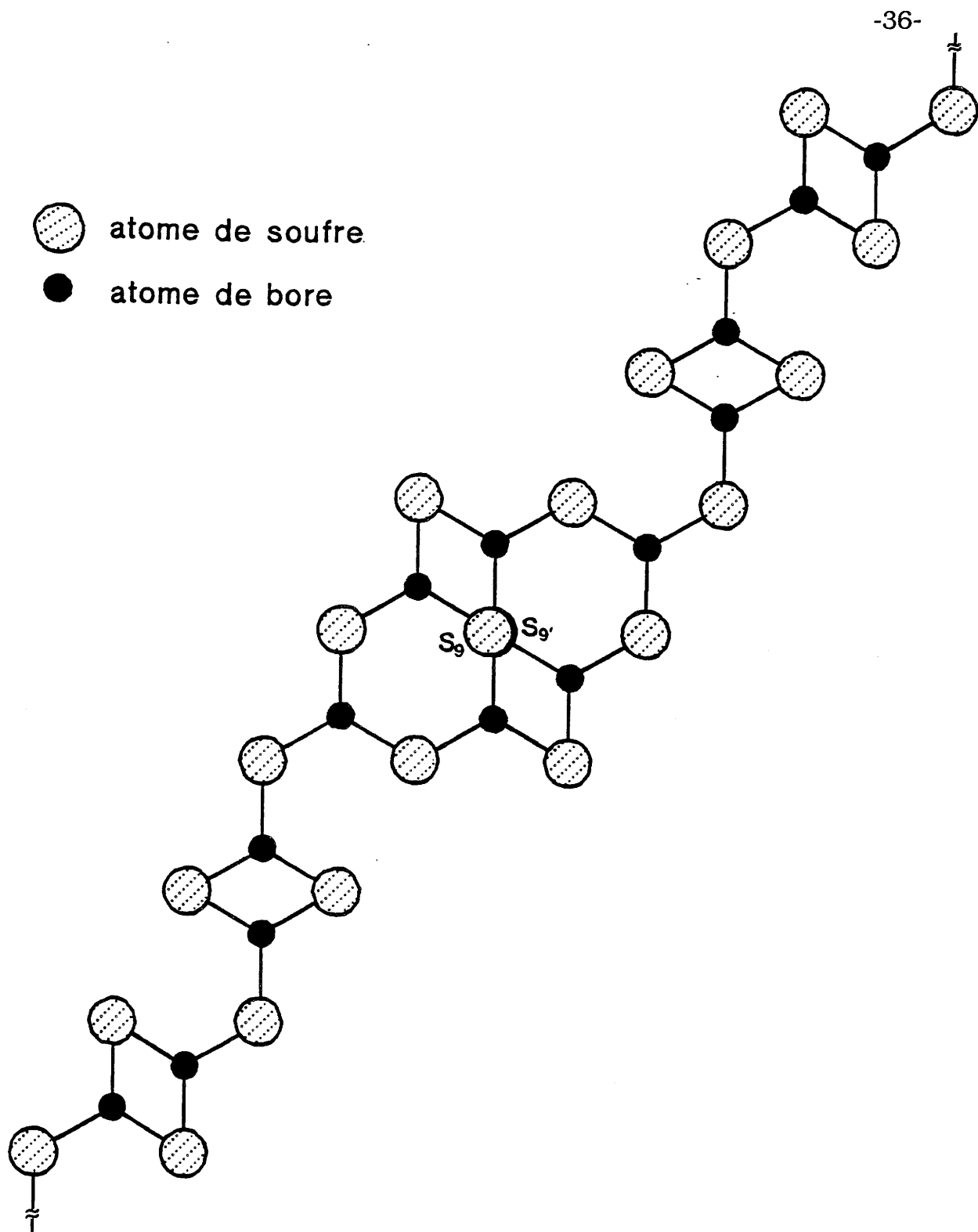


FIG. III.3 Représentation schématique d'une chaîne de la structure proposée pour B_2S_3 vitreux.

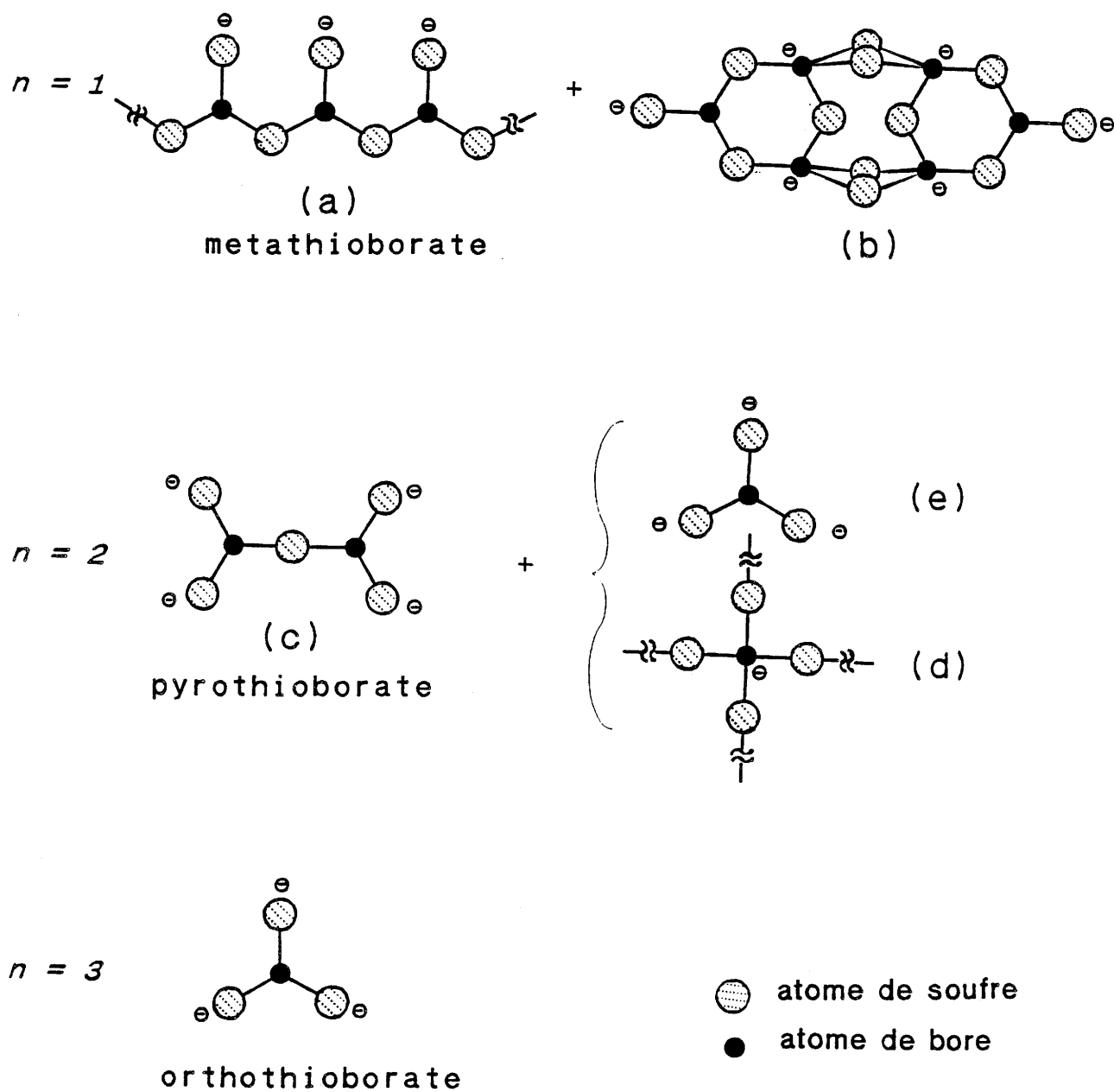


FIG. III.4

Représentation schématique des entités structurales proposées pour les verres de composition B_2S_3, nLi_2S ($n = 1, 2, 3$).

Pour $n = 3$ (Li_3BS_3), la très faible quantité de bore en coordinence IV trouvée par RMN (environ 5 %) indique que l'espèce très majoritaire est l'entité orthothioborate BS_3^{3-} . Ces entités sont similaires à celles trouvées dans les oxydes (B_2O_3 , $3\text{Li}_2\text{O}$) qui, pour cette composition, ont toujours conduit à un matériau cristallisé (cf. Fig. III.4).

III.3. VERRES DU SYSTEME TERNAIRE B_2S_3 - Li_2S - LiI

Comme nous avons montré par RMN, le taux de bore IV ne change pas quand on ajoute du LiI , cela a pour conséquence que le sel "dopant" ne modifie pas les entités structurales mentionnées ci-dessus ; bien que les ions I^- induisent nécessairement des interactions électrostatiques (répulsions en particulier avec les atomes de soufre non pontants ou les atomes de bore en coordinence tétraédrique).

BIBLIOGRAPHIE

1. K.S. SUH, A. HOJAJI, G. VILLENEUVE, M. MENETRIER,
A. LEVASSEUR
J. Non Cryst. Sol. (en cours de parution).
2. H.Y. CHEN
Thèse, Université de Kansas (1969).
3. H. DIERCKS et B. KREBS
Angewandte Chemie International Edition English, 16 (1977) 313.
4. R.L. MOZZI et B.E. WARREN
J. Appl. Crystallogr., 3 (1970) 251.
5. W.L. KONIJNENDIJK
Thèse Philips Res. Reports, Suppl., 1 (1975).
6. W.L. KONIJNENDIJK et M. STEVELS
J. Non Cryst. Sol., 18 (1975) 307.
7. F. CHOPIN et G. TURRELL
J. Mol. Struc., 3 (1969) 57-65.

Chapitre IV

**ETUDE STRUCTURALE
PAR SPECTROSCOPIE RAMAN**

L'étude des verres par spectroscopie Raman a été effectuée en collaboration avec Monsieur M. COUZI du Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline de l'Université Bordeaux I.

IV.1. DEFINITION DE L'EFFET RAMAN

Lorsqu'une molécule est irradiée par une onde monochromatique de fréquence ν_0 produite par un laser, le champ électrique associé met en vibration et en rotation les molécules, en entraînant une perturbation du nuage électronique local. Ces électrons oscillants, assimilés à des dipôles émetteurs, produisent une lumière diffusée de même fréquence que le rayonnement incident : c'est la diffusion Rayleigh. Si, cependant, il s'établit un couplage entre le tenseur des polarisabilités électriques et les modes de vibration de la molécule, l'énergie des photons diffusés peut augmenter (ou diminuer) par absorption (ou création) d'une quantité d'énergie vibrationnelle : c'est l'effet Raman ; les raies supplémentaires (stokes et antistokes) sont décalées par rapport à la raie de Rayleigh d'une quantité qui correspond aux énergies des différents modes vibrationnels caractéristiques de la molécule.

IV.2. PRINCIPE DE LA TECHNIQUE UTILISEE

La technique de la spectroscopie Raman consiste à envoyer perpendiculairement à l'une des faces de l'échantillon vitreux parfaitement transparent un rayonnement électromagnétique visible, monochromatique de fréquence ν_0 . Ce rayonnement est fourni par un laser continu à argon ionisé SPECTRA PHYSICS, modèle 171. Nous avons utilisé la raie d'émission à 5145 Å avec une puissance incidente de 50 à 300 mW environ. Le rayonnement diffusé perpendiculairement au rayon incident est recueilli et analysé au moyen d'un spectromètre Raman DILOR-Z 24 (triple monochromateur). La résolution est de 2 à 3 cm^{-1} selon les cas, et la détection est assurée par un photomultiplicateur Hamamtsu refroidi et couplé à un système de comptage de photons.

IV.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.3.1. B_2S_3

La figure IV.1. présente le spectre Raman de B_2S_3 vitreux à température ambiante. Il est composé d'un groupe de 3 pics à basse fréquence (400 cm^{-1} , 450 cm^{-1} et 510 cm^{-1}) et 3 pics à haute fréquence dont le plus intense se situe à 780 cm^{-1} .

F.L. Galeener et al. (1) ont obtenu des résultats similaires sur B_2S_3 vitreux. Les pics de haute fréquence observés sont cependant beaucoup moins intenses. Notons que ces échantillons sont préparés à partir de B_2S_3 commercial par dégazage et fusion dans des tubes de silice. Aucun dosage n'est par ailleurs mentionné.

F.L. Galeener (1) s'est basé sur la structure cristalline de B_2S_3 publiée par H. Diercks (2) pour interpréter le spectre Raman (Fig. IV.2a). Le pic intense à 445 cm^{-1} est attribué au mode d'élongation symétrique des atomes de soufre dans les cycles à six chaînons et les pics moins intenses (à 510 et à 325 cm^{-1}) à des modes similaires dans les cycles à 4 chaînons et aux atomes de soufre intermédiaires (Fig. IV.2b). Aucune interprétation n'est donnée pour les pics de haute fréquence (de 800 à 1000 cm^{-1}).

L'interprétation des spectres que nous avons obtenus a été basée sur le modèle structural que nous avons proposé (cf. chapitre III). Cette structure, comme on l'a souligné, comporte des cycles B_2S_2 de symétrie D_{2h} et, donc, les modes de vibration totalement symétriques dans le plan doivent a priori se traduire par une forte intensité Raman. De plus, la grande différence qui existe entre la masse de l'atome de bore et celle de l'atome de soufre doit se traduire par une forte différence de fréquence entre les modes impliquant les vibrations de chacune de ces deux espèces.

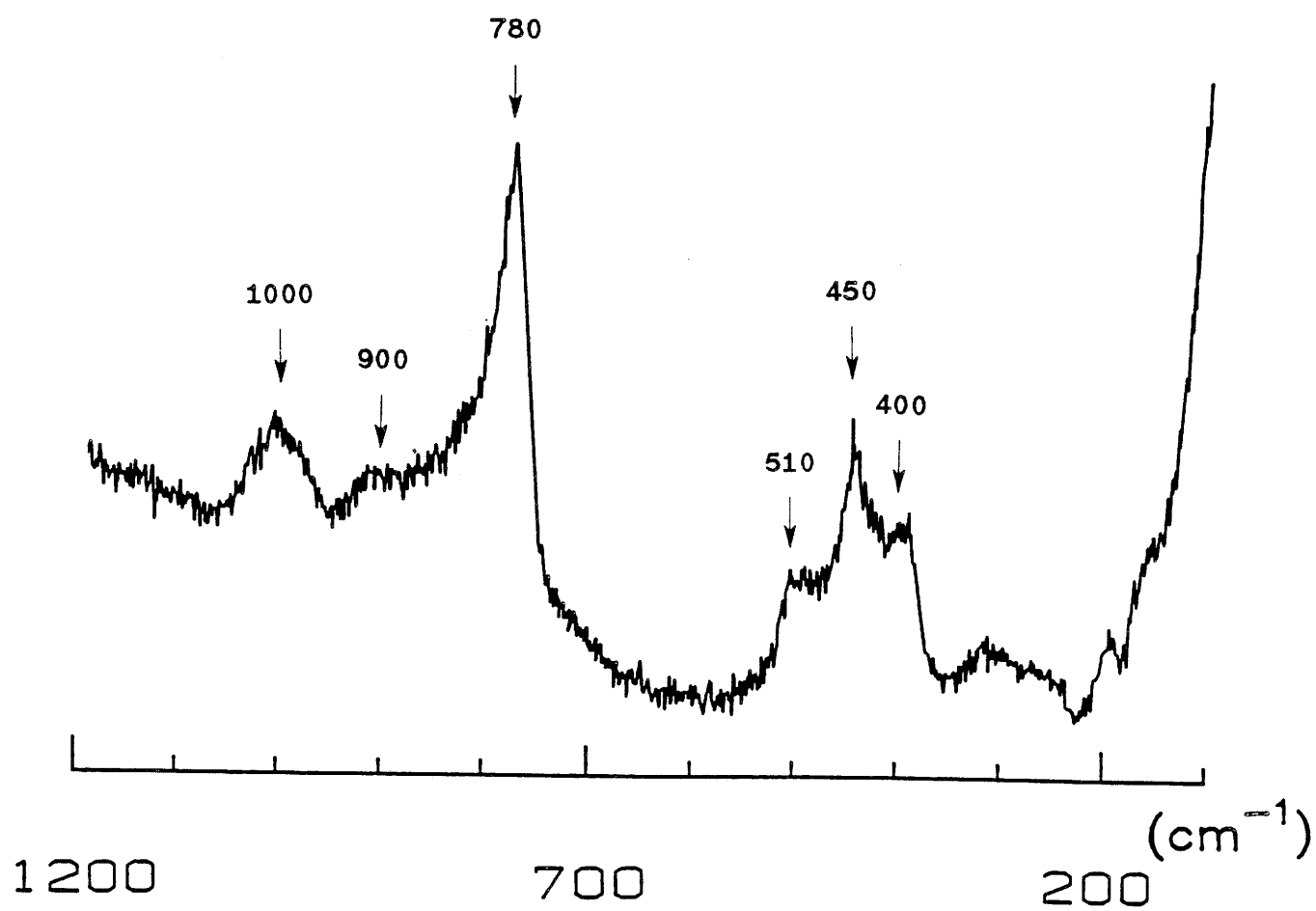


FIG. IV.1 Spectre Raman de B_2S_3 vitreux.

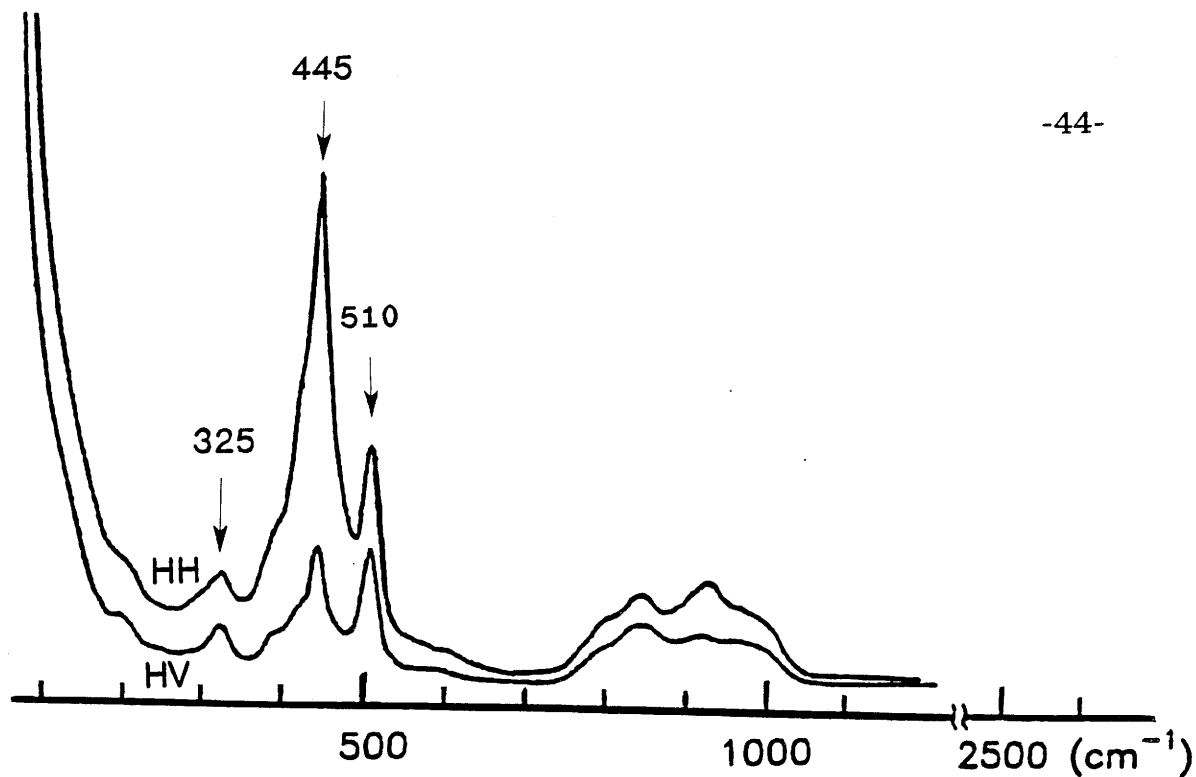


FIG. IV.2a Spectre Raman de B_2S_3 obtenu par F.L. Galeener (1).

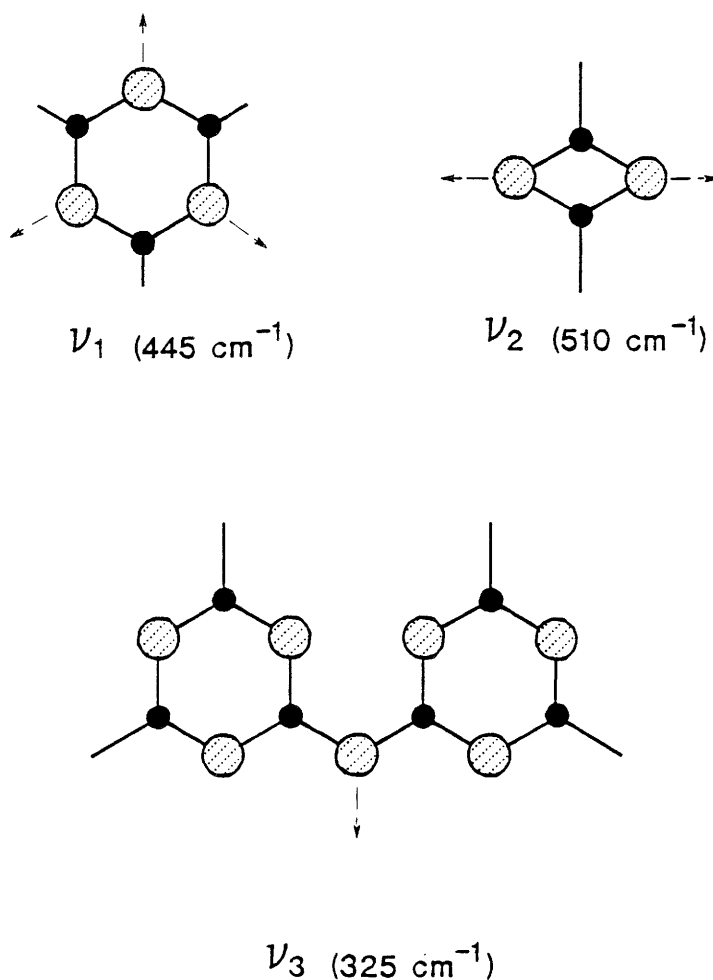


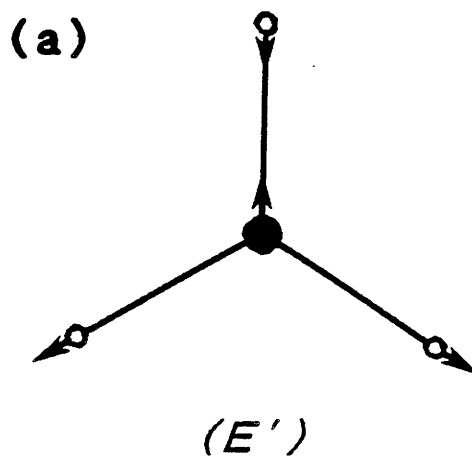
FIG. IV.2b Types de vibration proposés par F.L. Galeener pour B_2S_3 (1).

Si l'on considère maintenant les triangles BS_3 qui forment les cycles à 4 chaînons, ils possèdent une symétrie D_{3h} et on en attend donc 3 modes de vibration actifs en Raman : deux de symétrie E' et un de symétrie A'_1 (Fig. IV.3). On peut ainsi associer la vibration de haute fréquence mentionnée ci-dessus (vibration symétrique des atomes de bore dans les cycles à 4 chaînons) au mode d'élongation antisymétrique, de symétrie E' , des triangles BS_3 (Fig. IV.3 (a)). De même, la vibration de basse fréquence (vibration symétrique des atomes de soufre dans les cycles à 4 chaînons) peut être également considérée comme le mode d'élongation symétrique de symétrie A'_1 (Fig. IV.3 (b)) ou bien le mode de déformation de symétrie E' des triangles (Fig. IV.3(c)).

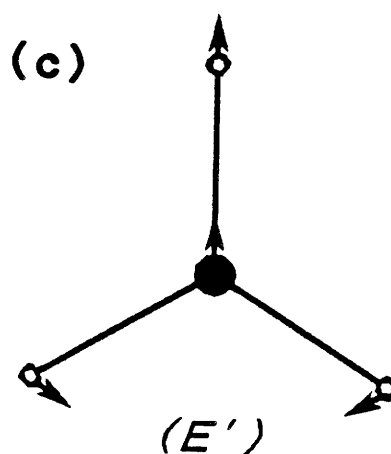
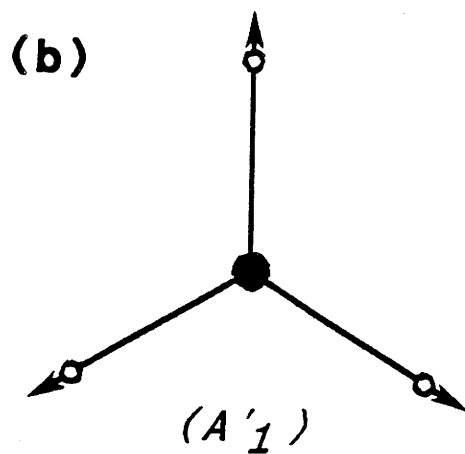
F. Chopin et al. (3) ont travaillé sur des métathioborates $\text{B}_3\text{S}_6^{3-}$ de symétrie (D_{3h}) ; ils attribuent le pic à 800 cm^{-1} à la "déformation trigonale" du cycle (vibration des atomes de bore). De même, A. Müller et al. (4) ont effectué des travaux sur des ions CS_3^{2-} de symétrie D_{3h} également (Fig. IV.4) ; ils attribuent les très faibles pics à 920 cm^{-1} (ν_3) et 314 cm^{-1} (ν_4) aux vibrations antisymétriques respectivement d'élongation et de déformation, de symétrie E' . Quant au pic très intense à 510 cm^{-1} (ν_1) de mode de symétrie A'_1 , il est attribué à la vibration d'élongation totalement symétrique.

De plus, la représentation schématique de B_2S_3 présentée à la figure IV.5 nous montre l'existence de trois entités triangulaires qui diffèrent par leur environnement. Le premier triangle, dont les 3 atomes de soufre sont liés à trois autres triangles, est désigné par T_1 . Les triangles du deuxième type (notés T_2) partagent entre eux une arête commune formant ainsi des cycles B_2S_2 dans lesquels les angles de liaison B-S-B sont nécessairement réduits à environ 60° . Enfin, le troisième type de triangle est désigné par T_3 ; il est situé dans la partie dédoublée de la chaîne et une de ses arêtes est commune à un autre triangle avec, en plus, une interaction via les deux atomes de soufre S_9 et $\text{S}_{9'}$.

De même, si l'on considère les différents types de cycles présents dans cette structure, on remarque qu'elle est constituée par deux types de cycle B_2S_2 . Le premier cycle, désigné par R_1 , est à la



(a) mode de vibration à haute fréquence



(b) et (c) modes de vibration à basse fréquence.

FIG. IV.3

Les trois modes de vibration actifs en Raman pour un triangle BS_3 (symétrie D_{3h})

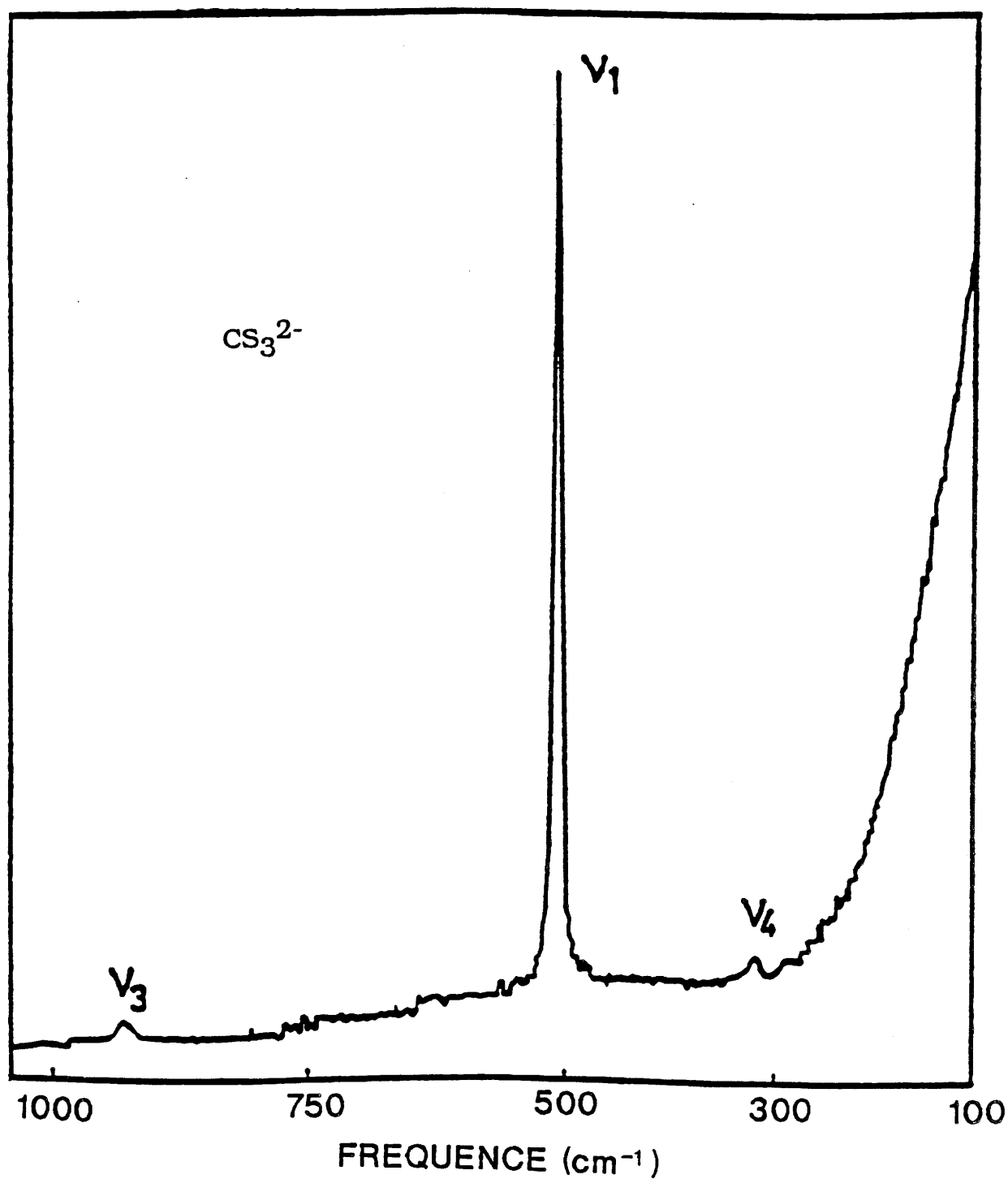


FIG. IV.4 Spectre Raman de CS_3^{2-} (solution aqueuse de $\text{Na}_2\text{CS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, stabilisé par NaOH) présenté par A. Müller (4) (symétrie D_{3h}).

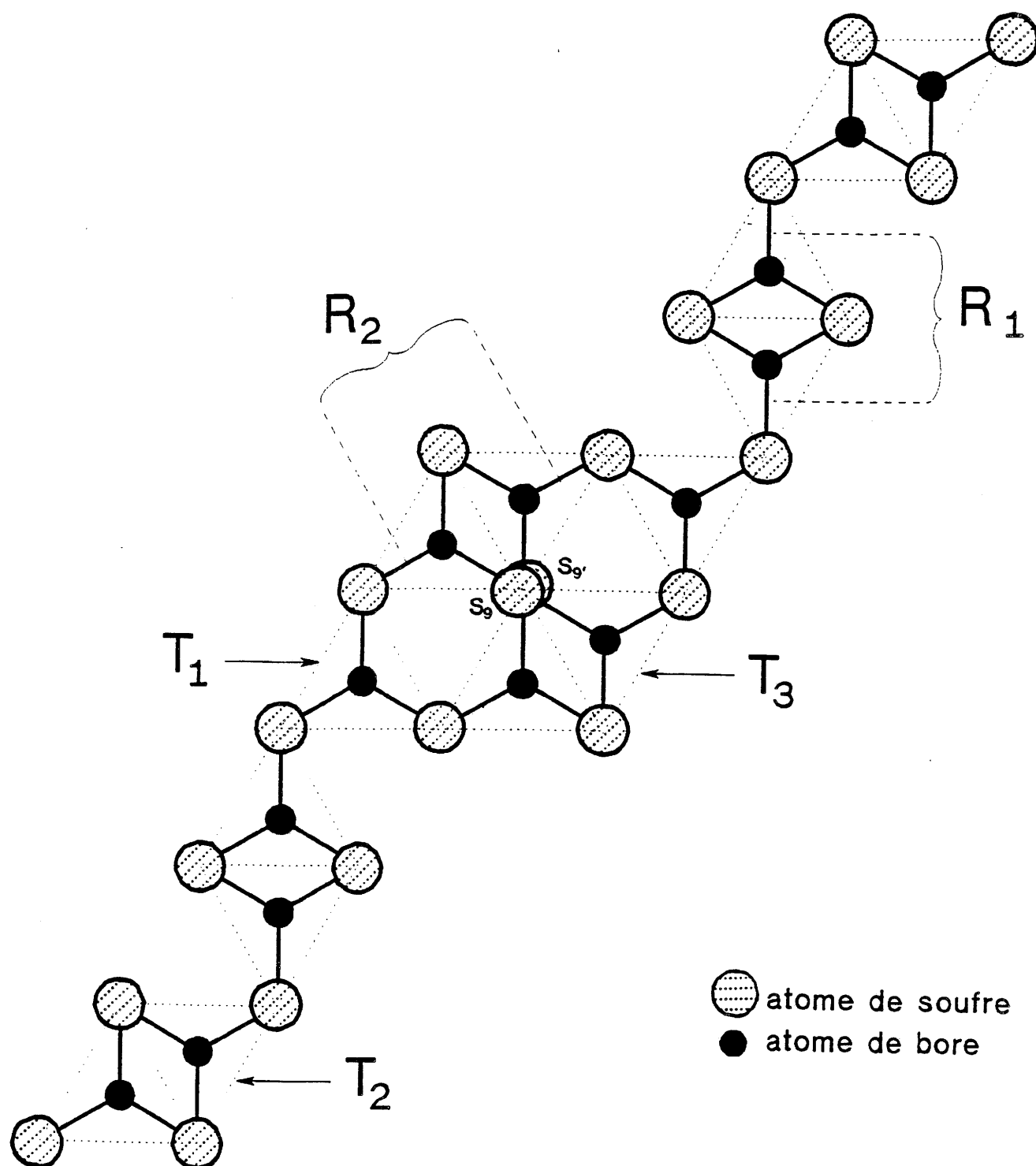


FIG. IV.5

Représentation schématique d'une chaîne de la structure proposée pour B_2S_3 vitreux, faisant apparaître les différentes sortes de triangles (T_1 , T_2 , T_3) et de cycles (R_1 , R_2).

jonction de deux triangles T_2 . Le second, R_2 , est formé par la jonction de deux triangles T_3 ; il se différencie du précédent (R_1) par l'interaction entre les atomes de soufre S_9 et S_9' .

Par conséquent, au vu des différentes géométries des triangles BS_3 et / ou des cycles B_2S_2 , il n'est pas surprenant que les modes de haute fréquence correspondant aux vibrations des atomes de bore dans les cycles (ou aux élongations antisymétriques des triangles BS_3) soient éclatés en trois composantes (780, 900 et 1000 cm^{-1}). De même, les modes de basse fréquence correspondant aux vibrations des atomes de soufre dans les cycles (ou aux déformations ou élongations symétriques des triangles BS_3) seraient éclatés en trois composantes principales, à 400, 450 et 510 cm^{-1} .

IV.3.2. Etude des Verres du système binaire : B_2S_3 - Li_2S

Les spectres Raman des verres binaires $B_2S_3 - nLi_2S$ ($1 \leq n \leq 3$) sont présentés à la figure IV.6. Ils sont dominés par deux pics, à 448 et 495 cm^{-1} . Le premier, présent dans B_2S_3 pur, augmente en intensité lorsque l'on ajoute Li_2S . Il devient prédominant pour $B_2S_3 - 3Li_2S$, limite du domaine vitreux. Par contre le second pic diminue en intensité quand on augmente le taux en Li_2S . Il faut également noter la disparition des pics de haute fréquence par rapport à B_2S_3 . Selon nos hypothèses structurales (Fig. III.4), la différence essentielle entre B_2S_3 et les verres binaires est la disparition des cycles B_2S_2 . Les cycles R_1 des portions non ramifiées auraient en effet disparu dès $n = 1$, ne laissant que des cycles associés à des atomes de bore IV, donc différents de ceux de B_2S_3 . De ce fait, en considérant les triangles BS_3 , les modes E' antisymétriques ne donnent plus lieu à des modes symétriques pour des cycles B_2S_2 , comme c'était le cas pour B_2S_3 . Or, les modes symétriques produisent en général des signaux Raman d'intensité plus importante que les modes antisymétriques ; c'est notamment le cas pour CS_3^{2-} (4) et BO_3^{3-} ($B_2O_3, 3Li_2O$) (15) dont les spectres Raman sont reportés à la figure IV.4 et IV.7 ; dans les deux cas, le mode d'élongation symétrique A'_1 est très prépondérant. Il est donc raisonnable de penser que les modes E' des triangles BS_3 ne

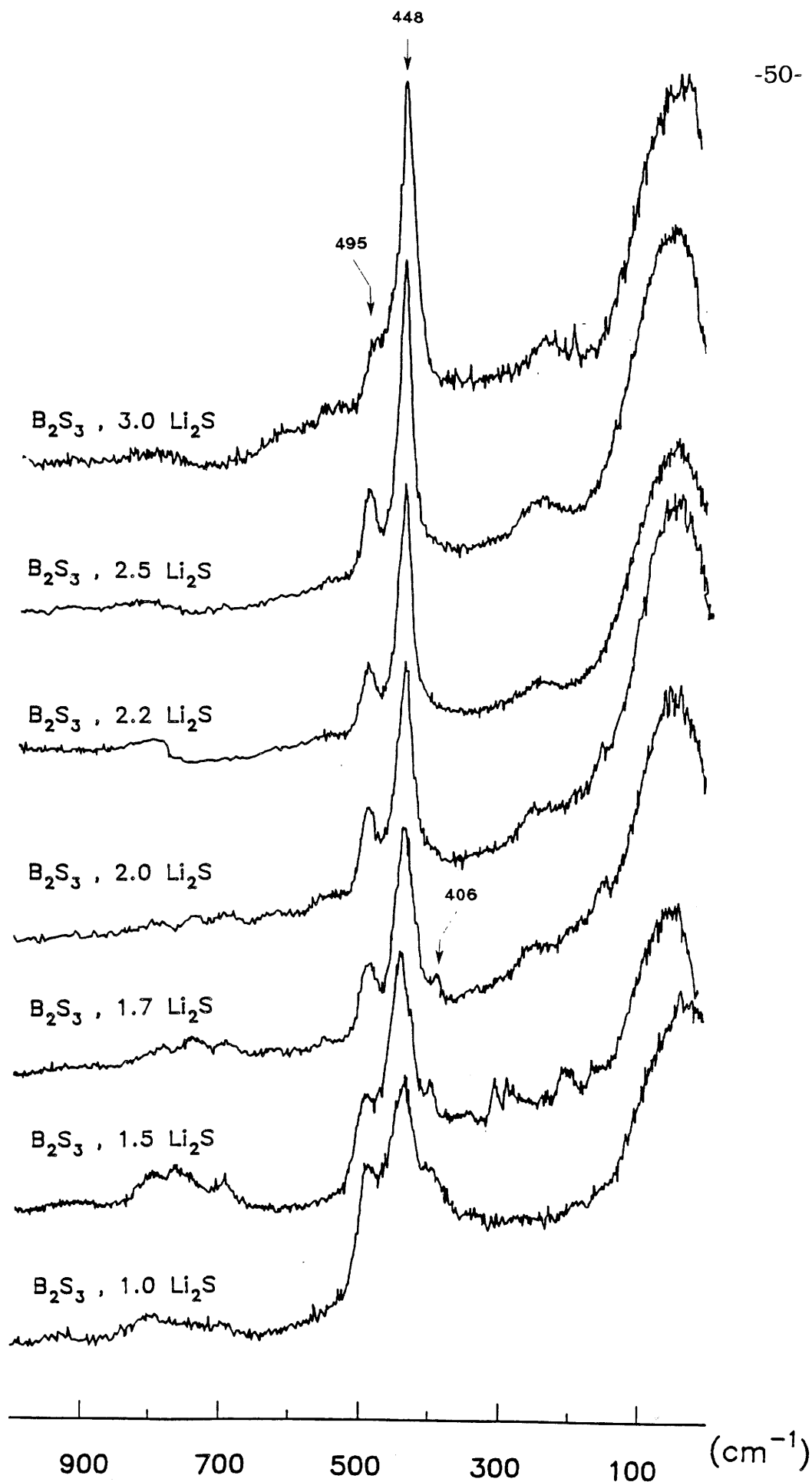


FIG. IV.6 Spectres Raman des verres de composition B_2S_3, nLi_2S ($1 \leq n \leq 3$).

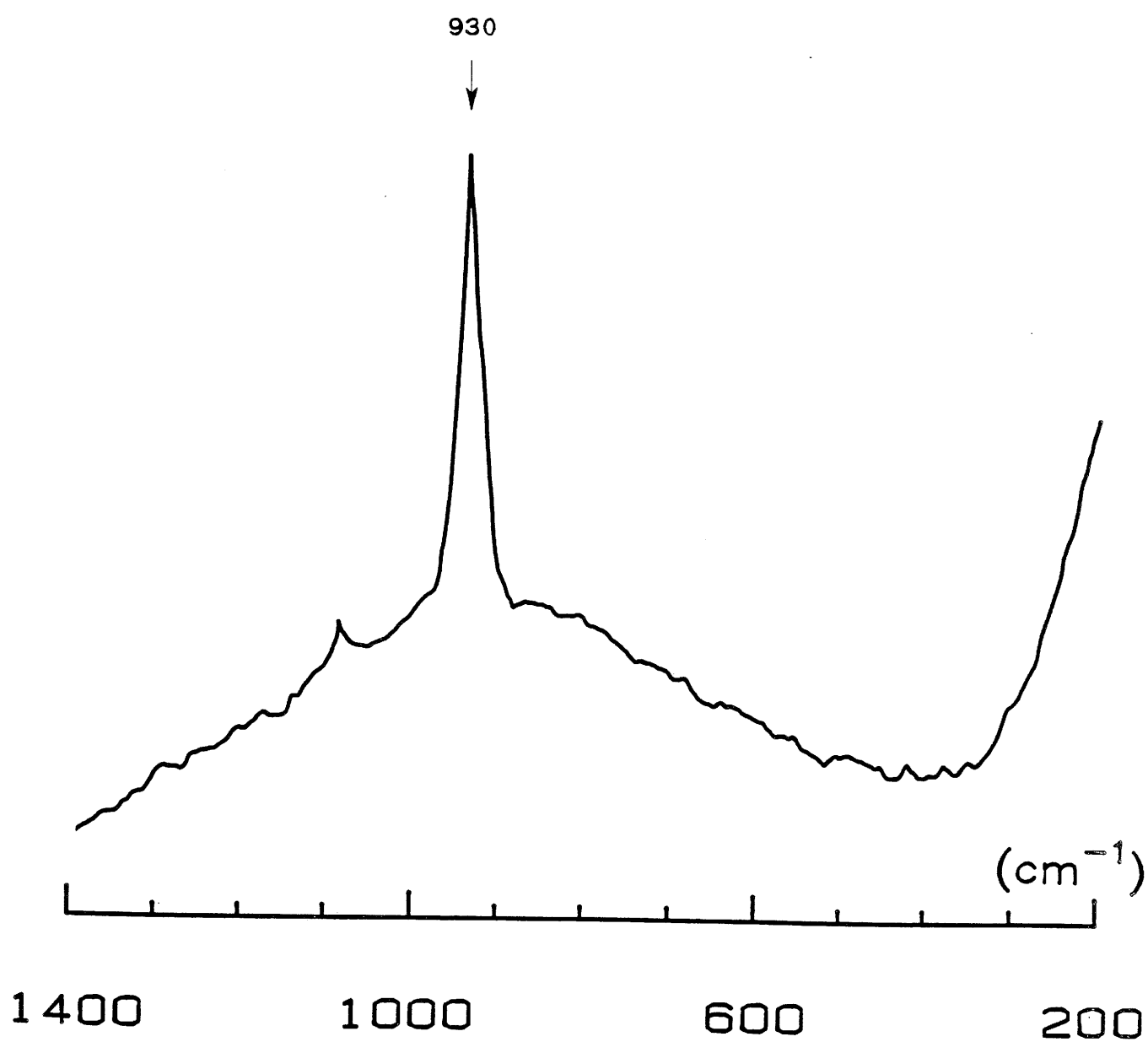


FIG. IV.7 Spectre Raman du borate $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Li}_2\text{O}$ cristallisé obtenu par M. Tatsumisogo et al. (15).

donnent pas lieu à des pics significatifs pour les verres binaires, ce qui explique en particulier l'absence des pics à haute fréquence.

De plus, on peut noter la présence, pour les compositions $n \leq 1,7$, d'un pic très faible à 406 cm^{-1} qui pourrait être associé aux vibrations des atomes de soufre dans les cycles contenant des atomes de bore IV susceptibles d'être présents pour ces compositions.

En intensité relative, les deux pics des spectres de la figure IV.6 présentent qualitativement la même variation que l'évolution de N_4 (5) en fonction du taux de Li_2S (Fig. IV.8). Le pic à 448 cm^{-1} a ainsi été attribué à des entités contenant des atomes de bore en coordinence triangulaire et le second (à 495 cm^{-1}) à celles contenant des atomes de bore en coordinence tétraédrique.

Sur le modèle structural présenté au chapitre précédent, on constate la présence des atomes de bore en site triangulaire avec 1, 2 et 3 atomes de soufre non pontants et celle d'atomes de bore en site tétraédrique ne possédant que des atomes de soufre pontants.

Pour $n = 3$, limite du domaine vitreux où seuls les groupements orthothioborate sont attendus, le pic à 448 cm^{-1} est attribué au mode d'élongation totalement symétrique A'_1 . Ce résultat est similaire aux travaux de A. Müller (4) en ce qui concerne les pics à 510 cm^{-1} dans CS_3^{2-} et 930 cm^{-1} dans BO_3^{3-} (15). Pour les compositions intermédiaires $1 \leq n < 3$, ce pic (448 cm^{-1}) correspond probablement aux entités triangulaires de type T_1 que l'on trouve dans B_2S_3 pur, mais comportant 1, 2 ou 3 atomes de soufre non pontants.

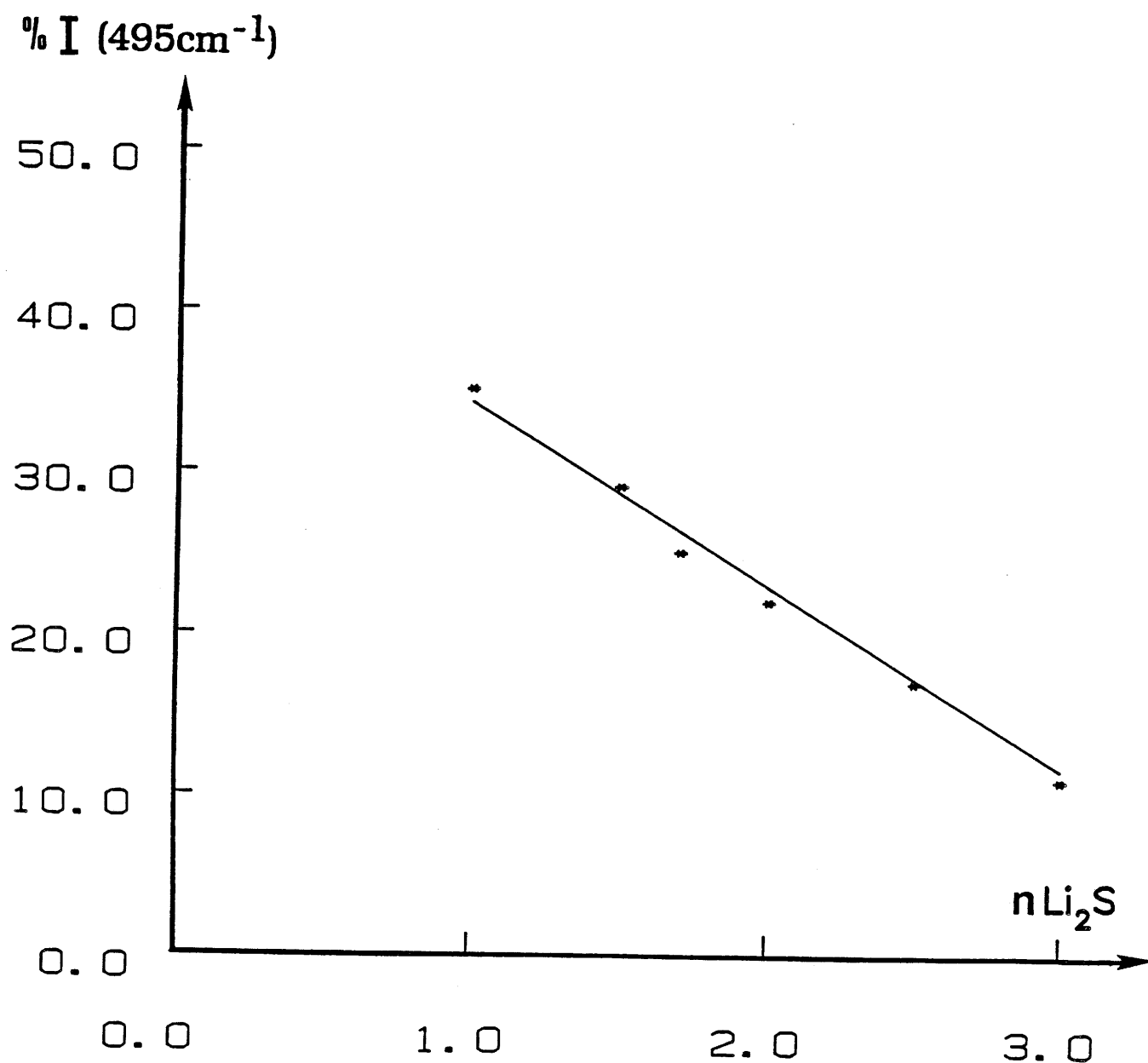


FIG. IV.8

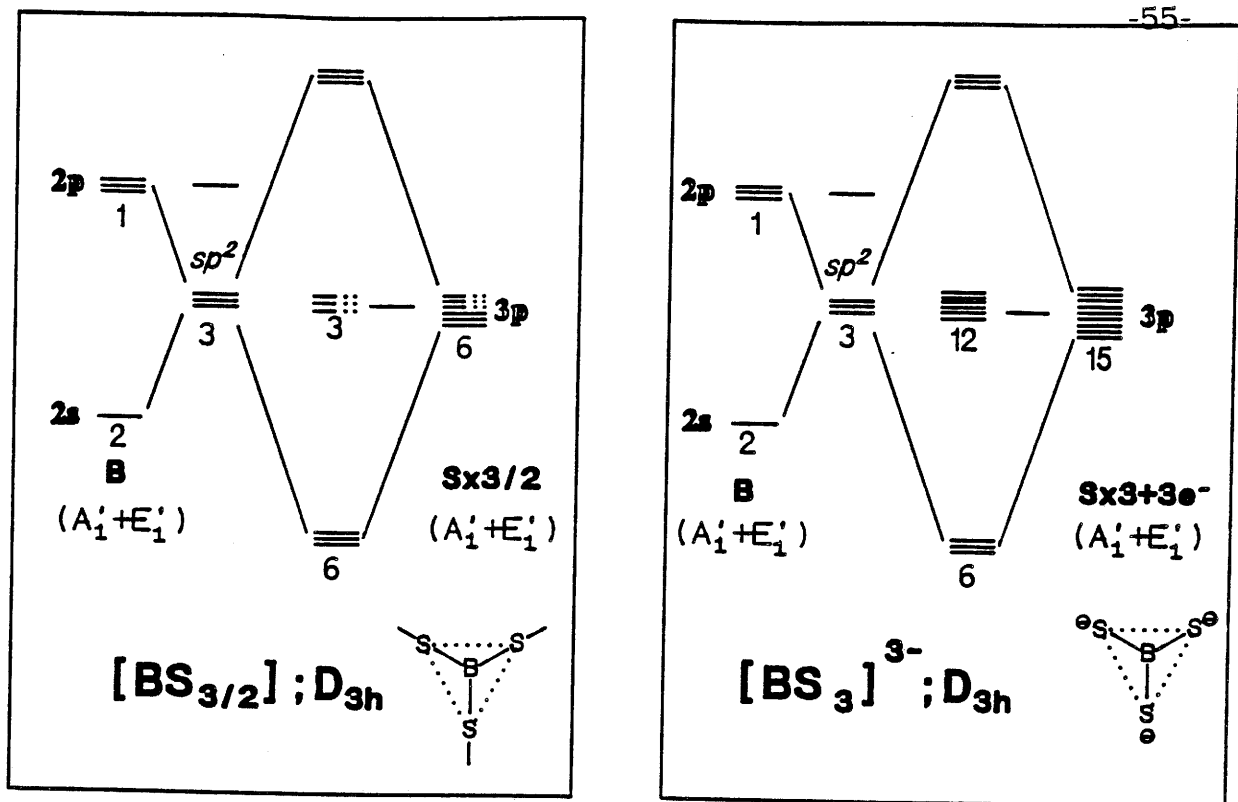
Evolution du pourcentage de l'intensité du pic à 495 cm⁻¹
par rapport à l'ensemble des deux pics 495 et 448 cm⁻¹
[% I(495cm⁻¹) = I(495cm⁻¹) x 100 / (I(495cm⁻¹) + I(448cm⁻¹))

La principale difficulté rencontrée dans l'interprétation des spectres Raman est donc due au fait que ces différentes entités ($BS_{3/2}$, $BS_{2/2}S^-$, $BS_{1/2}S_2^{2-}$ et BS_3^{3-})* posséderaient des vibrations de type élongation aux mêmes fréquences, ce qui impliquerait que la présence des atomes de soufre non pontants sur $BS_{3/2}$ triangulaire ne modifie pas la fréquence de vibration.

De fait, une étude basée sur les orbitales moléculaires permet de montrer que les énergies des liaisons des deux entités $BS_{3/2}$ et BS_3^{3-} , toutes deux de symétrie D_{3h} , sont les mêmes. On construit de la manière suivante le diagramme énergétique des orbitales moléculaires de $BS_{3/2}$ (Fig. IV.9-a) et BS_3^{3-} (Fig. IV.9-b). Pour l'atome de bore, on réalise une hybridation de type Sp^2 entre les orbitales 2s de symétrie A'_1 et les orbitales 2p de symétrie E' . On forme ainsi la liaison avec les orbitales 3p ($A'_1 + E'$) des trois atomes de soufre placés aux sommets de chaque triangle dont le centre est un atome de bore (les orbitales 3s du soufre, trop profondes, ne participent pas à la liaison). On aura donc les mêmes orbitales moléculaires pour $BS_{3/2}$ et BS_3^{3-} . La seule différence se situe au niveau du nombre d'électrons engagés dans les orbitales non liantes : 3 pour $BS_{3/2}$ et 12 pour BS_3^{3-} . Comme ces orbitales ne participent pas à la liaison, on peut dire que les énergies de liaison B-S dans $BS_{3/2}$, $BS_{2/2}S^-$, $BS_{1/2}S_2^{2-}$ et BS_3^{3-} sont sensiblement équivalentes et qu'il en est donc de même de leurs énergies vibrationnelles ; ceci permet de justifier l'attribution du pic à 448 cm^{-1} aux atomes de bore en coordinence triangulaire, que les atomes de soufre soient pontants ou non.

* Les entités basées sur les atomes de bore en coordinence triangulaire sont désignées selon la convention suivante : $BS_{(3-n)/2}S_n^{n-}$ indiquant la présence de (3-n) atomes de soufre pontants et de n atomes de soufre non pontants.

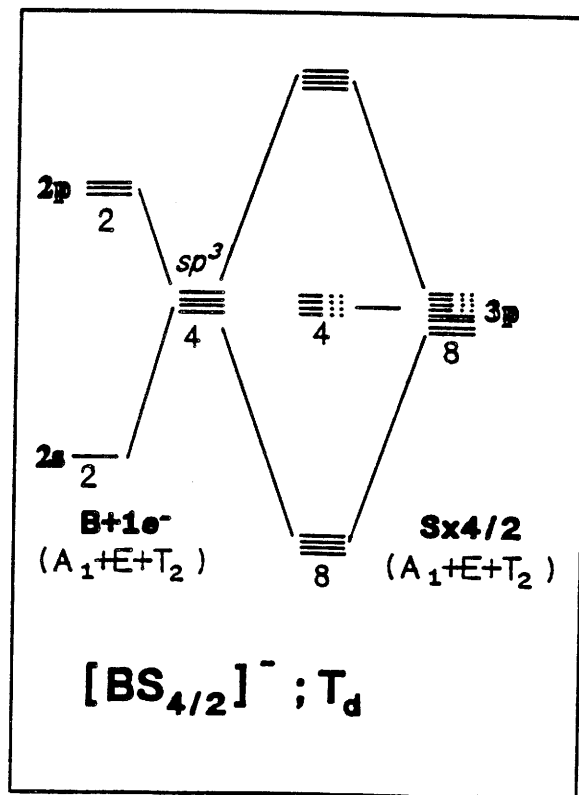
L'entité basée sur l'atome de bore en coordinence tétraédrique (et comportant donc quatre atomes de soufre pontants) sera donc représentée par BS_4^{4-} .



(a)

(b)

B: bore
S: soufre



(c)

FIG. IV.9

Diagramme énergétique d'orbitales moléculaires pour les entités $BS_{3/2}$, $(BS_3)^{3-}$ et $(BS_{4/2})^-$.

Nous avons, de plus, attribué le pic à 495 cm^{-1} au mode d'élongation des entités contenant des atomes de bore en site tétraédrique. Certains auteurs (6) ont trouvé des résultats similaires sur l'anion CS_4^{2-} . Ils attribuent le pic à 495 cm^{-1} au mode totalement symétrique d'élongation des anions CS_4^{2-} .

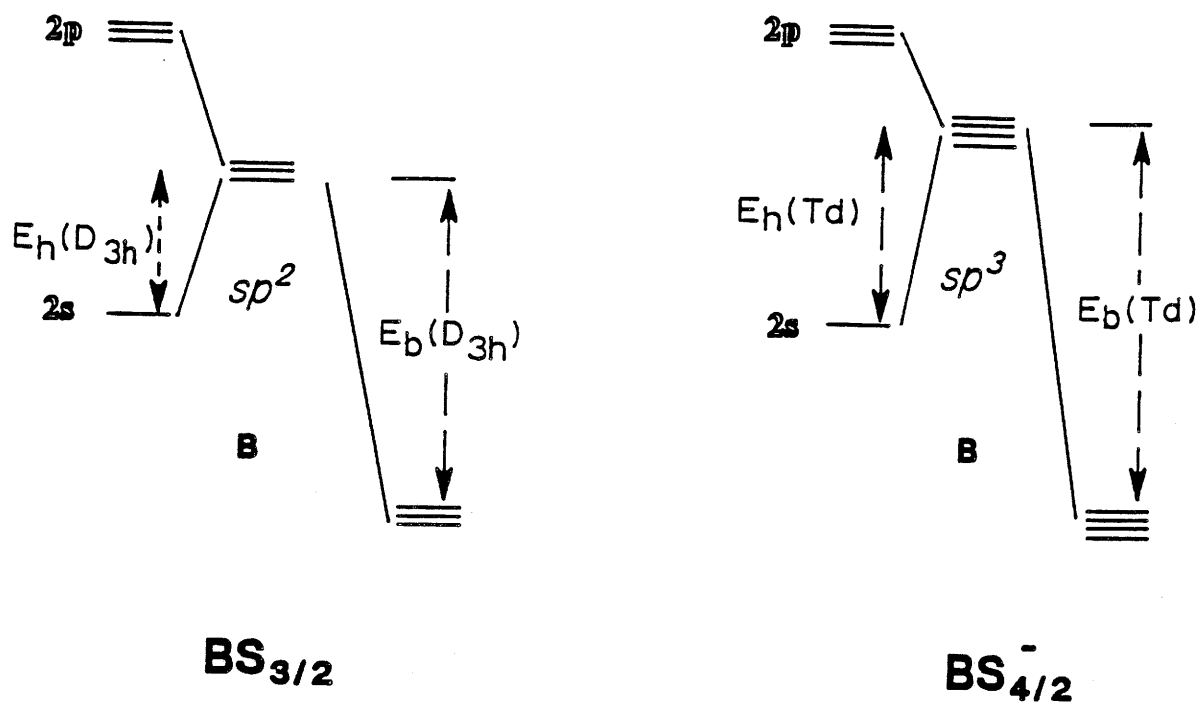
Par ailleurs, $(\text{BS}_4/2)^-$ possède une symétrie cubique T_d dont les modes vibrationnels actifs en Raman sont A_1 , E et T_2 . La figure IV.9-c montre le diagramme d'orbitales moléculaires. On hybride l'orbitale 2s des atomes de bore de symétrie A_1 avec les trois orbitales 2p de symétrie $(T_2 + E)$. Cette hybridation forme une liaison avec les orbitales 3p des atomes de soufre de symétrie $A_1 + (T_2 + E)$. Donc, d'après le diagramme énergétique d'orbitales moléculaires (Fig. IV.9-c), on obtient huit électrons dans les orbitales liantes, donc quatre liaisons, et quatre électrons qui se trouvent dans les orbitales non liantes qui ne participent donc pas à la liaison. Dans le cas de $(\text{BS}_4/2)^-$, l'orbitale hybride sp^3 du bore possède une énergie supérieure à l'orbitale hybride sp^2 (cas du $\text{BS}_3/2$), mais le recouvrement de l'orbitale hybride sp^3 avec les orbitales p des atomes de soufre est meilleur que dans le cas de l'hybridation sp^2 (Fig. IV.10).

En conséquence, on peut considérer que les énergies des liaisons B-S sont identiques dans les deux cas, ce qui justifie le fait que les fréquences de vibration des entités $(\text{BS}_4/2)^-$ et " BS_3 " sont voisines.

IV.3.3. Etude des verres du système ternaire : B_2S_3 - Li_2S - LiI

Les spectres Raman sont présentés sur la figure IV.11 et la figure IV.12, pour deux séries de verres ternaires ($n = 1,5$ et $n = 2$), en faisant varier à chaque fois le taux de LiI.

En plus des pics de vibration observés dans le cas des verres binaires (B_2S_3 , $n\text{Li}_2\text{S}$), apparaît un pic à 430 cm^{-1} dont l'intensité augmente avec le taux de LiI.



$$\left. \begin{array}{l} E_h(D_{3h}) < E_h(Td) \\ E_b(D_{3h}) < E_b(Td) \end{array} \right\} E_b(D_{3h}) - E_h(D_{3h}) \simeq E_b(Td) - E_h(Td)$$

B: bore

S: soufre

FIG. IV.10 Comparaison des niveaux d'énergie pour les entités $BS_{3/2}$ et $(BS_{4/2})^-$.

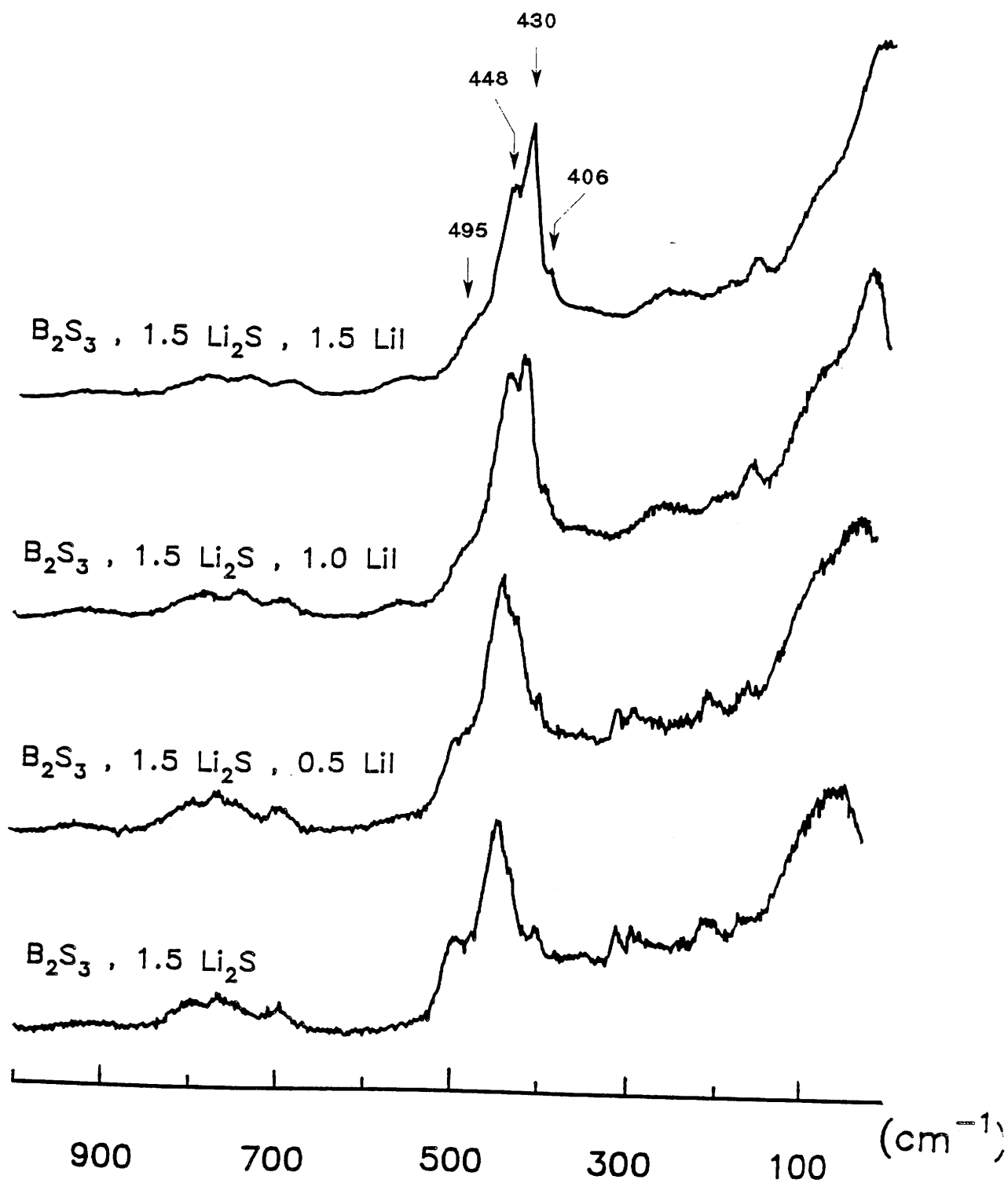


FIG. IV.11 Spectres Raman des verres du système ternaire de composition (B_2S_3 -1.5 Li_2S -pLiI) ($0 \leq p \leq 1.5$).

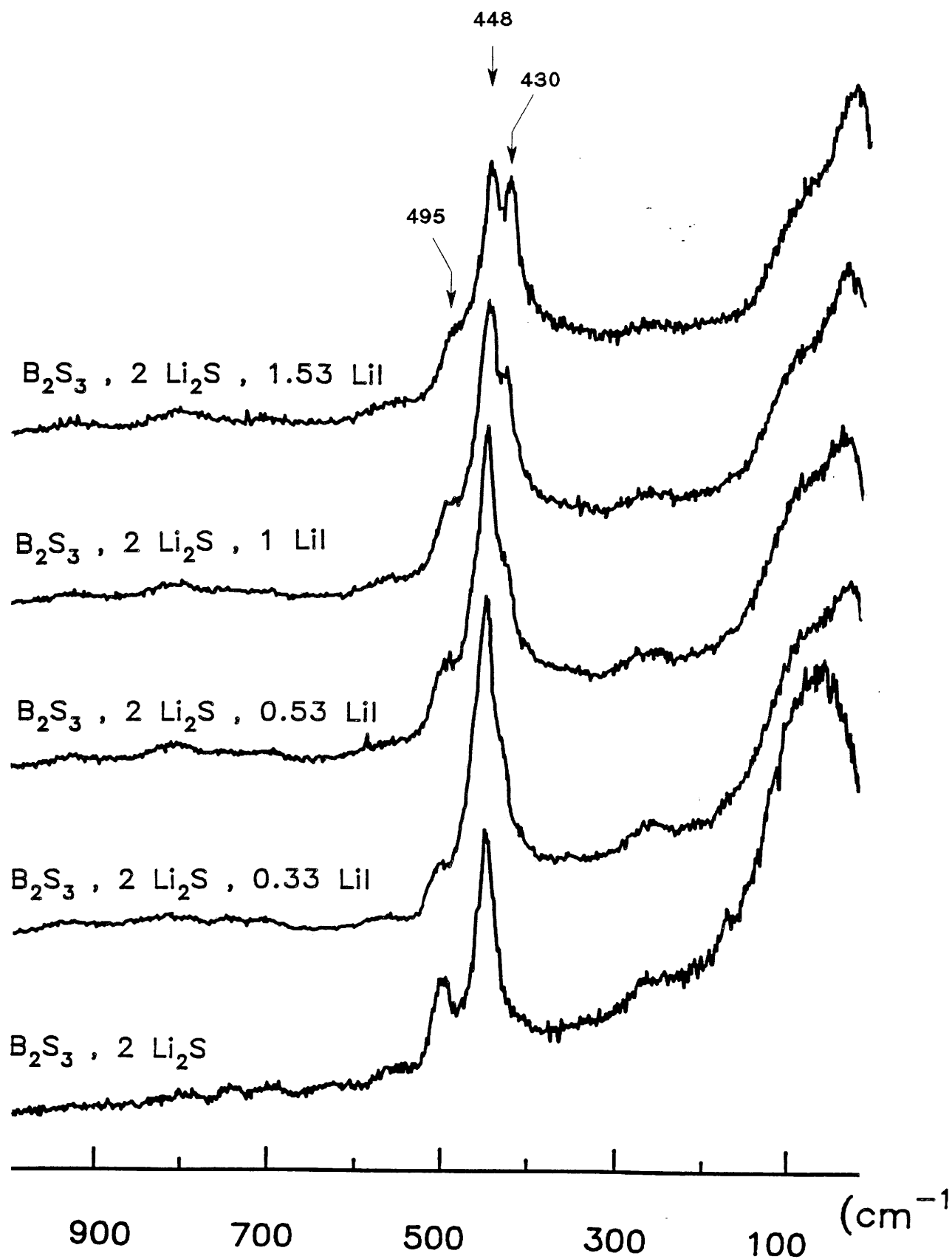


FIG. IV.12 Spectres Raman des verres du système ternaire de composition $(B_2S_3-2Li_2S-pLiI)$ ($0 \leq p \leq 1.53$).

Y. Wang et al. (7), M. Massot et al. (8) ont effectué des travaux en Raman sur des verres ternaires à base d'oxydes B_2O_3 , nLi_2O , $pLiX$ ($X = F, Cl, Br, I$). L'addition d'halogénures de lithium se traduit, comme dans notre cas, par l'apparition d'une raie supplémentaire. Ils supposent que l'addition de LiX transforme les cycles boroxol (BIII) en cycles comportant du bore en coordinence tétraédrique.

De même, L. Jun et al. (9) ont étudié par spectroscopie IR des verres à base de sulfures d'argent et d'arsenic (As_2S_3 , Ag_2S , AgI). Ils concluent que les modifications des spectres infra-rouge, quand on ajoute AgI , pourraient être dues à un environnement mixte d'iode et de soufre autour de l'arsenic.

Ce type d'interprétation ne peut pas être retenu dans notre cas, les résultats en RMN (5) montrant clairement que l'addition de LiI ne modifie pas le taux de bore en site tétraédrique. Notons du reste que P.J. Bray et al. (10) ont également montré par RMN la non modification de la coordinence des atomes de bore sous l'effet de $LiCl$ ou de LiF dans des verres à base d'oxydes $B_2O_3-Li_2O$. Nous considérons donc que le pic à 430 cm^{-1} résulte d'une modification des modes de vibration des entités structurales, en raison des interactions provoquées par les ions iodures sur les atomes de soufre non pontants ou de bore IV.

IV.4. CONCLUSION

Il est frappant de constater que dans le cas des oxydes ($B_2O_3-nLi_2O$) (11-17), les spectroscopies Raman et infra-rouge mettent en évidence des raies de vibration spécifiques pour chaque entité structurale, (des cycles boroxols aux orthoborates), ce qui avait conduit à une bonne connaissance de la structure locale de ces verres. Il n'en est manifestement pas de même des verres $B_2S_3-nLi_2S$.

Les spectres Raman des verres $B_2S_3-Li_2S-LiI$ ont cependant été interprétés sur la base des hypothèses structurales formulées au chapitre précédent. L'interprétation de ces spectres fait

appel aux vibrations des triangles BS_3 ainsi qu'aux cycles B_2S_2 . Ces derniers disparaissent dans les verres binaires $B_2S_3-nLi_2S$ où ne subsistent que deux raies dues respectivement aux triangles BS_3 et aux tétraèdres $[BS_4]^-$. Le nombre d'atomes de soufre non pontants portés par l'atome de bore triangulaire ne semble pas influencer sur les fréquences de vibration de ces entités. Enfin, la présence de sel "dopant" (LiI) se traduit par les modifications des vibrations des entités présentes, résultant vraisemblablement des répulsions créées par les ions I^- incorporés dans le réseau vitreux, avec les autres espèces négativement chargées, sans toutefois altérer la coordinence des atomes de bore.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. GEISSBERGER et F.L. GALEENER
"The Structure of Non Crystalline Materials"
("Physics and Chemistry of Glasses", Conference Volume, Ed. par
P.H. Gaskell, J.M. Parker, E.A. Davis) (1982).
2. H. DIERCKS et B. KREBS
Angewandk Chemie International Edition English, 16 (1977) 313.
3. F. CHOPIN et G. TULLER
J. Mol. Stru., 3 (1969) 57-65.
4. A. MÜLLER, N. MOHAN, P. CRISTOPHLIEMIC, I. TOSSIDIS et
M. DRÄGER
Spectrochemica Act., 29A (1973) 1345-1356.
5. K.S. SUH, A. HOJAJI, G. VILLENEUVE, M. MENETRIER,
A. LEVASSEUR
J. Non Cryst. Sol. (en cours de parution).
6. M.M. ROBINEAU et D. ZINS
C.R. Acad. Sc. Paris, 280, série C (1975) 759.
7. Y. WANG, A. OSAKA, Y. MIURA, K. TAKAHASHI
J. Non Cryst. Sol., 95/96 (1987) 571-576.
8. M. MASSOT, E. HARO, M. OUESLATI, M.BALKANSKI,
A. LEVASSEUR, M. MENETRIER
Materials Science and Engineering, B3 (1989) 53-63.
9. L. JUN, J.J. VIDEAU, J.M. REAU, B. TANGUY, J. PORTIER et
P. HAGENMULLER
J. Non Cryst. Sol., 111 (1989) 43-47.

10. A. GEISSBERGER, F. BUCHOLTZ et P.J. BRAY
J. Non Cryst. Sol., 49 (1982) 117-127.
11. J. KROCH-MOE
Phys. Chem. Glass, 3 (1962) 101.
12. W.L. KONIJNENDIJK
Thèse Philips, Res. Reports, Suppl. n° 1 (1975).
13. W.L. KONIJENDIJK et J.M. STEVELS
J. Non Cryst. Sol., 18 (1975) 307.
14. M. IRION, M. COUZI, A. LEVASSEUR, J.M. REAU et
J.C. BRETHOUS
J. Sol. Stat. Chem., 31 (1980) 285.
15. M. TATSUMISAGO, M. TAKAHASHI, T. MINAMI, M. TANAKA,
N. UMESAKI et N. IWAMOTO
Yogyo-Kyokai-shi, 94 (1986) 464.
16. E.I. KAMITSOS, M.A. KARAKASSIDES et G.D. CHRYSSIKOS
Phys. and Chem. of Glass, 28 n° 5 (1987) 203.
17. E.I. KAMITSOS, M.A. KARAKASSIDES et G.D. CHRYSSIKOS
J. Phys. Chem., 91 n°5 (1987) 1073.

Chapitre V

ETUDE PAR R.P.E.

L'étude des verres par résonance paramagnétique électronique a été effectuée en collaboration avec Messieurs R. Berger et M. Haddad du Laboratoire de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne de l'Université Bordeaux I.

V.1. RAPPELS THEORIQUES

La résonance paramagnétique électronique met en évidence l'existence des moments magnétiques électroniques dûs aux spins des électrons non appariés. Soit un ion paramagnétique de spin résultant s . En l'absence de champ magnétique extérieur appliqué, le niveau fondamental de cet ion est dégénéré $(2s + 1)$ fois. L'application d'un champ magnétique extérieur $\vec{H}$ lève cette dégénérescence : c'est l'effet Zeeman. Les deux sous-niveaux obtenus s'écartent d'autant plus que $\vec{H}$ est grand (Fig. V.1).

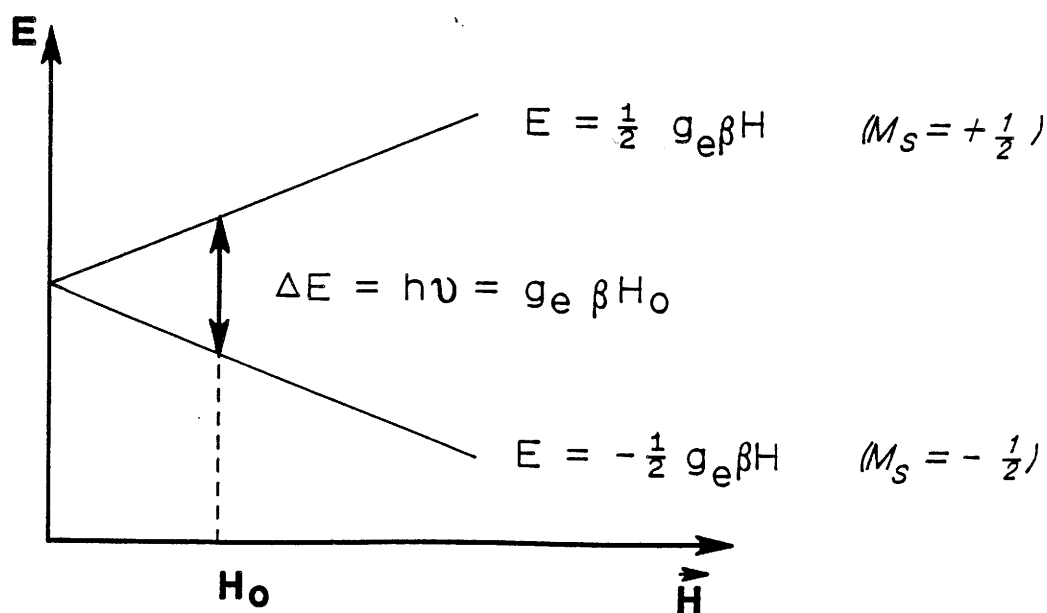


FIG. V.1

L'effet Zeeman et la transition RPE.

Considérons le cas simple d'un spin électronique isolé : l'énergie d'un moment magnétique $\vec{M}$ dans un champ $\vec{H}$ est $\vec{MH}$. Pour un spin électronique le moment magnétique associé au spin s est $\vec{M} = -g_e \beta \vec{s}$.

L'hamiltonien du spin correspondant au terme Zeeman est alors :

$$\mathcal{H} = g_e \beta \vec{H} \vec{S}$$

$\vec{S}$: moment cinétique de spin électronique

$\vec{H}$: champ magnétique extérieur appliqué

g_e : facteur de Landé de l'électron libre $g_e = 2,0023$

β : magnéton de Bohr.

Pour produire la résonance, on applique une onde électromagnétique sur l'échantillon. En effet, lorsque l'énergie électromagnétique $h\nu$ est égale à l'écart $g_e \beta H$ entre niveaux Zeeman, il y a absorption d'énergie par l'échantillon, le signal de résonance en résulte. La condition de résonance est donc : $h\nu = g_e \beta H$.

Pour un ion ou un centre paramagnétique, le facteur g remplace g_e .

Expérimentalement, la fréquence ν reste fixe tandis que le champ magnétique varie.

Si le spin nucléaire de l'ion n'est pas nul, celui ci peut interagir avec le spin électronique. L'interaction électron-noyau est dite hyperfine. L'hamiltonien de spin s'écrit alors :

$$\mathcal{H} = \beta g_e \vec{H} \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I}$$

$\vec{A}$: tenseur de couplage hyperfin

$\vec{I}$: moment cinétique de spin nucléaire

V.2. TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Les spectres RPE ont été enregistrés à température ambiante avant et après irradiation aux rayons X, à l'aide d'un spectromètre VARIAN V4502 à double cavité fonctionnant en bande X(9,5 GHz). Ce spectromètre fournit la dérivée du signal d'absorption par rapport au champ magnétique. Ce dernier est mesuré grâce à un fluxmètre nucléaire associé à un compteur de fréquence Hewlett-Packard. La fréquence de l'onde UHF est mesurée à l'aide du même

compteur. L'irradiation aux rayons X a été effectuée dans les mêmes conditions (45 kV, 300 mA) pour les différents échantillons.

Les verres ont été introduits sous forme de poudre dans des tubes porte-échantillons scellés sous vide.

V.3. ETUDE DES VERRES AVANT IRRADIATION

V.3.1. Résultats

Le signal obtenu avec les verres binaires (B_2S_3 , nLi_2S) ou ternaires (B_2S_3 , nLi_2S , $pLiI$) est caractérisé par un facteur $g = 2,004$ quasiment isotrope et indépendant de la composition. La raie est de forme lorentzienne avec une largeur entre pics de la dérivée du signal de quelques dixièmes de mT, pratiquement constante pour les divers échantillons étudiés (Fig. V.2).

V.3.1.1. Evolution de l'intensité du signal avec la composition

Aucun signal n'a été détecté pour B_2S_3 . Lorsque le taux de Li_2S croît dans les verres du système binaire B_2S_3 , nLi_2S ($1 \leq n \leq 3$), l'intensité du signal décroît et s'annule pour $n = 3$ (Fig. V.3). Les verres ternaires produisent le même type de signal isotrope avec la même valeur du facteur g . De même, dans ce cas, on constate une diminution de l'intensité quand le taux en Li_2S augmente alors que l'influence de LiI est moins nette ; sa présence semble cependant favoriser la formation du centre isotrope.

Pour certains échantillons, le lithium a été remplacé par du sodium dans le cas des verres binaires (verres du système B_2S_3 - Na_2S) et l'iode par du brome dans le cas des verres du système ternaire (B_2S_3 - Li_2S - $LiBr$) ; on détecte toujours le même signal isotrope.

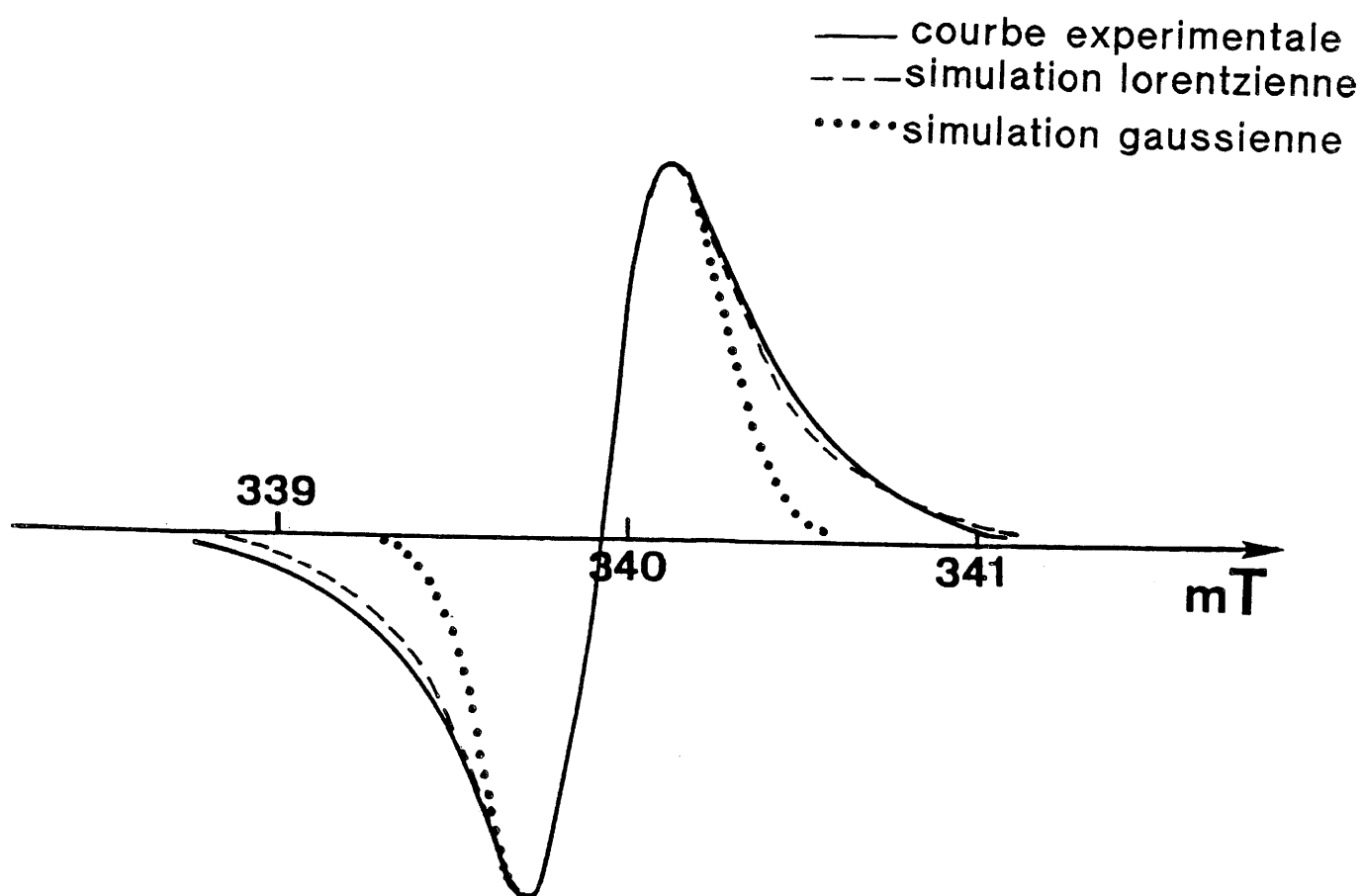


FIG. V.2 Spectre de RPE des verres de composition B_2S_3, nLi_2S ($1 \leq n < 3$) et $B_2S_3, nLi_2S, pLiI$.

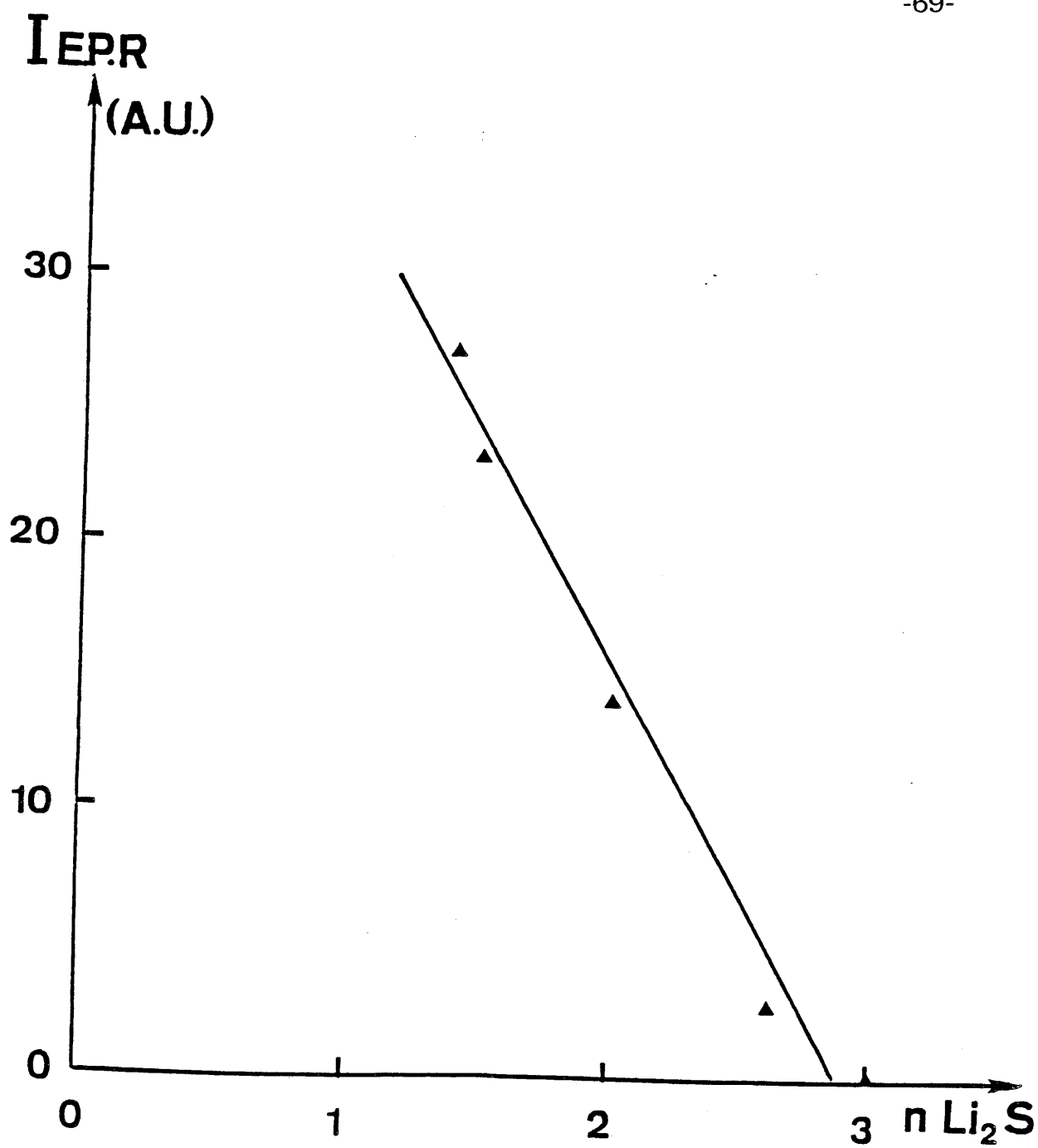


FIG. V.3 Variation de l'intensité du signal RPE en fonction du taux en Li_2S pour des verres de composition $B_2S_3.nLi_2S$.

V.3.1.2. Influence de la température

L'influence de la température a été étudiée sur un verre ternaire pour lequel le signal est relativement intense. Cependant, quelle que soit la composition de l'échantillon, on observe la même variation du signal avec la température.

L'échantillon est porté à la température voulue dans la cavité du spectromètre ; après stabilisation, on effectue un enregistrement. On constate que la variation de la température de 5 à 500 K ne produit pas de changement du facteur g . La largeur de raie augmente légèrement mais l'amplitude du signal décroît fortement avec la température ; le phénomène est réversible.

L'intensité est mesurée par l'amplitude entre pics du signal dérivé, corrigé de l'influence de la largeur à mi-hauteur de chaque pic (1). L'inverse de cette quantité, représenté en fonction de la température (Fig. V.4), est caractéristique d'une loi de Curie-Weiss de type $C / (T+\theta)$ avec θ négatif.

V.3.1.3. Concentration des spins

Le nombre de centres est mesuré par double intégration du spectre dérivé, et comparé avec celui du spectre de l'échantillon étalon VARIAN. Le nombre de centres obtenu est relativement faible : il varie entre 1 et 4.10^{15} par cm^3 pour différents échantillons de la composition : B_2S_3 , $1,2\text{Li}_2\text{S}$, $1,6\text{LiI}$ (on a supposé que le centre étudié correspond à un spin $S = 1/2$).

V.3.1.4. Effet de l'addition de carbone et de nickel

Le spectre étudié ne comporte pas de structure hyperfine ni d'anisotropie marquée qui pourrait aider à trouver son origine. Cependant, un signal analogue a été observé dans de nombreux composés contenant des atomes de soufre. Certains auteurs l'attribuent

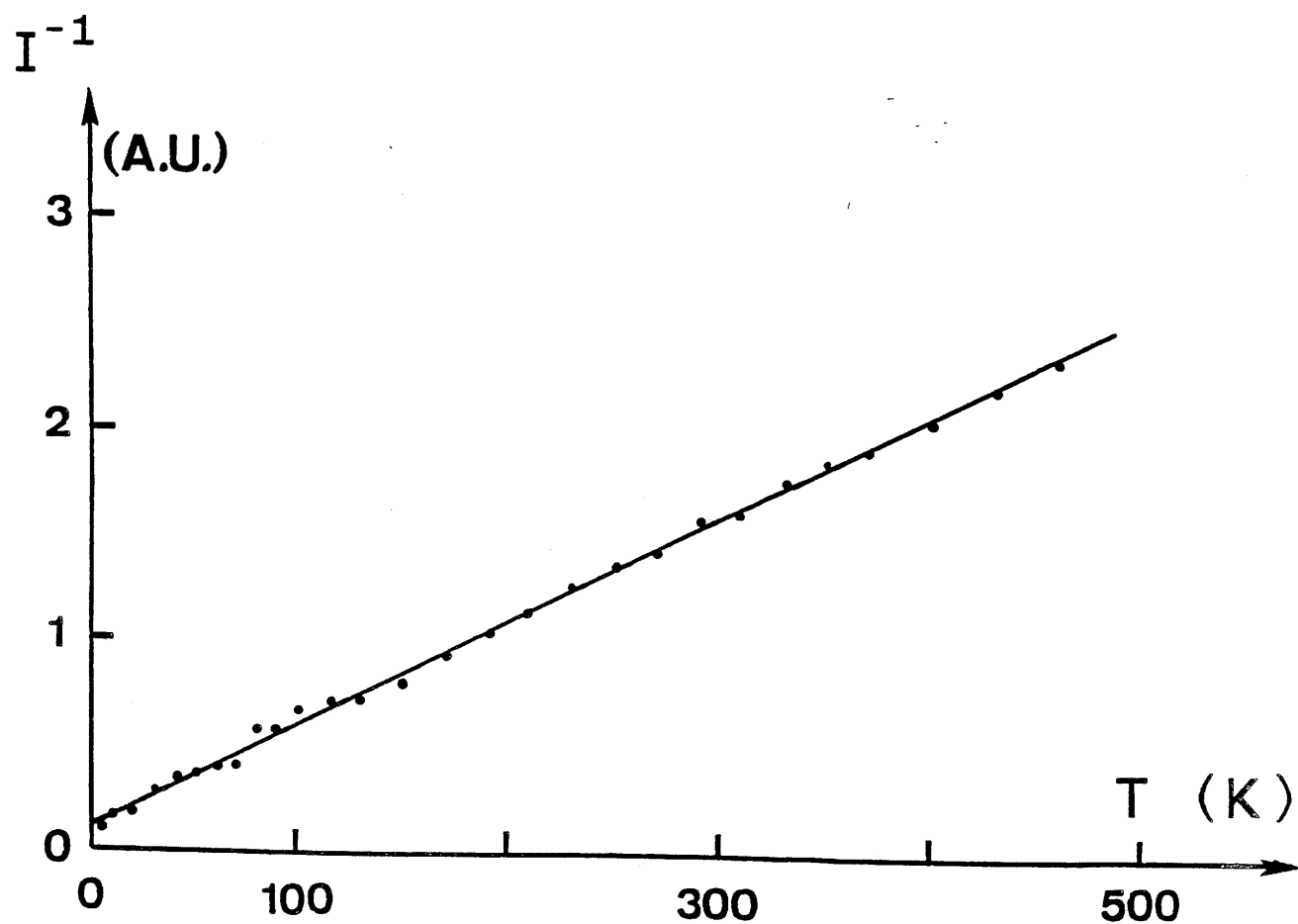


FIG. V.4 Variation de l'inverse de l'intensité relative du signal de RPE en fonction de la température.

à des radicaux soufrés, mais d'autres pensent qu'il s'agit d'une impureté de carbone (2-4) ou d'oxygène (5-7). Dans notre cas l'oxygène n'est pas en cause ; car, si c'était le cas, le signal aurait dû apparaître pour chaque composition y compris pour B_2S_3 et $(B_2S_3, 3Li_2S)$ pour lesquels aucun signal n'a été détecté.

Considérons maintenant le cas du carbone. Celui-ci, en tant que "dopant", présente un spectre isotrope ayant un facteur g voisin de g_e (la valeur de g pour l'électron libre). Comme les verres soufrés sont préparés dans des creusets de carbone vitreux, sa présence a été soupçonnée. En fait, quelle que soit la méthode de préparation des échantillons (y compris ceux fabriqués dans des tubes de silice sans creuset de carbone), les spectres obtenus sont toujours identiques.

L'addition volontaire de 1 % de carbone lors de la préparation des verres donne un signal isotrope, assez semblable à celui obtenu avec des verres non dopés. Cependant, la valeur de g est de 2,003 légèrement inférieure au facteur g des verres non dopés (2,004). Ce faible écart ne peut être attribué à l'incertitude de la détermination de g (3.10^{-4}), d'autant plus que différentes mesures indiquent toujours la même valeur. De plus, la largeur de raie varie de 0,4 à 0,7 mT et cette valeur est d'autant plus grande que la concentration en carbone est élevée. Il n'a pas été possible, pour un même échantillon, de faire apparaître à la fois la raie du verre soufré et celle du carbone ; en effet, pour 1 % de carbone il y a 4.10^{17} spins par cm^3 et donc le "dopage" aurait dû être de 0,0025 %, ce qui était difficilement réalisable lors de la préparation.

Notons également que les échantillons contenant du carbone produisent, en plus du signal isotrope, une structure hyperfine de faible intensité à 8 raies dues probablement à une interaction hyperfine avec plusieurs noyaux de carbone $I = 1/2$.

Nous avons ensuite essayé de faire disparaître le signal initial en ajoutant du nickel, élément réducteur, lors de la préparation des verres. Le signal diminue fortement d'intensité pour 0,5 % de nickel et disparaît pour 1 %, laissant apparaître le spectre de Ni^{+} .

Compte tenu des précautions prises lors de la préparation des échantillons et de l'apparition d'un signal analogue dans de nombreux composés soufrés ou séléniés, il est vraisemblable qu'une impureté ne soit donc pas à l'origine du signal observé.

V.3.2. Essai de description du centre

Ce qui précède montre que le signal observé est très vraisemblablement dû à un centre paramagnétique intrinsèque aux verres soufrés. L'absence de structure hyperfine permet d'exclure un électron paramagnétique sur un atome de bore ou sur un atome de soufre voisin d'un atome de bore ($I = 3/2$ pour ^{11}B et $I = 3$ pour ^{10}B) ; il en est de même pour le lithium ($I = 3/2$). L'électron paramagnétique semble donc plutôt localisé près d'un ou plusieurs atomes de soufre.

Le tableau V.1 indique les résultats obtenus dans les composés soufrés concernant des centres intrinsèques qui ne sont pas attribués à des impuretés.

On constate que les centres possédant des caractères analogues à celui que nous avons détecté, sont décrits par des électrons localisés sur des atomes de soufre à la fin d'une chaîne plus ou moins longue (8-10).

Dans GeS_x ($2 \leq x \leq 9$) vitreux, le signal est également attribué à des électrons sur des atomes de soufre ; les cassures de liaisons provoquent une augmentation de l'intensité du signal (11).

Parmi les différents radicaux paramagnétiques possibles cités dans la littérature, on peut mentionner S^- , S_2^- et S_3^- .

- Le radical S^- est caractérisé soit par un facteur g anisotrope à 3 valeurs principales (12) (différentes de celle que l'on observe dans notre cas), soit par un facteur g isotrope (2,036) également différent de 2,004 (13).
- Dans le cas de S_2^- , on trouve aussi un tenseur g anisotrope (14). Ce dernier centre est caractérisé par un

Composition	g	$\Delta H_{pp}/mT$	Type de Centre	Référence
Soufre liquide	2,008		électron sur 1 atome de soufre en fin de chaîne	7
Soufre dans le sulfure de carbone	2,0044	0,95	bi-radical 'S-S-S'	8
Vapeur de soufre condensé à 77 K	2,003	0,9	bi-radical 'S-S-S'	9
GeS _x amorphe (2 ≤ x ≤ 9)	2,003	0,5	S'	10
MoS ₂	2,004	12		16
WS ₂	2,003	1	éliminé par Ni	17
Li ₂ MoS ₃ amorphe	2,005	0,4		18
Verres thioborates	2,004	0,3	-S-S'	ce travail

tenseur g quasi axial avec $g_z = g_e < g_x \simeq g_y$, l'électron non apparié étant localisé dans une orbitale moléculaire π .

- Quant au radical S_3^- , il a été décrit dans les halogénures alcalins (15). Le tenseur g comporte dans ce cas 3 valeurs principales dont l'une est voisine de celle des verres étudiés ici ($g_{\text{moyen}} = 2,028 \pm 0,002$) (15). Les valeurs de g sont indépendantes du matériau et donc ce type de radical ne convient pas dans notre cas.

Un type de centre analogue à celui que nous avons observé mais avec une localisation exclusive d'un électron sur un seul atome de soufre est connu sous le nom de SHC (Sulfur Hole Center) (16). Il correspond probablement à un atome de soufre avec un électron localisé dans une orbitale 3p. Ce centre est analogue à celui observé dans des verres à base d'oxydes : Oxygen Hole Center (OHC). Cette fois, on obtient trois valeurs de g dont l'une est très voisine de g_e ; les deux autres dépendent fortement des formateurs de réseaux vitreux et des ions voisins. Cette description ne peut être prise totalement en compte dans notre cas. En effet, si l'électron était localisé sur un soufre lié à un atome de bore, il y aurait interaction hyperfine avec celui-ci.

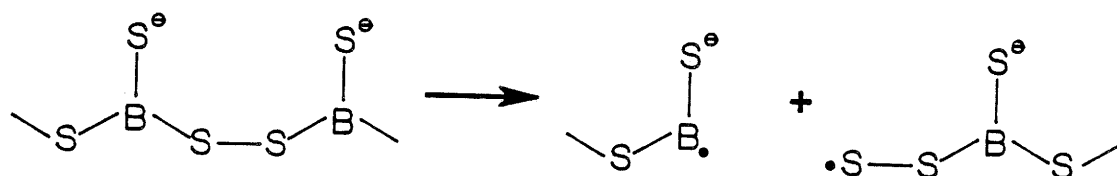
De ce fait, l'électron non apparié doit se situer à deux liaisons au moins d'un atome de bore (par exemple : $B-S-S^\bullet$). Le même centre est présent dans GeS_x , MoS_2 , WS_2 et Li_2MoS_3 (Tableau V.1) ; il apparaît lorsqu'il y a un excès de soufre (17-19).

Ce type de centre ($>B-S-S^\bullet$) est en accord avec les caractéristiques de celui que nous avons mis en évidence par RPE :

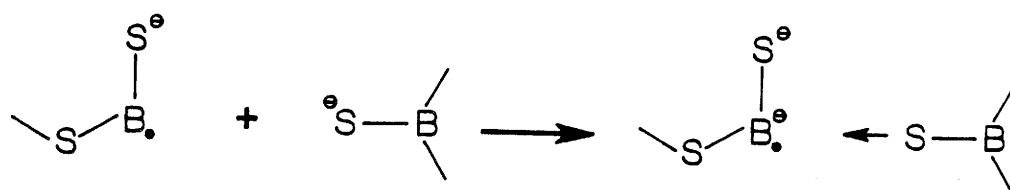
- pas de structure hyperfine,
- facteur g isotrope et proche de g_e , en accord avec un électron peu lié avec les atomes voisins,
- présence du centre dans de nombreux composés soufrés ou séléniés,
- élimination du signal par l'addition de Ni qui peut céder un électron à un atome de soufre non pontant.

V.3.3. Mécanisme de formation du défaut

Nous avons élaboré une hypothèse structurale dans le chapitre III pour les verres du système binaire $B_2S_3-nLi_2S$ ($n = 1, 2$ et 3). Sur cette base, nous avons essayé de proposer un mécanisme responsable de la formation du défaut paramagnétique observé. Dans le cas du verre de composition $B_2S_3, 1Li_2S$ ($LiBS_2$), pour lequel le signal est intense, un léger excès de soufre peut entraîner la formation des entités représentées ci-dessous pouvant subir des ruptures de liaisons selon le schéma suivant :



On obtient ainsi le radical $\cdot S-S-B\langle$ pouvant produire le signal observé, ainsi qu'un radical $\cdot B\langle$ qui pourrait être stabilisé par une liaison dative, c'est-à-dire un transfert de charge à partir d'un atome de soufre non pontant, selon le schéma suivant :



Dans le cas de B_2S_3 pur, un tel transfert de charge est impossible puisque nous n'avons pas d'atome de soufre non pontant. Ainsi, même dans le cas d'un excès de soufre, la rupture de liaison de type $B-S-S-B$ ne se produirait pas de la façon indiquée ci-dessus puisqu'elle conduirait à un radical $\cdot B\langle$ qui ne pourrait que se recombiner avec le radical $\cdot S-S-B\langle$ formé en même temps. Ceci rend donc compte de l'absence du signal dans B_2S_3 .

Lorsque l'on ajoute Li_2S à B_2S_3 , dans le domaine de composition $1 \leq n \leq 3$ (pour $\text{B}_2\text{S}_3 \cdot n\text{Li}_2\text{S}$), de plus en plus d'atomes de soufre non pontants sont créés aux dépens des atomes de soufre pontants. De ce fait, la probabilité pour que les atomes de soufre excédentaires se trouvent en position pontante diminue. Ils seront au contraire plus vraisemblablement liés à un atome de soufre non pontant, pour former des entités B-S-S^- . Or, celles-ci ne peuvent produire le défaut observé car la rupture de la liaison B-S dans ce cas produirait une entité S_2^- (c'est-à-dire $\cdot\text{S-S}\cdot$) qui conduirait à un signal RPE différent de celui qui est observé (cf. tableau V.1). Ainsi par exemple, pour $n = 2$, il y a quatre atomes de soufre non pontants pour un pontant, et pour $n = 3$ tous les atomes de soufre sont non pontants, de sorte que, conformément aux observations expérimentales, aucun signal RPE ne peut se produire selon le mécanisme proposé.

V.4. ETUDE DES VERRES APRES IRRADIATION

L'étude par RPE a également été effectuée sur les mêmes échantillons après une irradiation aux rayons X, susceptible de faire apparaître des défauts paramagnétiques.

V.4.1. B_2S_3

Alors que le même verre non irradié ne produit aucun signal, le spectre RPE de B_2S_3 après irradiation (figure V.5) présente une structure hyperfine non résolue. Par analogie avec des spectres obtenus dans des conditions similaires pour des borates cristallisés (16, 20-24), on peut considérer que ce signal provient d'un électron non apparié interagissant avec un noyau de bore.

Une simulation numérique effectuée par R. Berger et al. (25) en tenant compte des abondances isotopiques naturelles de ^{10}B et ^{11}B , a conduit aux paramètres indiqués ci-dessous :

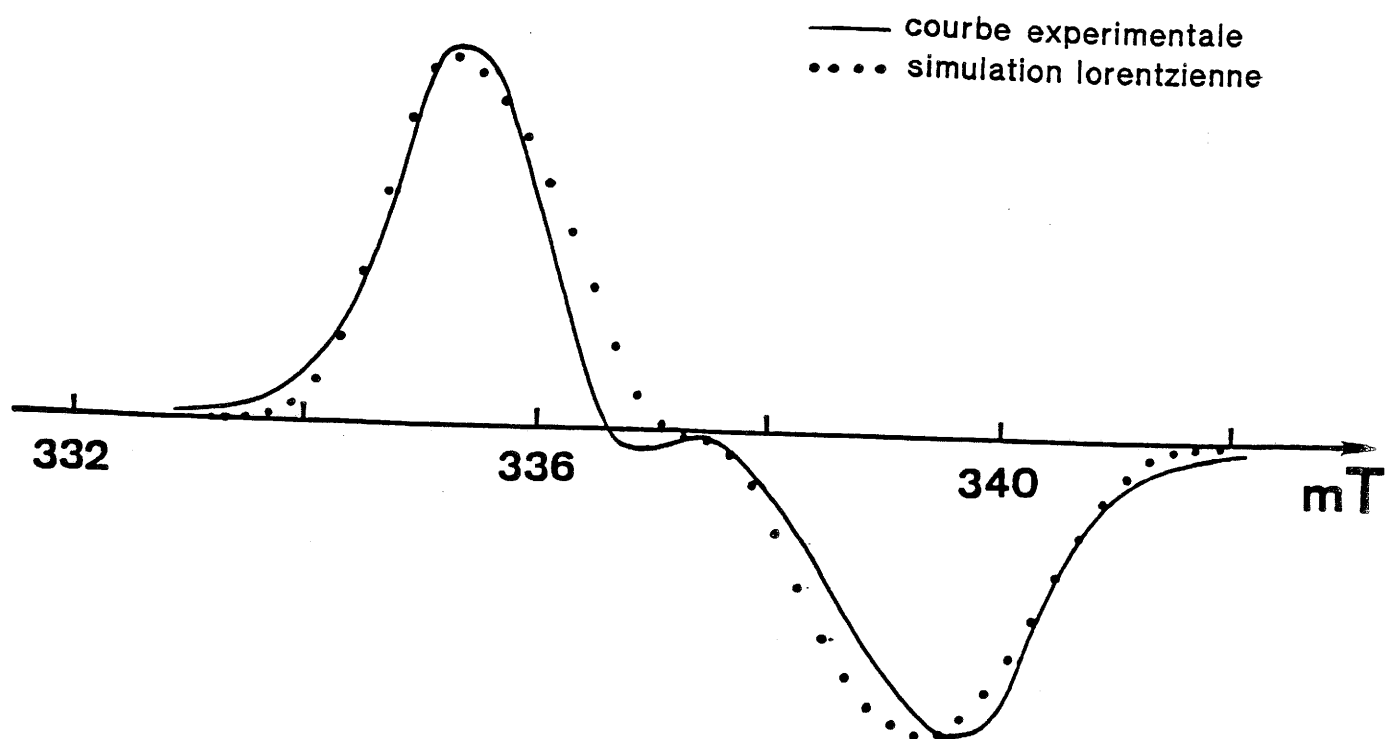


FIG. V.5

Spectre de RPE de B_2S_3 vitreux après irradiation.

$g_1 = 2,0102$	$g_2 = 2,0168$	$g_3 = 2,0186$
$A_1 = 11 \text{ G}$	$A_2 = 12,5 \text{ G}$	$A_3 = 8,5 \text{ G}$

La similitude avec les paramètres concernant le centre BO_3^{2-} (résultant de la capture d'un trou par BO_3^{3-} dans les orthoborates) (20, 21) nous a conduits à considérer un centre analogue, désigné par $(\text{BS}_{3/2})^+$ car résultant du piégeage d'un trou sur $\text{BS}_{3/2}$. De plus par analogie avec BO_3^{2-} , le centre est délocalisé sur les trois atomes de soufre de $(\text{BS}_{3/2})^+$, ce qui suggère que seuls les $\text{BS}_{3/2}$ des triangles T_1 (cf. Chapitre IV), symétriques, sont concernés.

V.4.2. Verres du système binaire $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$

Un signal sans structure hyperfine et caractéristique d'un centre présentant une symétrie orthorhombique a été détecté pour $1 \leq n < 3$, avec une intensité ne variant pas sensiblement avec n (fig. V.6). Il a été décrit par un hamiltonien de spin ne comprenant que le terme Zeeman électronique avec trois valeurs principales de g , déterminées par simulation numérique (25) : $g_1 = 2,0017$; $g_2 = 2,0292$; $g_3 = 2,0472$. La demi-largeur à mi-hauteur est de 3,6 Gauss.

Par ailleurs, ce signal masque celui observé sans irradiation sur les mêmes échantillons. Une comparaison avec des résultats obtenus pour d'autres composés soufrés (16, 22-24) indique que ce centre pourrait être dû au piégeage d'un électron sur des atomes de soufre non pontants (non immédiatement liés à un atome de bore puisqu'il n'y a pas d'interaction hyperfine). De plus, pour les forts taux en Li_2S (en particulier pour $\text{B}_2\text{S}_3\text{-3Li}_2\text{S}$), un autre signal anisotrope semble se superposer au précédent ; il n'a pas pu être attribué de façon claire.

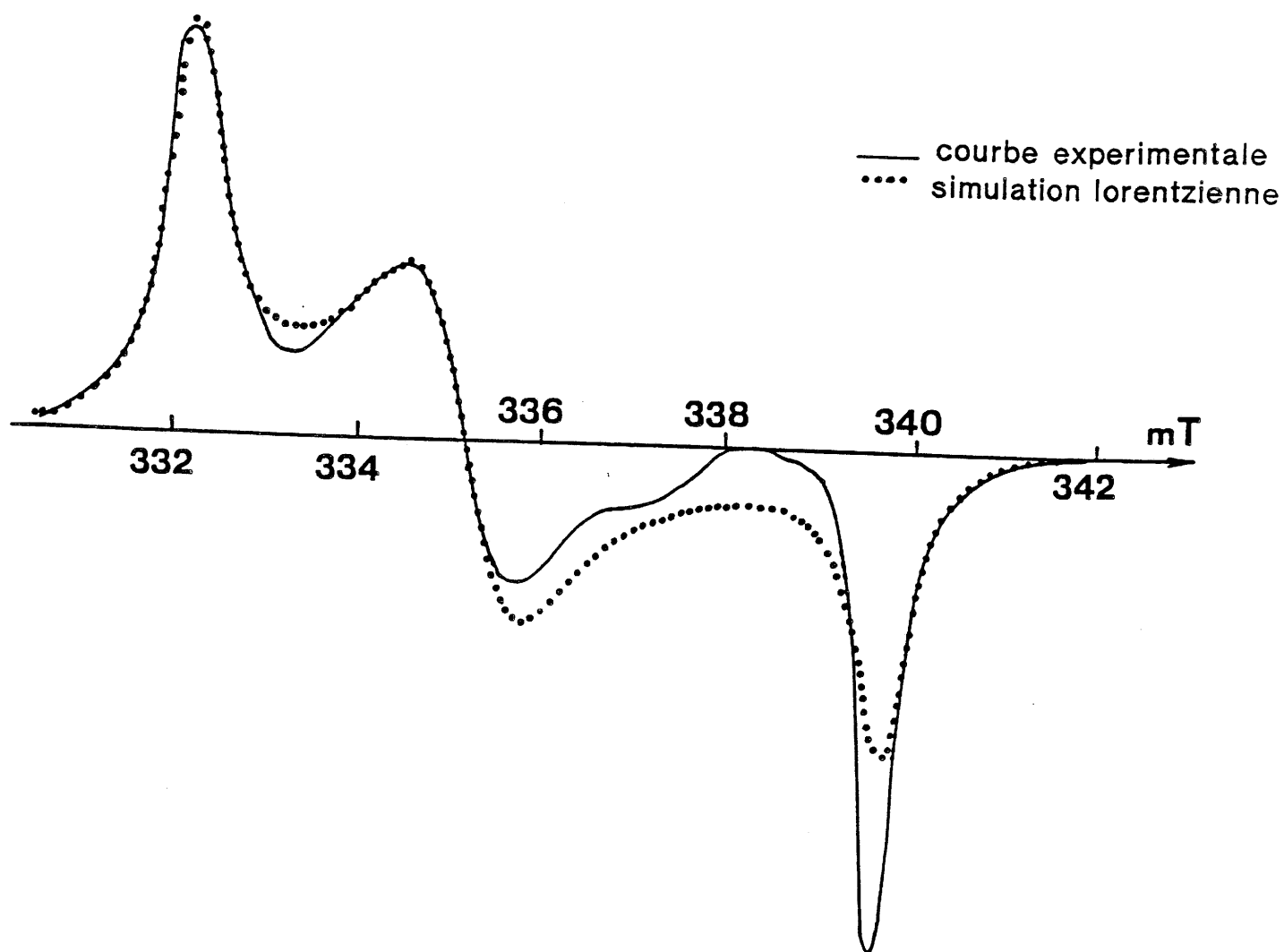


FIG. V.6 Spectre de RPE des verres de composition $B_2S_3.nLi_2S$ après irradiation ($1 \leq n < 3$).

V.4.3. Verres du système ternaire $B_2S_3-Li_2S-LiI$

Aucun signal RPE n'a été détecté après irradiation (même après plusieurs jours d'irradiation) sur les verres ternaires ; seul le signal intrinsèque décrit au paragraphe V.3 subsiste. La non apparition du signal dans ces verres pourrait être due à la présence de LiI au voisinage des atomes de soufre non pontants sur lesquels se forme le centre dans le cas des verres du système binaire.

V.5. CONCLUSION

Un signal RPE isotrope, traduisant un nombre très faible de centres paramagnétiques, a été observé sur les verres binaires et ternaires. Il a été attribué à un électron non apparié sur un atome de soufre lié à un atome de bore via un autre atome de soufre ($>B-S-S^{\bullet}$). La présence de ces liaisons S-S implique un très léger excès d'atomes de soufre dans le matériau. Les variations d'intensité de ce signal avec la composition de l'échantillon se corrélaient de façon satisfaisante à la nature des entités structurales présentes dans ces verres, selon l'hypothèse du chapitre III.

D'autres centres apparaissent sous l'effet de l'irradiation aux rayons X. L'un d'entre eux, présent pour B_2S_3 seulement, peut être attribué au piégeage d'un trou sur un triangle $BS_{3/2}$ avec délocalisation sur les trois atomes de soufre.

BIBLIOGRAPHIE

1. P.S. PIZANI, M.C. TERRILE, H.A. FARACH et C.P. Jr POOL
Am. Min., 70 (1985) 1186.
2. L. BUSETTO, A. VACCARI et G. MARTINI
J. Phys. Chem., 85 (1981) 1927.
3. P. BELOUGNE et J.V. ZANCHETTA
Rev. Chim. Minér., 16 (1979) 565.
4. B. DEROIDE, P. BELOUGNE et J.V. ZANCHETTA
J. Phys. Chem. Solids, 48 (1987) 1197.
5. P.I. SAMPATH
J. Chem. Phys., 45 (1966) 3519.
6. I. CHEN
J. Chem. Phys., 45 (1966) 3536.
7. W.G. HODGSON, J.S. BRINEN et E.F. WILLIAMS
J. Chem. Phys., 47 (1967) 3719.
8. D.M. GARDNER et G.K. FRAENKEL
J. Am. chem. Soc., 78 (1956) 3279.
9. A.G. PINKUS et L.H. PIETTE
J. Phys. Chem., 63 (1959) 2086.
10. J. BUTTET et A. CHATELAIN
XIIème Colloque Ampère, Bordeaux, 1963, p. 150, North Holland,
Amsterdam.
11. Y. AKAGI, A. KAWAMORI et H. KAWAMURA
J. Phys. Soc. Jap., 51 (1982) 1041.

12. L.E. VANOTTI et J.R. MORTON
Phys. Rev., 174 (1968) 448.
13. A. GOLTZENE, B. MEYER, C. SCHWAB et K. CHO
Phys. Stat. Sol. (b), 237 (1975) 69.
14. H.J. VON BARDELEBEN, A. GOLTZENE et C. SCHWAB
Phys. Stat. Sol. (b), 76 (1976) 363.
15. J.R. MORTON
XVème Colloque Ampère, Grenoble, North Holland, Amsterdam
(1968) 299.
16. D.L. GRISCOM
J. Non Cryst. Sol., 31 (1978) 241.
17. B.G. SILBERNAGEL, T.A. PECORRARO et R.R. CHIANELLI
J. Catal., 78 (1982) 380.
18. D.S. THAKUR et B. DELMON
J. Catal., 91 (1985) 308.
19. M. HADDAD, R. BERGER, A. LEVASSEUR et S. GHARBAGE
4ème Rencontre Marocaine sur la Chimie de l'Etat Solide, Fès,
1989.
20. P.C. TAYLOR, D.L. GRISCOM et P.J. BRAY
J. Chem. Phys., 54 (1971) 748.
21. G. VIGNAUD, R. BERGER, M. HADDAD et A. LEVASSEUR
J. Non Cryst. Sol., 86 (1986) 6-12.
22. S.D. Mc LAUGHLAN et D.J. MARSHALL
J. Phys. Chem., 74 (1970) 1359-63.
23. I. WATANABE, M. ISHIKAWA et T. SHIMIZU
J. Phys. Soc. Jap., 45 (1978) 1063.

24. I. WATANABE et T. SHIMIZU
Sol. State Commun., 24 (1978) 705.
25. R. BERGER, M. HADDAD, Y. SERVANT, M. MENETRIER et
A. LEVASSEUR
J. Non Cryst. Solids, (publication en cours).

Chapitre VI

ETUDE DE LA CONDUCTION IONIQUE

VI.1. GENERALITES SUR LA CONDUCTION IONIQUE

Historiquement, la conduction ionique a été étudiée depuis fort longtemps. G. Warburg (1) en 1884 débuta par des composés cristallins. L'intérêt pour les verres à conduction ionique est plus récent, mais il a progressé d'une manière significative ces vingt dernières années du fait de l'utilisation de ces matériaux comme électrolyte solide.

Les propriétés de transport de ces électrolytes ont été l'objet de très nombreux travaux dont les grandes lignes sont regroupées dans quelques ouvrages, parmi lesquels on peut citer ceux de P. Hagenmuller, W. Van Gool et E.C. Subbarao (2, 3, 4).

La plupart des matériaux vitreux présentent une large distribution de lacunes permanentes susceptibles d'accueillir des cations (ou anions). Les ions faiblement liés au réseau covalent peuvent migrer sous l'action d'un gradient de potentiel électrique. La particularité des verres réside en outre dans le fait que ce réseau isotrope et homogène peut souvent exister dans un très large domaine de composition.

VI.2. EXPRESSION GENERALE DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE

La conduction dans un matériau isolant électronique est entièrement assurée par des ions, qui se déplacent sous l'action d'un champ électrique appliqué.

D'une manière générale, la conductivité d'un matériau est donnée par la relation :

$$\sigma = n Z e \mu \quad [1]$$

où :

n est la concentration en porteurs mobiles

μ est la mobilité des porteurs électriques

Ze est leur charge électrique.

On a de plus la relation :

$$n = n_0 \exp (-\Delta E_c / kT) \quad [2]$$

où :

n_0 représente le nombre total d'ions apportés par le modificateur
 ΔE_c est l'énergie de création de porteurs mobiles.

L'expression de la mobilité est déduite du coefficient de diffusion à partir de l'équation de Nernst Einstein :

$$\mu k T = Ze D \quad [3]$$

où :

$$D = \alpha \lambda^2 v_0 \exp (-\Delta E_m / kT) \quad [4]$$

où :

α est un paramètre lié à la dimensionalité du matériau
 λ est la distance moyenne du saut
 v_0 est la fréquence de saut
 ΔE_m est l'énergie de migration des porteurs mobiles.

Donc :

$$\mu = ((\alpha \lambda^2 v_0 Ze) / kT) \exp (-\Delta E_m / kT) \quad [5]$$

En combinant les équations [1], [2] et [5] on obtient :

$$\sigma = (((Ze)^2 \lambda^2 n_0 v_0 \alpha) / kT) \exp(-(\Delta E_c + \Delta E_m) / kT) \quad [6]$$

Il est très difficile de mesurer n et μ séparément pour savoir laquelle de ces grandeurs physiques influe le plus sur la conductivité. Explications et controverses sont donc nombreuses. C'est pourquoi le plus souvent la conductivité est exprimée sous la forme simplifiée suivante :

$$\sigma = (\sigma_0 / T) \exp (-\Delta E / kT) \quad [7]$$

Dans notre cas la conductivité ionique a été étudiée entre 20°C et 80°C. Ce domaine de température est trop étroit pour que l'on observe des variations notables du terme pré-exponentiel σ_0 / T .

Nous avons donc systématiquement utilisé la relation suivante :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad [8]$$

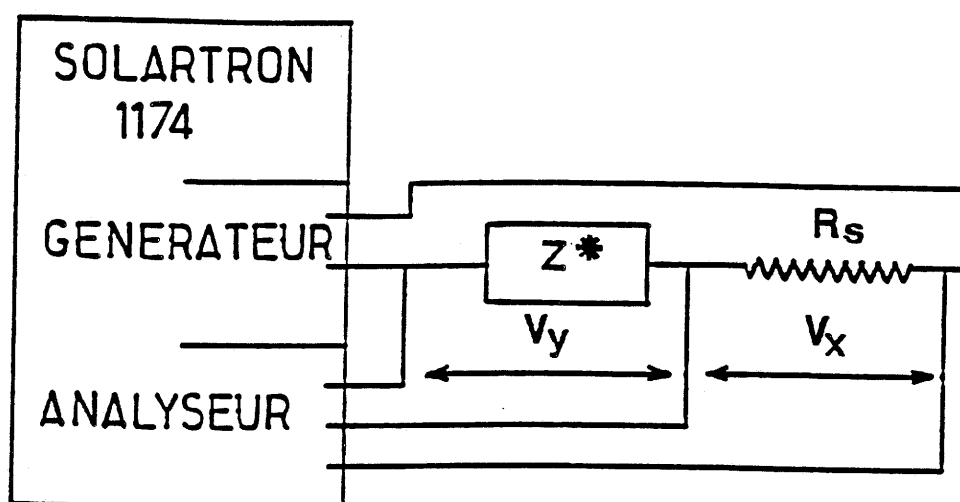
Cette expression présente en outre l'avantage d'une lecture directe de la conductivité en fonction de la température et permet d'en déduire la valeur de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel. Ce dernier, mesuré expérimentalement, dépend de la concentration des porteurs n_0 , de la distance moyenne de saut λ et de la fréquence de saut ν .

VI.3. PRINCIPE DE LA DETERMINATION DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE D'UN MATERIAU

Pour déterminer la conductivité ionique de nos matériaux, nous avons utilisé la méthode des impédances complexes. Elle consiste à représenter la variation de la partie imaginaire de l'impédance de l'échantillon en fonction de sa partie réelle, la mesure étant effectuée à fréquence variable. Cette technique, d'un emploi quasi universel, a été développée par J.E. Bauerle (5).

L'échantillon à étudier est placé en série avec une résistance de référence, R_s , et parcouru par un courant alternatif (dont la fréquence varie entre 100 kHz et 0,1 Hz) produit par un générateur de fréquence (Solartron 1174). Le schéma de principe de la mesure est indiqué à la figure VI.1. L'analyseur du solartron mesure le rapport complexe (partie imaginaire et partie réelle) des tensions aux bornes de l'échantillon (V_y) et de la résistance de référence (V_x). Ceux-ci sont traversés par le même courant. A chaque fréquence correspond donc une valeur de la partie imaginaire et de la partie réelle de l'impédance Z de l'échantillon.

Le principe du système automatisé permettant la mesure et la structure des programmes utilisés avec les organigrammes sont développés dans la thèse de M. Ménétrier (6).



$$\frac{V_y}{V_x} = \frac{Z^*}{R_s} = \frac{\text{Re}(Z)}{R_s} + i \frac{\text{Im}(Z)}{R_s}$$

FIG. VI.1 Schéma du circuit électrique de mesure d'impédance complexe.

Le Solartron est connecté à un ordinateur central (HP 1000). Une interface programmable permet de réaliser :

- la commande de régulation des deux fours dans lesquels sont placés les échantillons à mesurer,
- la sélection de l'échantillon,
- la sélection de la résistance de référence la mieux adaptée à chacun d'entre eux et à chaque fréquence.

VI.4. GENERALITES SUR LA METHODE DES IMPEDANCES COMPLEXES

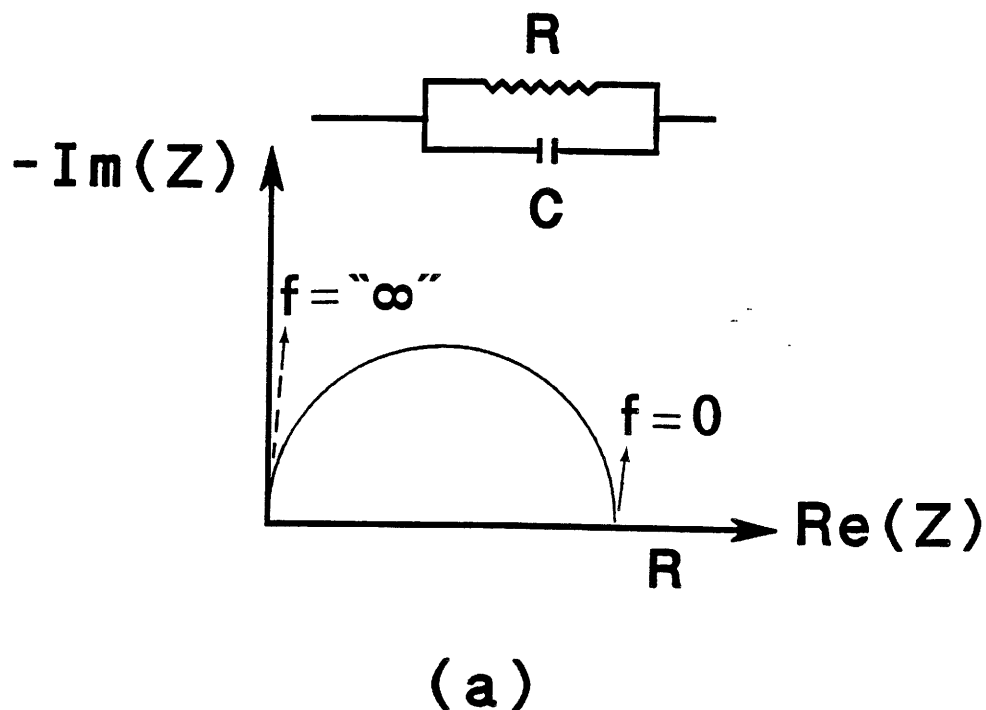
Suivant le type d'électrode choisi, deux types de diagrammes différents peuvent être obtenus :

- dans le cas des électrodes non bloquantes aux ions mobiles (lithium...), l'échantillon présente un diagramme d'impédance similaire à celui d'un circuit comprenant une résistance R et une capacité C en parallèle. La relation entre la partie imaginaire $\text{Im}(Z)$ et la partie réelle $\text{Re}(Z)$ de l'impédance complexe d'un tel circuit est donnée par l'équation :

$$(\text{Re}(Z) - R/2)^2 - \text{Im}(Z)^2 = R^2/4 \quad [8]$$

Le diagramme d'impédance complexe relatif à un tel échantillon est donc, en première approximation, un demi-cercle de rayon $R/2$ centré au point d'abscisse $R/2$ et d'ordonnée 0 (Fig. VI.2.a).

- dans le cas des électrodes bloquantes aux ions (or ou platine), il n'y a pas de transfert d'ions entre l'électrolyte et les électrodes (Fig. VI.2.b). La première partie du diagramme (haute fréquence) est toujours un demi-cercle, mais, aux basses fréquences, la deuxième partie du diagramme est une droite en théorie verticale. L'échantillon et ces électrodes sont en effet équivalents à un circuit électrique représenté



f = fréquence

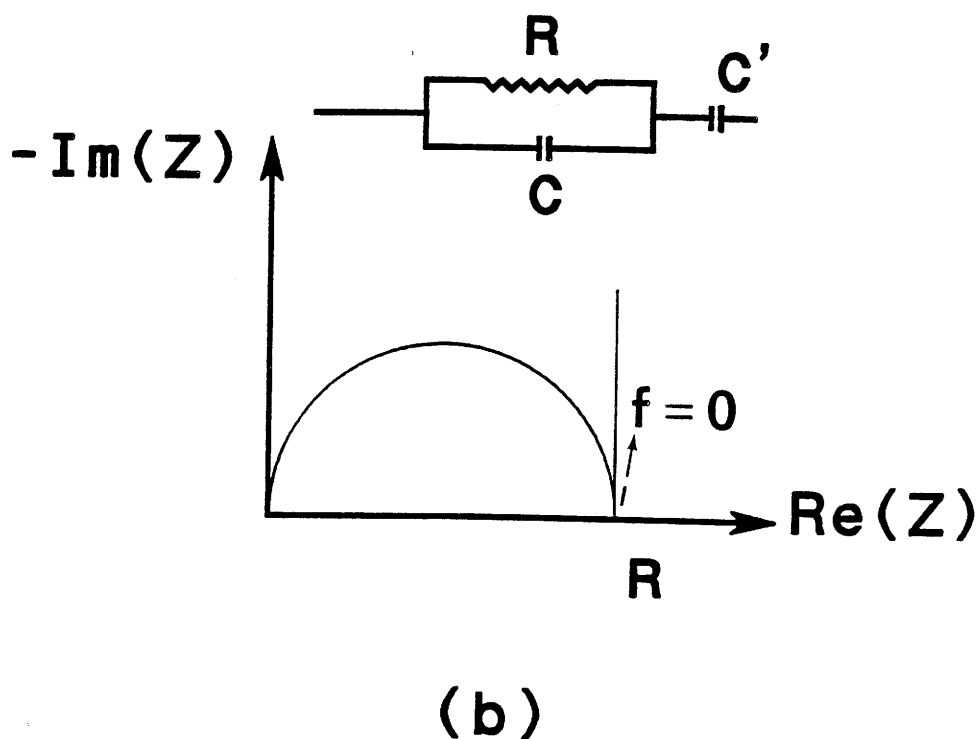


FIG. VI.2

Diagrammes d'impédance complexe théoriques pour un matériau conducteur ionique
 (a) dans le cas d'électrodes non bloquantes
 (b) dans le cas d'électrodes bloquantes.

à la figure VI.2.b. La capacité C' , de valeur supérieure à celle de C , est due au phénomène de blocage des ions aux électrodes.

Dans ce travail, nous avons utilisé deux types d'électrodes afin de déterminer avec précision la valeur de la résistance de l'échantillon, et donc celle de la conductivité du matériau.

VI.5. CELLULE DE MESURE ET CHOIX DES ELECTRODES

Deux types d'échantillons étaient à notre disposition pour effectuer les mesures de conductivité :

- soit des morceaux de verre massif,
- soit des "pastilles" de poudre de verre compactée.

Dans le cas des verres massifs, comme nous l'avons indiqué au premier chapitre, les verres obtenus ont une épaisseur de l'ordre du millimètre et sont donc très fragiles. Il est alors impossible d'appliquer correctement des électrodes de lithium : l'échantillon se brise systématiquement. Par ailleurs, l'utilisation des électrodes bloquantes, or ou platine, a été rapidement éliminée. Leur dépôt en couche mince par pulvérisation cathodique nécessite en effet des manipulations longues et fastidieuses.

Nous avons donc réalisé des pastilles de poudre compactée en utilisant les résultats d'une étude détaillée réalisée précédemment (7). Pour obtenir une conductivité proche de celle d'un matériau massif, un broyage "grossier" est suffisant (taille des grains voisine de $70\text{ }\mu\text{m}$ et une pression de $7\text{ t.cm}^{-2} = 7.10^2\text{ MPa}$). Dans ce cas, l'énergie d'activation est identique à celle du verre massif (7).

Les "pastilles" de section circulaire, même préparées sous vide se démoulent très difficilement. Nous avons donc été amenés à choisir des pastilles de section carrée ; les moules utilisés, démontables, permettent un démoulage très facile sans aucun dommage pour les échantillons ($6 \times 6\text{ mm}^2$ pour une pression de

$5,5 \text{ t.cm}^{-2} = 5,5 \cdot 10^2 \text{ MPa}$). Deux types d'électrodes de mesure ont été utilisés : le lithium et TiS_2 .

L'utilisation du lithium, bien que fréquente, est en fait très délicate. Il faut en effet des surfaces rigoureusement propres et une pression élevée pour obtenir un bon contact électrolyte-électrodes de lithium. Un mauvais contact se traduit par des diagrammes d'impédance difficilement exploitables (Figs. VI.3.a et VI.3.b), surtout à haute température (70-80°C).

Certains auteurs attribuent ce phénomène à des polarisations d'électrodes (8, 9).

H.S. Maiti et al. (10) ont trouvé des diagrammes d'impédance similaires aux nôtres dans le domaine de fréquence 13 MHz - 5 Hz, entre 25° et 250°C, sur des matériaux vitreux avec des électrodes de lithium. Ils ont observé deux demi-cercles avec, pour le deuxième demi-cercle, un diamètre qui décroît avec la température (29 k Ω à 98°C et 3 k Ω à 164°C). J.C. Thevenin et al. (11) ont effectué, quant à eux, des mesures d'impédance complexe sur des matériaux organiques (Li / électrolyte organique / Li). Ils ont observé le même phénomène.

Des travaux récents de J.H. Kennedy et al. (12) sur des verres du système $\text{SiS}_2\text{-Li}_2\text{S-LiI}$ ont permis d'expliquer ce phénomène. Les demi-cercles représentent respectivement la résistance de contact Li-électrolyte et la résistance de l'électrolyte lui-même. Chacun des phénomènes peut en effet être représenté par un circuit R//C. Le demi-cercle relatif au contact interfacial est dû au caractère imparfaitement "non bloquant" du contact, en raison de la présence d'une couche passivante sur le lithium. Il peut être supprimé lorsque le lithium adhère parfaitement à l'électrolyte grâce à une pression suffisante. Il est souvent difficile de mettre en évidence ce phénomène. De plus la pression élevée nécessaire pour obtenir un bon contact provoque souvent la cassure de la pastille.

En revanche, TiS_2 , utilisé récemment par différents auteurs (12, 13), s'est avéré être un très bon matériau d'électrode. Il est en effet très facile de le presser de part et d'autre de l'électrolyte lors du pastillage. Les figures VI.4.a et VI.4.b montrent les diagrammes

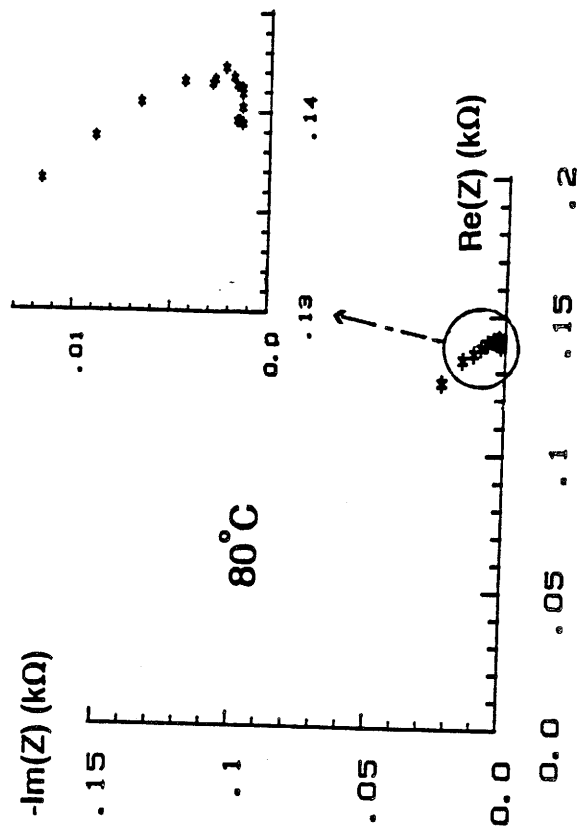
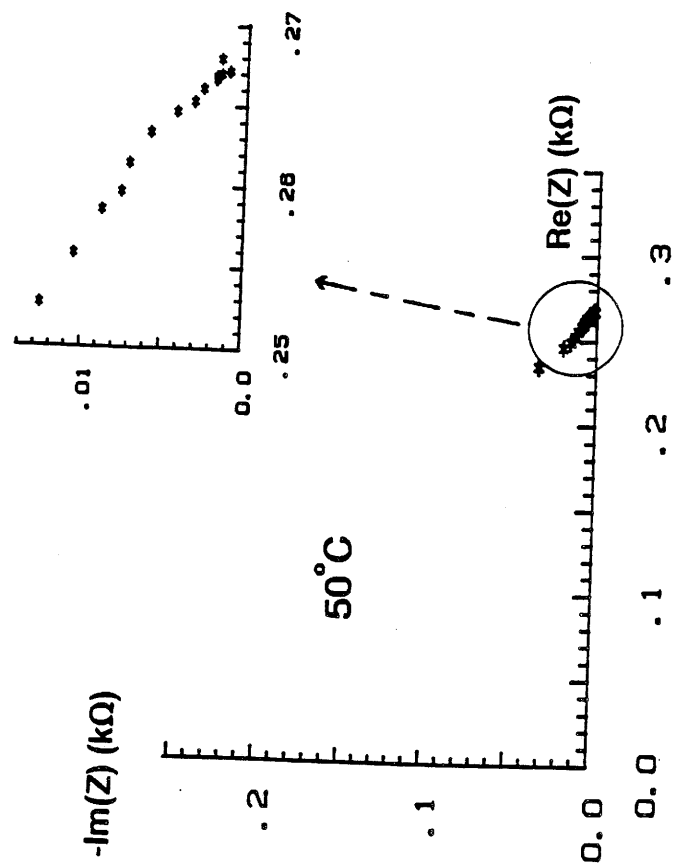
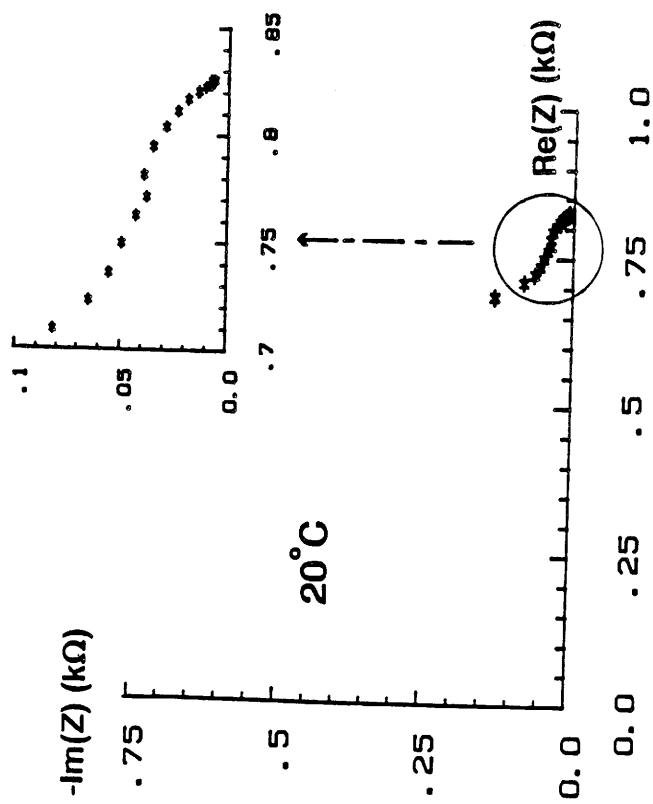


FIG. VI.3a

Diagrammes d'impédance complexe obtenus entre 100 kHz et 1 Hz avec des électrodes de lithium à différentes températures lorsque la résistance de l'échantillon est faible.

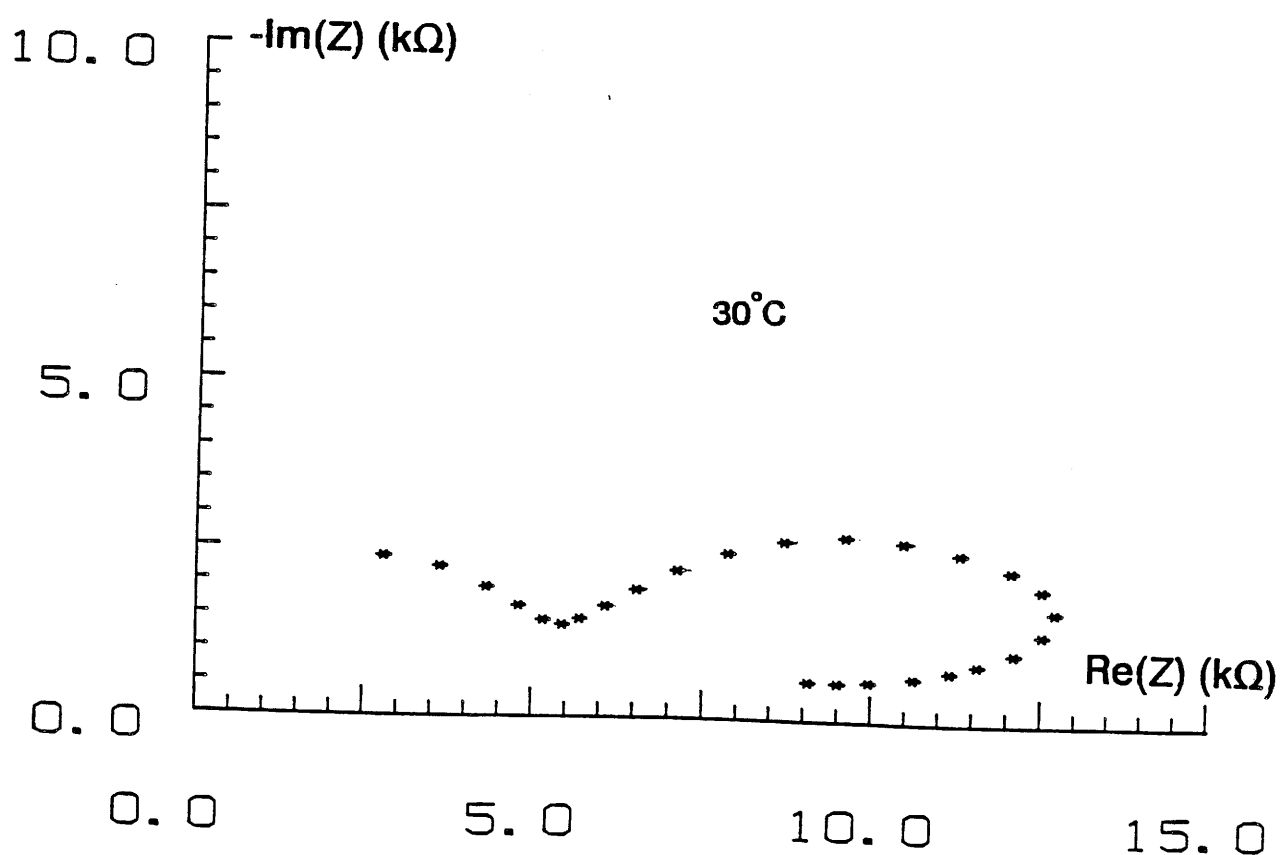
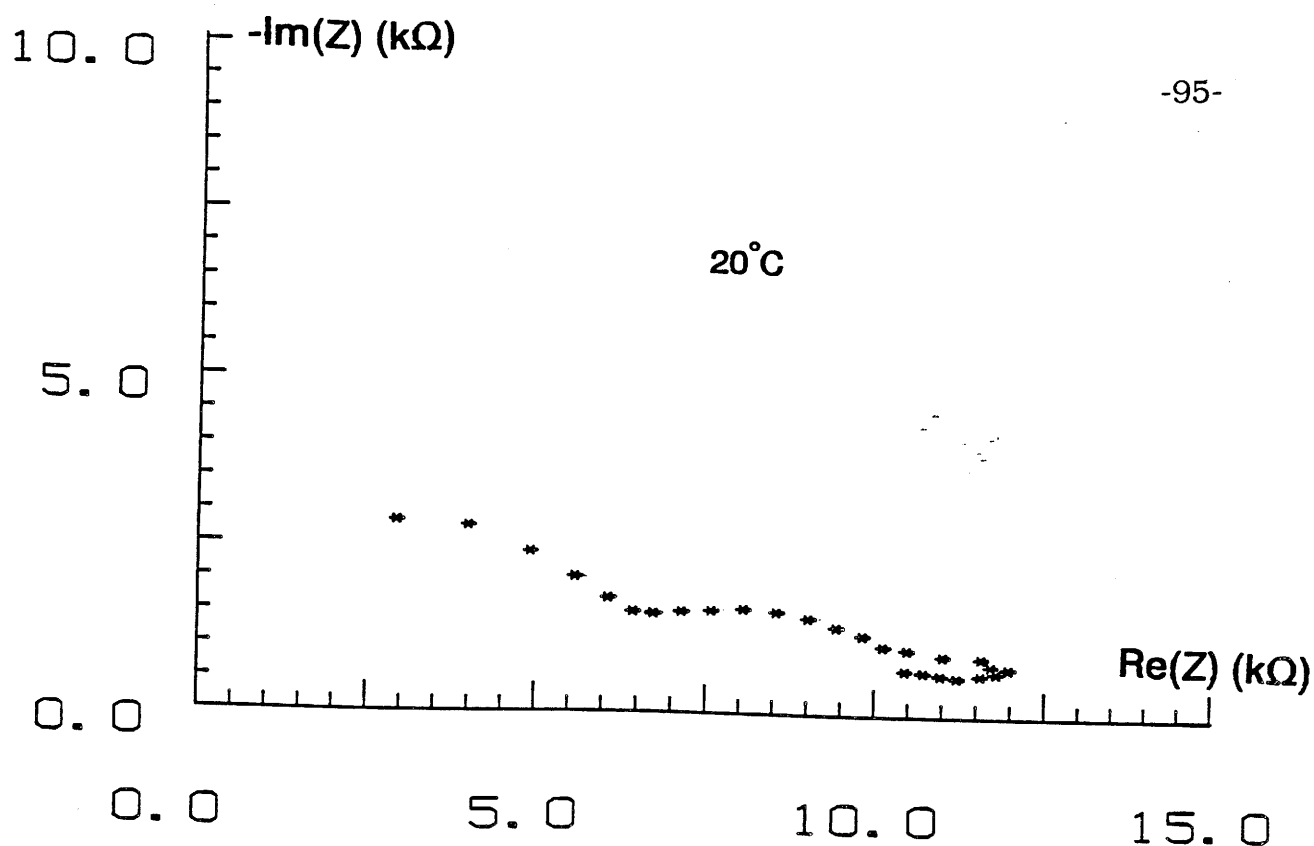


FIG. VI.3b

Diagrammes d'impédance complexe obtenus entre 100 kHz et 1 Hz avec des électrodes de lithium à différentes températures lorsque la résistance de l'échantillon est grande.

d'impédance complexe obtenus dans le cas des électrodes de TiS_2 pour deux échantillons de compositions différentes (l'échantillon présenté sur la figure VI.4.a possède une conductivité plus élevée que celui présenté sur la figure VI.4.b). TiS_2 n'a pas un comportement totalement bloquant (c'est un conducteur électronique avec possibilité d'intercalation de lithium). La droite à la fin du demi-cercle du diagramme d'impédance fait un angle voisin de 45° avec l'axe des réels, caractéristique d'une impédance dite de Warburg et qui est liée à un phénomène de diffusion (13). Le tableau VI.1 permet de comparer les valeurs du facteur préexponentiel, de l'énergie d'activation et de la conductivité à 25°C obtenus en utilisant, soit du lithium correctement pressé, soit du TiS_2 comme électrode de mesure. L'échantillon vitreux est bien entendu le même dans les deux cas.

	$\log \sigma_0 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ $\pm 0,10$	$\Delta E \text{ (eV)}$ $\pm 0,005$	$\log \sigma_{25^\circ\text{C}} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ $\pm 0,05$
Li / verre / Li	2,64	0,359	-3,43
TiS_2 / verre / TiS_2	2,59	0,355	-3,41

Tableau VI.1

Comparaison des valeurs de $\log \sigma_0$, ΔE et $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$ obtenus pour un même échantillon avec deux électrodes de mesure différentes.

On constate que les valeurs obtenues sont tout à fait comparables. Mais l'utilisation de TiS_2 étant, de loin, beaucoup plus simple que celle du lithium, il a été systématiquement utilisé dans la suite de ce travail.

N.B. : Les erreurs indiquées dans les tableaux et figures résultent de la dispersion des résultats obtenus avec plusieurs échantillons de même composition. Elles intègrent donc non seulement les erreurs dues à la mesure de conductivité elle-même, mais aussi celles dues à une reproductibilité imparfaite des échantillons inhérente à leur nature vitreuse (vitesse de trempe et composition exacte).

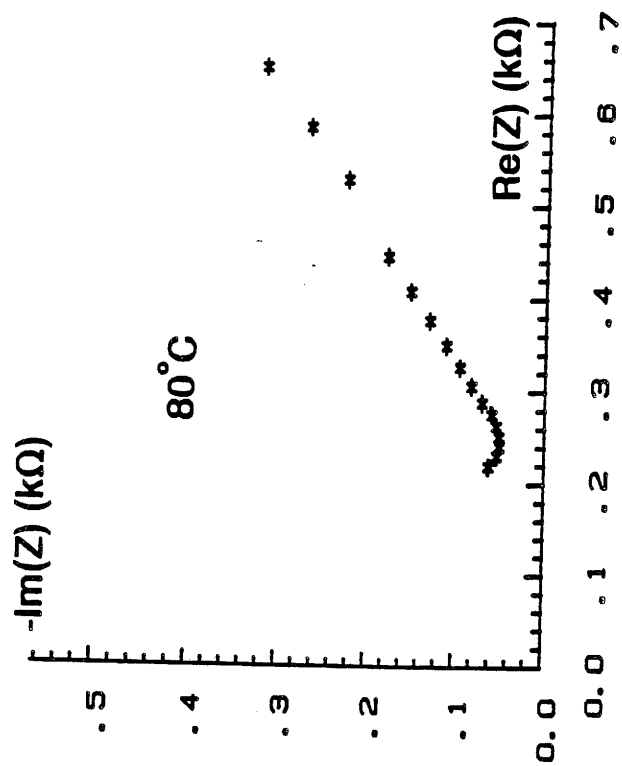
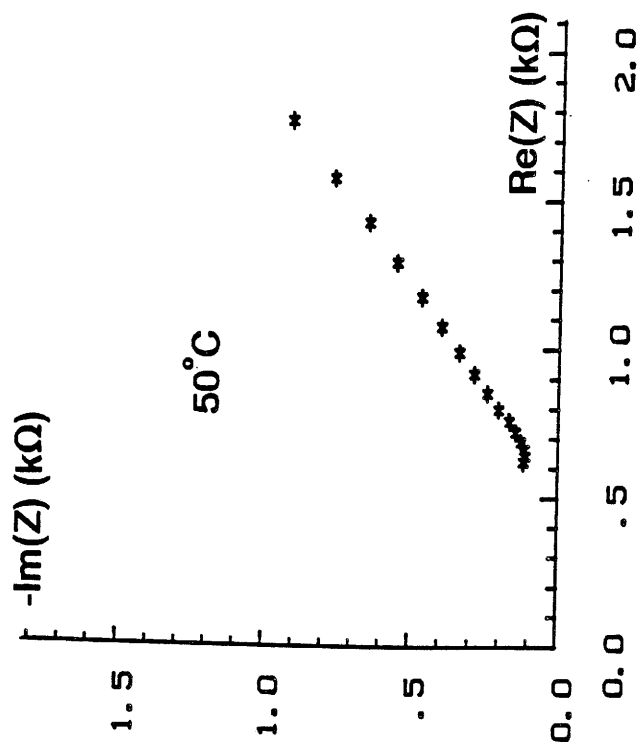
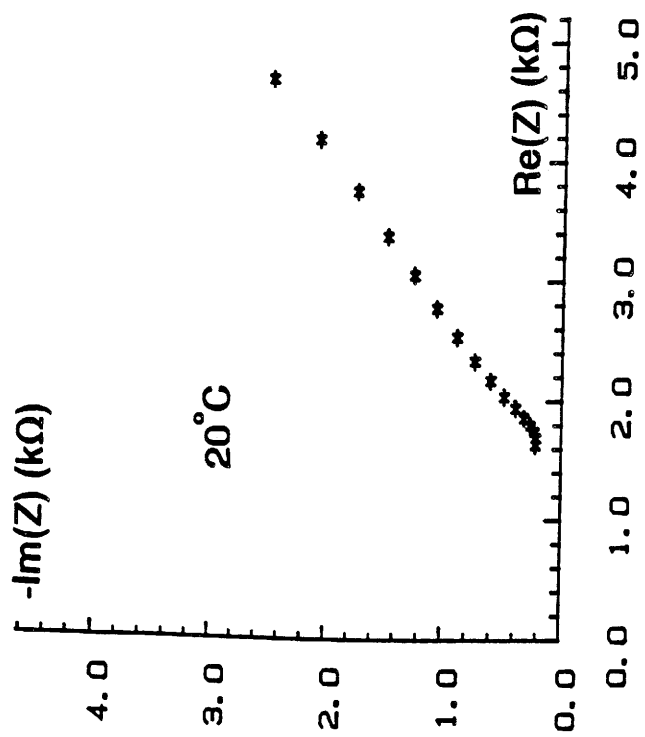


FIG. VI.4a

Diagrammes d'impédance complexe obtenus entre 100 kHz et 100 Hz avec des électrodes de TiS_2 à différentes températures lorsque la résistance de l'échantillon est faible.

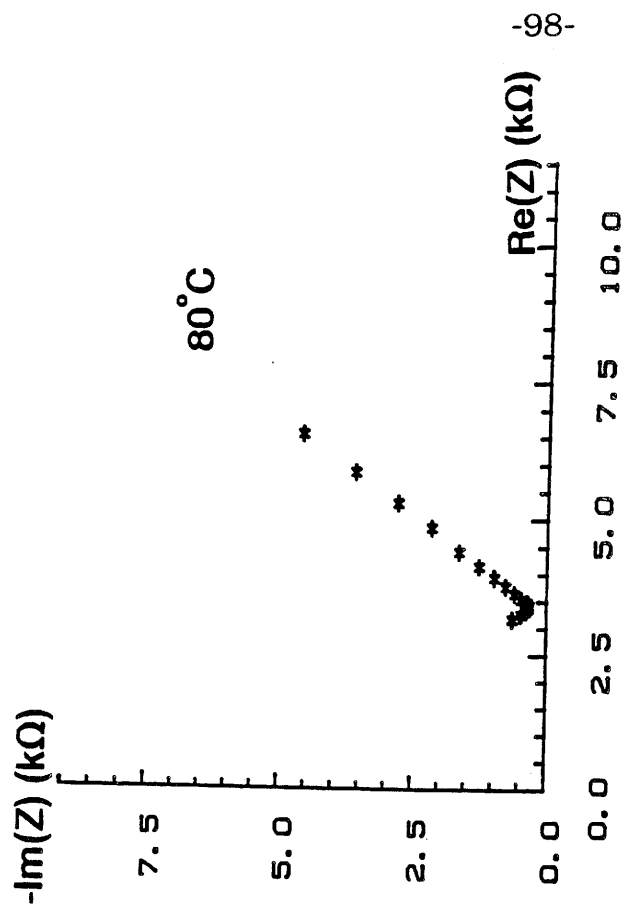
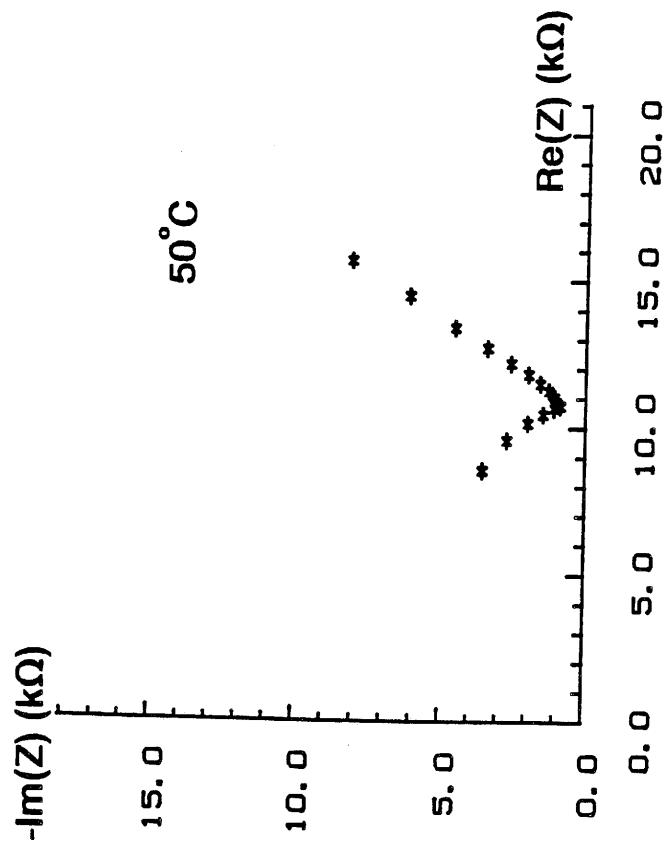
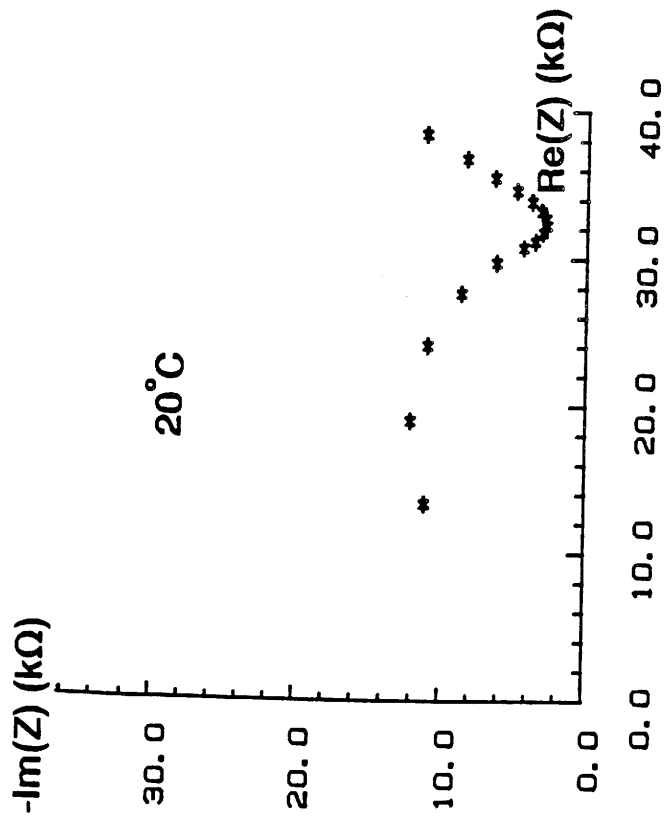


FIG. VI.4b

Diagrammes d'impédance complexe obtenus entre 100 kHz et 100 Hz avec des électrodes de TiS_2 à différentes températures lorsque la résistance de l'échantillon est grande.

VI.6. EFFET DE LA TREMPE SUR LA CONDUCTIVITE

Afin d'étudier l'influence de la vitesse de trempe sur les trois paramètres systématiquement mesurés ($\log \sigma_0$, ΔE et $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$), nous avons effectué pour un verre de même composition ($\text{B}_2\text{S}_3,2\text{Li}_2\text{S}$) deux trempes différentes :

- la première dans l'eau (trempe "classique"),
- la seconde à l'aide du four HF (trempe "rapide" : coulage entre deux plaques d'acier inoxydable).

L'échantillon a été préparé à partir du mélange de bore, de soufre et de Li_2S . Les produits broyés ont été introduits dans un creuset en carbone vitreux placé dans un tube de silice, lequel a ensuite été scellé sous vide. Après un chauffage de cet échantillon à 500°C durant 15 h et à 800°C durant 3 h, nous avons effectué une trempe à l'eau. Le même échantillon a été refondu à l'aide du four HF et trempé par coulage entre deux blocs métalliques. Dans ces deux cas, l'échantillon obtenu est transparent, homogène et de même couleur. La dépendance en température de la conductivité ($\log \sigma$ en fonction de $1000 / T(\text{K})$), présentée sur la figure VI.5, obéit à la loi d'Arrhénius. Les résultats sont également rassemblés dans le tableau VI.2.

$\text{B}_2\text{S}_3,2\text{Li}_2\text{S}$	$\log \sigma_0(\Omega.\text{cm})^{-1}$ $\pm 0,10$	ΔE (eV) $\pm 0,005$	$\log \sigma_{25^\circ\text{C}}(\Omega.\text{cm})^{-1}$ $\pm 0,05$
trempe "classique"	2,69	0,424	-4,48
trempe "rapide"	1,90	0,346	-3,94

Tableau VI.2

Comparaison de $\log \sigma_0$, ΔE et $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$ pour un verre de composition $\text{B}_2\text{S}_3,2\text{Li}_2\text{S}$ obtenu avec deux vitesses de trempe différentes.

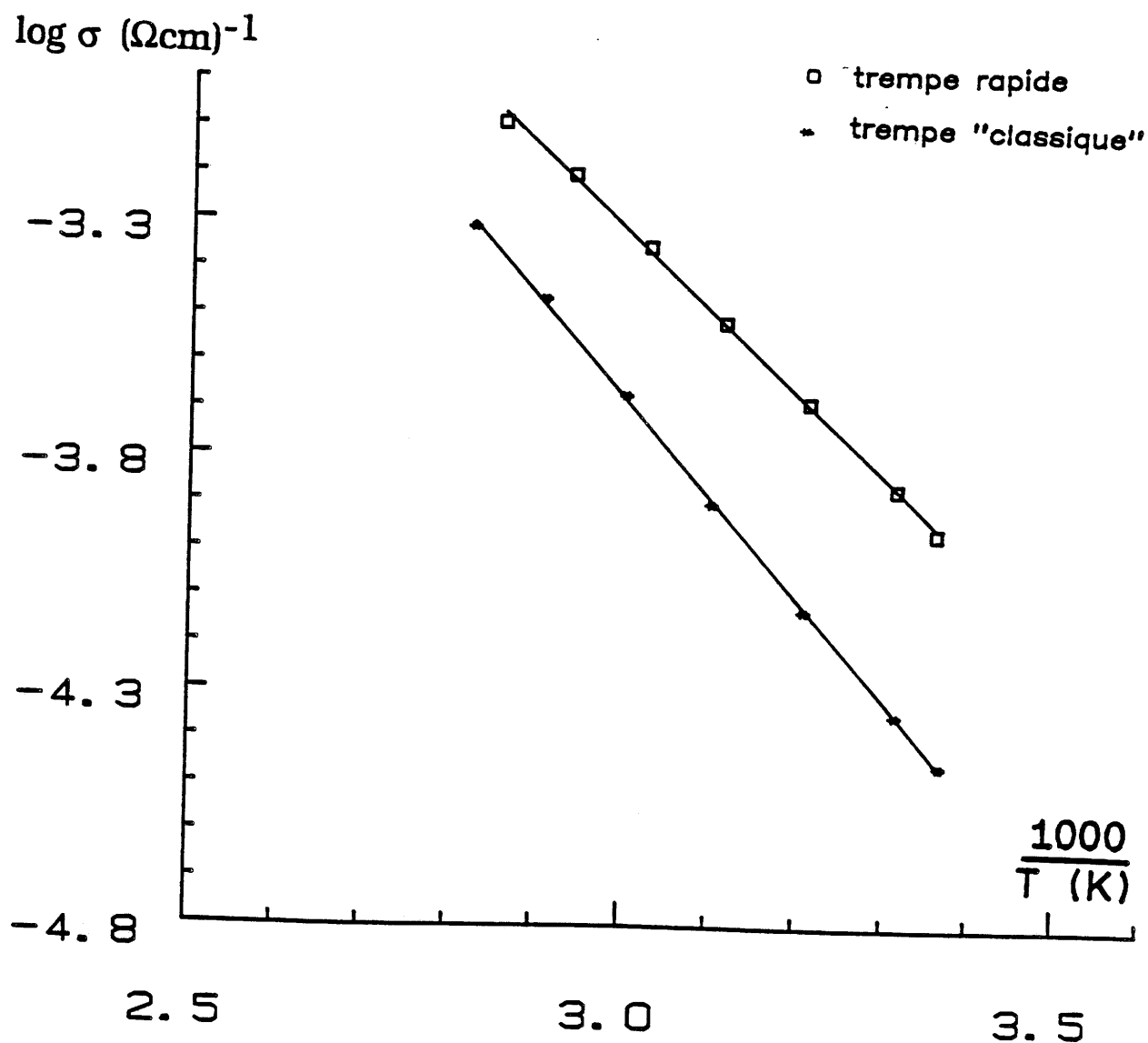


FIG. VI.5 Variation de la conductivité ($\log \sigma$) en fonction de $1000/T(K)$ pour un verre de composition $B_2S_3.2Li_2S$ obtenu avec deux vitesses de trempe différentes.

On peut noter que les valeurs obtenues sont différentes pour les deux échantillons. Le premier possède une énergie d'activation supérieure associée à une conductivité à 25°C inférieure à celle du second (malgré une augmentation de σ_0).

La différence des vitesses de trempe pourrait expliquer ce phénomène en considérant que le deuxième échantillon comporte un "volume libre" plus important, de même que des distances interatomiques plus grandes que dans le premier échantillon.

Il est important de remarquer que les résultats de conductivité obtenus pour un verre préparé à partir de B_2S_3 dans le four HF et pour l'échantillon n°2 (préparation à partir de bore et de soufre dans un creuset de carbone placé dans un tube de silice et refondu à l'aide du four HF), sont similaires. Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau VI.3.

$B_2S_3, 2Li_2S$	$\log \sigma_0 (\Omega.cm)^{-1}$ $\pm 0,10$	ΔE (eV) $\pm 0,005$	$\log \sigma_{25^\circ C} (\Omega.cm)^{-1}$ $\pm 0,05$
échantillon préparé à partir de (B+S) (retrempé)	1,90	0,346	-3,94
échantillon préparé à partir de B_2S_3	2,16	0,344	-3,65

Tableau VI.3

Comparaison des valeurs de $\log \sigma_0$, ΔE et $\log \sigma_{25^\circ C}$ pour un verre de même composition préparé par deux méthodes différentes.

Le même type de comportement (abaissement de l'énergie d'activation par un accroissement de la vitesse de trempe) a été observé avec des verres ternaires de composition $B_2S_3, 2Li_2S, pLiI$ ($0,15 \leq p \leq 2$) (Fig. VI.6).

Une première série d'échantillons a été préparée en partant de $B+S+Li_2S+LiI$ dans un creuset de carbone vitreux scellé sous vide dans un tube de silice. Après le traitement thermique déjà décrit, ils ont subi une trempe à l'eau.

Une deuxième série d'échantillons a été préparée à partir de $B_2S_3+Li_2S+LiI$ dans un creuset de carbone vitreux. Après fusion au four HF le liquide est trempé entre deux plaques d'acier.

L'évolution des trois paramètres mesurés en fonction du taux de LiI sera expliquée par la suite.

VI.7. ETUDE DES VERRES DU SYSTEME BINAIRE : $B_2S_3-Li_2S$

Les verres du système binaire (B_2S_3, nLi_2S) ont été préparés par fusion dans le four HF et coulage entre deux blocs métalliques (trempe "rapide"). La figure VI.7 montre la variation de la conductivité à 25°C, de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel en fonction du taux en modificateur Li_2S . On remarque une augmentation progressive de l'énergie d'activation tandis que le facteur pré-exponentiel augmente fortement. La conjugaison de ces facteurs (antagonistes) provoque une augmentation de la conductivité à 25°C. Les résultats obtenus sont présentés au tableau VI.4.

L'augmentation de la conductivité ionique à 25°C est donc liée à une augmentation de l'énergie d'activation. A notre connaissance, ce type de comportement n'a été observé qu'une fois par S. Susman et al. (14) sur des verres (B_2S_3, nNa_2S) ($n \geq 1$). Dans les autres cas, oxydes ou sulfures, l'augmentation de la conductivité avec le taux en modificateur résulte d'une diminution de l'énergie d'activation (15-19).

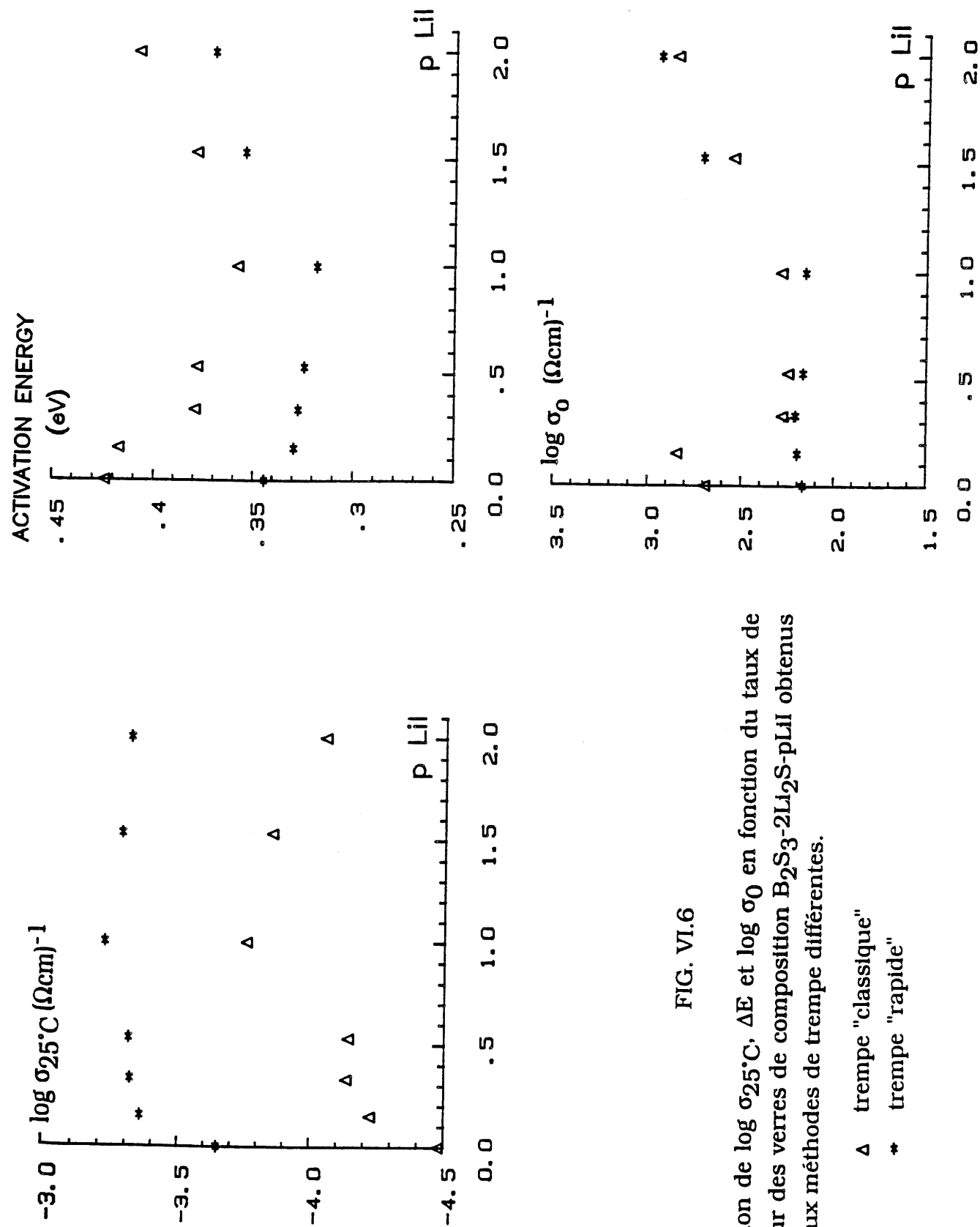


FIG. VI.6

Variation de $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$, ΔE et $\log \sigma_0$ en fonction du taux de LiI pour des verres de composition $\text{B}_2\text{S}_3\text{-}2\text{Li}_2\text{S-pLiI}$ obtenus par deux méthodes de trempe différentes.

- Δ trempe "classique"
- $*$ trempe "rapide"

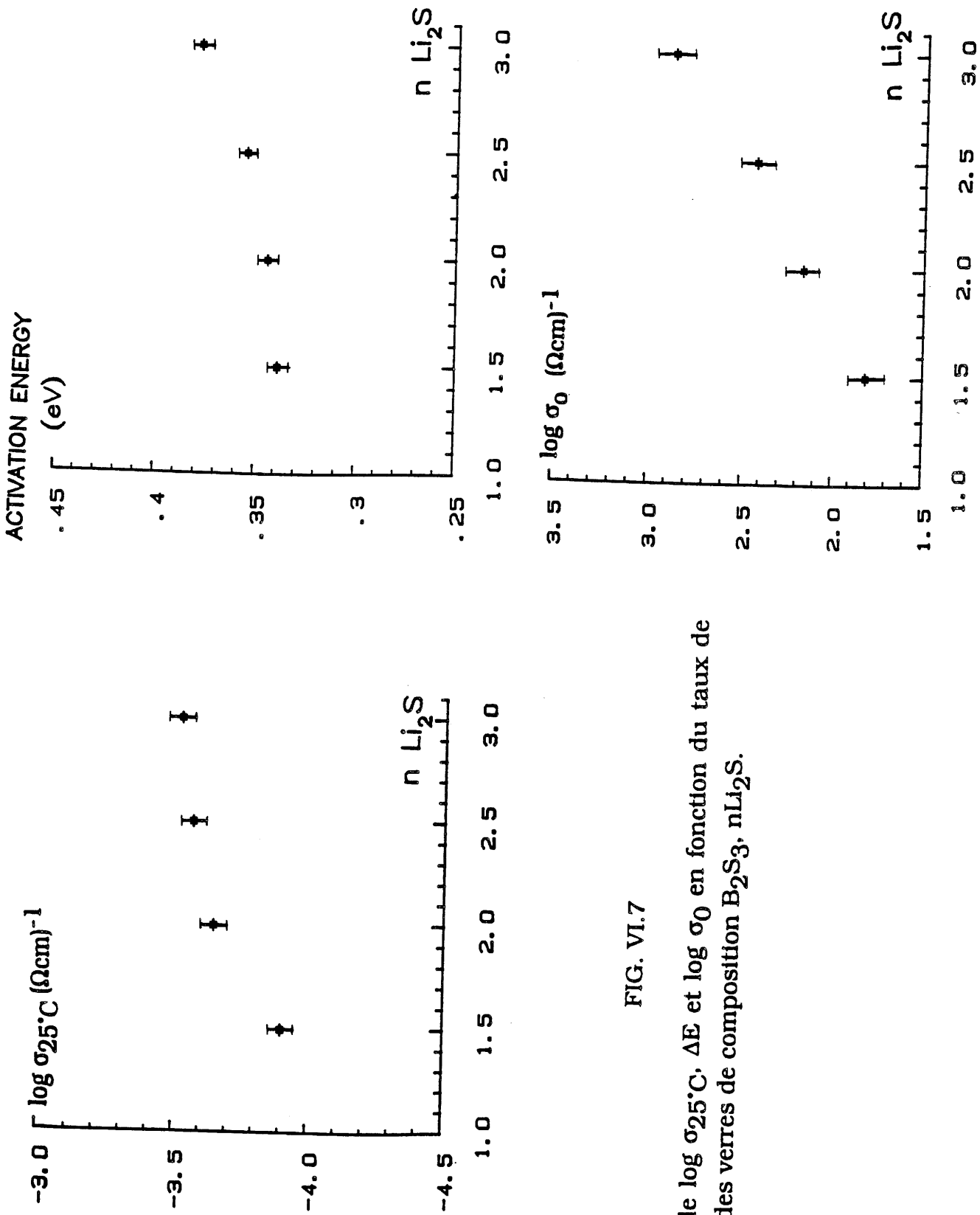


FIG. VI.7

Variation de $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$, ΔE et $\log \sigma_0$ en fonction du taux de Li_2S pour des verres de composition $\text{B}_2\text{S}_3 \cdot n\text{Li}_2\text{S}$.

<i>B₂S₃, nLi₂S</i>	<i>log σ₀ (Ωcm)⁻¹ ±0,10</i>	<i>ΔE (eV) ±0,005</i>	<i>log σ_{25°C} (Ωcm)⁻¹ ±0,05</i>
B ₂ S ₃ , 1,5Li ₂ S	1,81	0,338	-3,90
B ₂ S ₃ , 2Li ₂ S	2,17	0,344	-3,65
B ₂ S ₃ , 2,5Li ₂ S	2,43	0,355	-3,57
B ₂ S ₃ , 3Li ₂ S	2,87	0,378	-3,52

TABLEAU VI.4 Valeurs de log σ₀, ΔE et log σ_{25°C} obtenues pour les verres de composition B₂S₃-nLi₂S.

Par ailleurs, dans notre cas, σ_0 augmente sensiblement avec le taux en Li_2S , ce qui pourrait être associé à une augmentation du nombre des porteurs.

L'augmentation simultanée de ΔE (énergie d'activation) peut, quant à elle, être expliquée de la façon suivante : lorsque le taux en Li_2S augmente, la coordinence du bore passe de IV à III ($\text{BIV} \rightarrow \text{BIII}$) et les ions Li^+ ne sont donc plus associés à des atomes de bore en coordinence IV, mais de plus en plus à des atomes de soufre non pontants qui représentent une charge électrique négative beaucoup plus localisée et retiennent donc plus fortement ces ions. Il est donc raisonnable de penser que l'énergie d'activation augmente à la fois en raison d'une d'augmentation de l'énergie de création (ΔE_c) et de migration (ΔE_m) des ions mobiles.

Dans beaucoup d'autres systèmes de telles variations de coordinence dans le réseau formateur n'ont pas lieu, ce qui explique qu'une telle augmentation de l'énergie d'activation avec le taux en modificateur n'ait pas été observée.

Dans les verres à base de B_2O_3 , l'addition de $n \text{Li}_2\text{O}$ provoque le passage de $\text{BIII} \rightarrow \text{BIV}$ ($n < 1$), puis pour $n > 1$, la transformation inverse se produit ($\text{BIV} \rightarrow \text{BIII}$) associée à la formation d'oxygènes non pontants. Ces phénomènes complexes sont connus sous le nom d' "anomalie du bore".

A notre connaissance aucune mesure de conductivité n'a été faite dans le domaine où le taux de bore IV diminue ($n \geq 1$ pour les verres de compositions $\text{B}_2\text{O}_3, n\text{Li}_2\text{O}$).

Lorsque $0,2 \leq n \leq 0,6$ les résultats obtenus par plusieurs auteurs montrent que l'augmentation de la conductivité est liée à une diminution de l'énergie d'activation (8, 20-23). Dans ce même domaine l'évolution de σ_0 est très controversée (8, 21).

VI.8. ETUDE DES VERRES DU SYTEME TERNAIRE

VI.8.1. Choix de l'anion du "sel dopant"

Afin d'étudier l'effet du sel dopant (LiBr et LiI) sur la conductivité d'un verre binaire, nous avons utilisé des échantillons préparés dans les mêmes conditions. Les résultats sont donnés dans le tableau VI.5.

TiS ₂ /échantillons/TiS ₂	$\log \sigma_0 (\Omega\text{cm})^{-1}$ $\pm 0,10$	$\Delta E (\text{eV})$ $\pm 0,005$	$\log \sigma_{25^\circ\text{C}} (\Omega\text{cm})^{-1}$ $\pm 0,05$
B ₂ S ₃ , 1,2Li ₂ S, 1,6LiBr	1,97	0,392	-4,65
B ₂ S ₃ , 1,2Li ₂ S, 1,6LiI	2,59	0,352	-3,41

Tableau VI.5

Comparaison de $\log \sigma_0$, ΔE et $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$ pour deux verres dont l'anion du sel "dopant" est différent.

Des différences très nettes apparaissent. Les verres contenant LiI ont une conductivité bien supérieure à ceux contenant LiBr. Ceci confirme les résultats obtenus avec les verres à base d'oxydes (24, 25).

L'augmentation de la conductivité observée lorsque LiBr est remplacé par LiI résulte à la fois d'une diminution de l'énergie d'activation et d'une augmentation de σ_0 , ceci pourrait s'expliquer par :

- > l'augmentation du nombre d'ions mobiles du fait de la dissociation plus facile de LiI par rapport à LiBr,
- > l'augmentation de la mobilité par effet stérique des anions, qui est plus important dans le cas de I^- que de Br^- .

VI.8.2. Verres du système $B_2S_3-Li_2S-LiI$

Nous avons reporté aux figures VI.8 et VI.9 les variations de la conductivité à 25°C, de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel en fonction du taux de LiI pour les verres de compositions $(B_2S_3, 1,5Li_2S, pLiI)$ et $(B_2S_3, 2Li_2S, pLiI)$ ($0 \leq p \leq 2$). Dans les deux séries, deux domaines de composition sont mis en évidence :

- ① lorsque $0 \leq p \leq 1$, on constate une diminution de l'énergie d'activation provoquant une augmentation de la conductivité à température ambiante, alors que le facteur pré-exponentiel reste relativement constant. Les valeurs maximales de la conductivité correspondant aux valeurs minimales de l'énergie d'activation sont données au tableau VI.6,
- ② lorsque $1 < p \leq 2$, la conductivité diminue faiblement alors que l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel augmentent fortement.

Dans ce système, le taux d'atomes de bore en coordinence IV n'évolue pas (26).

● Dans le premier domaine, la diminution de l'énergie d'activation est probablement due à la présence d'ions I^- . Gros et polarisables, ces ions pourraient faciliter la migration des ions lithium de deux façons :

- en créant des sites intermédiaires,
- par effet stérique en "élargissant" le réseau.

On peut rappeler ici que dans le chapitre IV (Spectroscopie Raman), le pic à 430 cm^{-1} qui apparaissait dans les systèmes ternaires a été interprété comme étant dû à la répulsion des ions I^- sur les

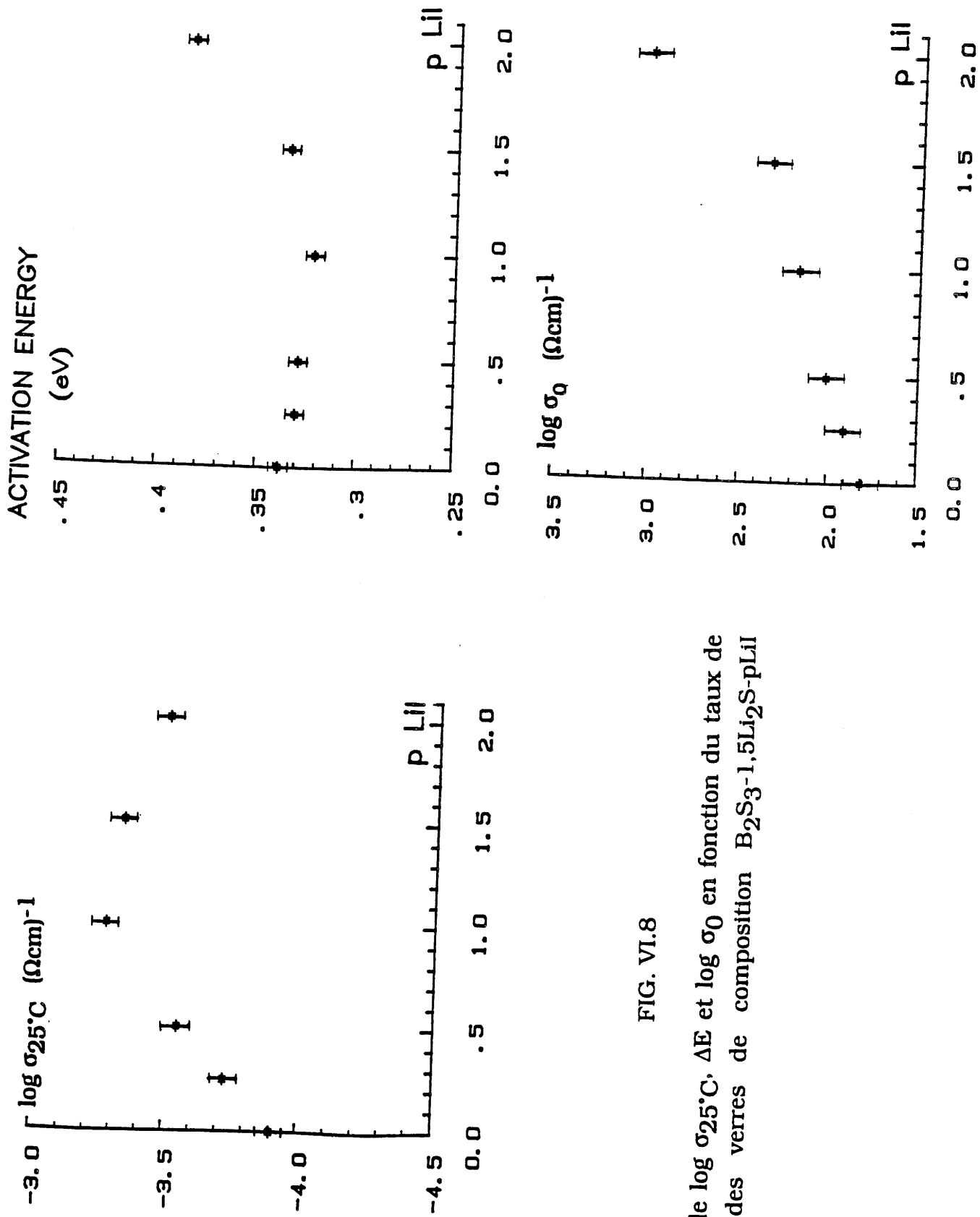


FIG. VI.8

Variation de $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$, ΔE et $\log \sigma_0$ en fonction du taux de LiI pour des verres de composition $\text{B}_2\text{S}_3\text{-}1.5\text{Li}_2\text{S-pLiI}$ ($0 \leq p \leq 2$).

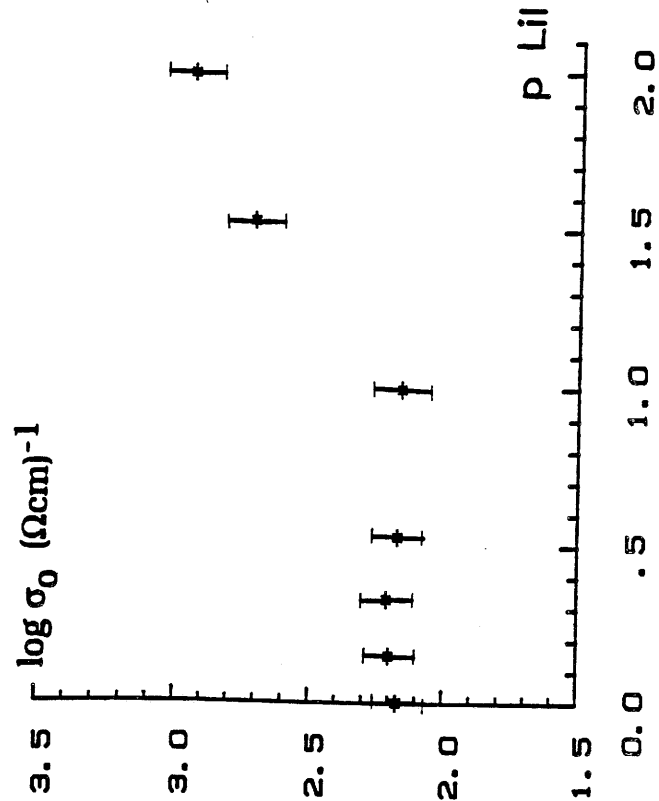
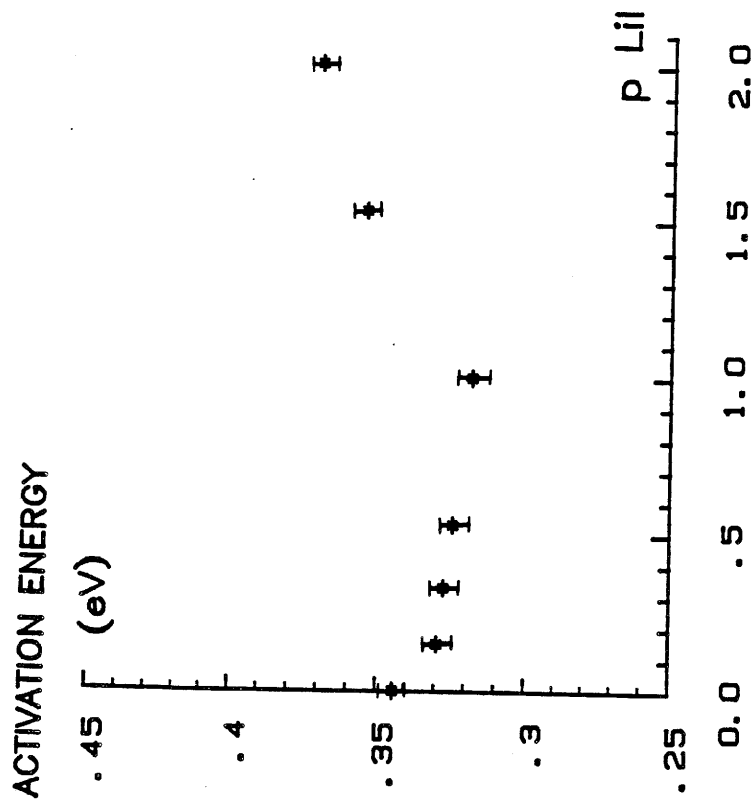


FIG. VI.9

Variation de $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$, ΔE et $\log \sigma_0$ en fonction du taux de LiI pour des verres de composition $\text{B}_2\text{S}_3\text{-}2\text{Li}_2\text{S-pLiI}$ ($0 \leq p \leq 2$).

atomes de soufre non pontants (ou des atomes de bore en site tétraédrique).

● Dans le deuxième domaine ($1 < p \leq 2$), l'augmentation de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel peuvent s'expliquer par la formation de microdomaines (agrégats) de LiI, trop petits pour diffracter les rayons X et donc pour être détectés. Les ions I^- ne servent donc plus de relais puisqu'ils ne sont plus inclus dans le réseau. On peut plutôt considérer les clusters (microdomaines pseudo-ordonnés) de LiI comme des obstacles dans la mesure où ils entraînent une augmentation de l'énergie d'activation. Il semblerait donc qu'il y ait coexistence de microdomaines d'iodure de lithium dans une matrice amorphe. L'interface entre ces deux constituants est une zone très riche en défauts comme l'ont montré certains auteurs dans le cas de mélanges de phases cristallisées (27). Le nombre de porteurs pourrait se trouver ainsi augmenté et ceci d'autant plus que la quantité d'iodure de lithium est importante.

Ce phénomène n'est cependant pas suffisamment important pour provoquer une augmentation de la conductivité montrant ainsi le rôle primordial que semble jouer l'effet stérique des ions iodure.

A notre connaissance, il n'y a pas d'autres systèmes des verres ternaires à base d'oxydes ou de sulfures présentant un extremum de l'énergie d'activation (ou de la conductivité). Dans les autres cas (17, 18, 23), on a généralement une augmentation de la conductivité (diminution de ΔE) jusqu'à la cristallisation du sel dopant donnant une conductivité limite similaire quel que soit le verre de base (cette valeur, voisine de $10^{-3}(\Omega\text{cm})^{-1}$ à 25°C correspond également au maximum obtenu dans notre cas). A la saturation, les ions I^- sont suffisamment proches pour que les ions Li^+ puissent se déplacer au sein de la matrice vitreuse par passage d'un ion I^- au voisin (18, 28, 29). La nature de celle-ci n'aurait alors que peu d'influence. Il paraît alors naturel que, lorsque l'on continue à ajouter LiI et que l'on forme des microdomaines pseudo-ordonnés, la nature de ce mécanisme soit modifiée et que les propriétés de conduction évoluent comme nous l'avons observé.

<i>Echantillons</i>	$\log \sigma_0 (\Omega cm)^{-1}$ $\pm 0,10$	$\Delta E (eV)$ $\pm 0,005$	$\log \sigma_{25^\circ C} (\Omega cm)^{-1}$ $\pm 0,05$
B ₂ S ₃ , 1,5Li ₂ S, 1LiI	2,17	0,322	-3,28
B ₂ S ₃ , 2Li ₂ S, 1LiI	2,15	0,318	-3,22

TABLEAU VI.6 Valeurs de $\log \sigma_0$ et de ΔE correspondant aux valeurs maximales de $\log \sigma_{25^\circ C}$ pour les verres B₂S₃-1,5Li₂S-pLiI et B₂S₃-2Li₂S-pLiI.

VI.9. VERRES DU SYSTEME : $B_2S_3-Li_2S-Na_2S$

Nous avons étudié les verres mixtes de compositions $B_2S_3, 2(xLi_2S, (1-x)Na_2S)$ ($0 \leq x \leq 1$). Les verres de ce système ont été préparés comme les verres des systèmes binaire et ternaire par fusion dans le four HF. Ils sont homogènes et transparents. La figure VI.10 montre la variation de la conductivité à 25°C, de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel en fonction de x. Ces résultats sont typiques d'un "effet d'alcalin mixte", phénomène mis en évidence dans de très nombreux systèmes vitreux lorsqu'un cation modificateur est progressivement substitué à un autre (30-36). On observe alors un minimum de la conductivité, qui résulte en fait de la combinaison d'un maximum à la fois de ΔE et de $\log \sigma_0$.

L'effet d'alcalin mixte n'a pas à ce jour reçu d'interprétation satisfaisante malgré les nombreuses propositions existant dans la littérature et dont la compilation la plus récente est celle publiée par M. Ingram (37). Il n'est pas possible ici de rentrer dans le détail des discussions sur la validité de ces théories. Les plus récentes d'entre elles se basent sur les aspects structuraux et concernent les mécanismes de migration des ions considérés. L'une des controverses fondamentales concerne en particulier la formation éventuelle de paires d'ions et leur rôle dans le phénomène. Nous nous contenterons ici de proposer une interprétation très phénoménologique et encore qualitative du phénomène observé dans les verres de ce système.

Selon nos hypothèses structurales, le verre considéré ($B_2S_3-2Li_2S$) est majoritairement constitué d'ions "pyrothioborate" $B_2S_5^{4-}$, également d'ions orthoborate BS_3^{3-} et d'entités basées sur des atomes de bore IV (cv. chapitre III). La plupart des ions alcalins sont donc "liés" à des atomes de soufre non pontants, eux-mêmes portés par des entités structurales aisément mobiles (à l'état liquide) les unes par rapport aux autres. On peut donc considérer que ces ions alcalins se trouvent dans des "sites" formés par les atomes de soufre non pontants. On peut par ailleurs estimer le rayon d'un tel ion $-S^-$ à une valeur de 1,6 Å. Sur cette base les rapports des tailles des cations et anions sont les suivants :

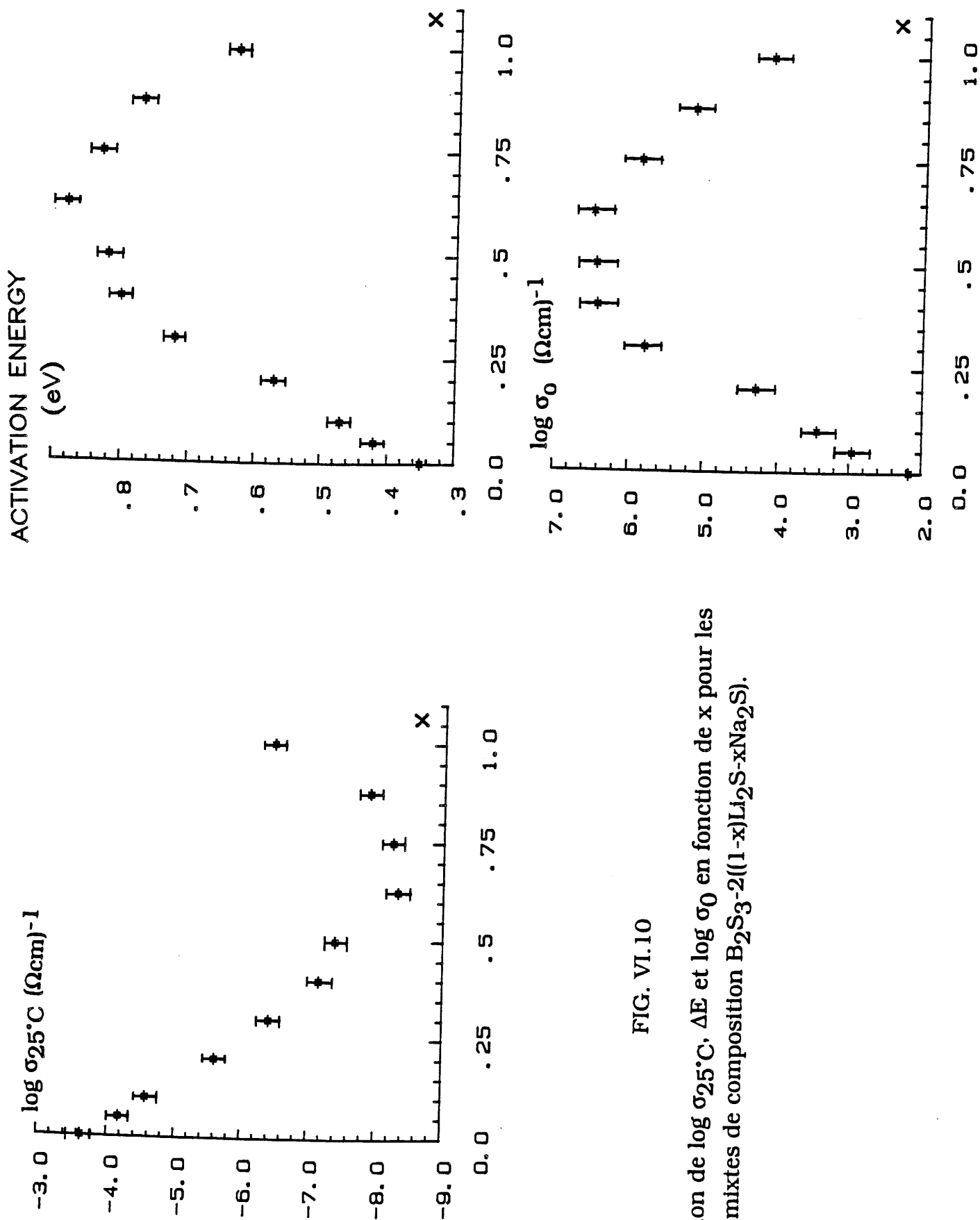


FIG. VI.10

Variation de $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$, ΔE et $\log \sigma_0$ en fonction de x pour les verres mixtes de composition $\text{B}_2\text{S}_3\text{-}2((1-x)\text{Li}_2\text{S-}x\text{Na}_2\text{S})$.

- $R_{Li^+}/S^- = 0,4$, ce qui suggère une coordination tétraédrique des ions S^- autour des cations Li^+ .
- $R_{Na^+}/S^- = 0,6$, ce qui suggère une coordination octaédrique des ions S^- autour des cations Na^+ .

Lorsqu'un seul des deux cations est présent, tous les sites sont vraisemblablement équivalents, d'où la possibilité de migration du cation de l'un à l'autre. En revanche, lorsque les deux types d'ions coexistent, un cation donné peut se trouver entouré des deux types de sites. Or, il n'est susceptible de se déplacer que vers ceux des sites voisins ayant une géométrie adaptée à sa taille. En conséquence, lorsque le nombre de sites voisins de nature différente est maximum, la conductivité sera minimale. Cette situation se produit généralement aux environs d'un taux égal des deux cations, la position exacte (dans notre cas $0,5 \leq x \leq 0,6$) étant vraisemblablement gouvernée par les volumes respectifs des deux types de sites.

VI.10. CONCLUSION

L'étude de la conduction ionique dans les verres à base de thioborates de lithium a permis de mettre en évidence les points suivants :

TiS_2 s'est avéré être le meilleur matériau utilisable comme électrode de mesure de la conductivité ionique des verres à base de thioborates de lithium, alors qu'un contact parfaitement non bloquant à l'aide d'électrodes de lithium est particulièrement difficile à obtenir.

Les échantillons préparés par trempe "rapide" possèdent une conductivité supérieure à celle de leurs homologues préparés par trempe "classique".

Dans le cas des verres binaires B_2S_3, nLi_2S l'augmentation de la conductivité ionique à 25°C observée lorsque n augmente est due à l'augmentation du facteur pré-exponentiel que l'on peut associer à une augmentation du nombre de porteurs, et qui l'emporte sur une augmentation simultanée de l'énergie d'activation. Ce dernier phénomène est vraisemblablement lié aux atomes de soufre non pontants dont le nombre augmente avec n et dont la charge, localisée dans le réseau, freinerait la progression des ions lithium.

L'addition d'iodure de lithium à un verre binaire augmente dans un premier temps ($p \leq 1$) sa conductivité. L'effet stérique des ions iodure semble être le phénomène primordial qui provoque la diminution de l'énergie d'activation. Le facteur pré-exponentiel est très peu affecté par l'addition de LiI suggérant ainsi que les ions lithium liés aux ions I^- participent peu à la conductivité.

Lorsque le taux de LiI augmente ($p > 1$), la conductivité ionique diminue. Ceci résulte d'une augmentation à la fois de l'énergie d'activation et de facteur pré-exponentiel. Ce phénomène pourrait être expliqué par la formation de clusters (ou microdomaines organisés de LiI) dû à une saturation de la phase vitreuse. Dans ce cas l'effet stérique des ions I^- ne s'exerce plus, on peut considérer que l'on a alors un électrolyte "composite" avec des phénomènes et des régions interfaciaux qui provoqueraient l'augmentation du nombre de porteurs. Cet effet n'est cependant pas suffisant pour entraîner une augmentation de la conductivité, confirmant par là l'importance de l'effet stérique des ions I^- .

Enfin, la substitution du sodium au lithium dans un verre binaire ($B_2S_3, 2Li_2S$) se traduit par un minimum de conductivité résultant d'un maximum à la fois du facteur pré-exponentiel et de l'énergie d'activation, phénomènes typiques de l'effet d'alcalin mixte. En l'absence d'une explication théorique satisfaisante de cet effet, nous en proposons une interprétation très qualitative basée sur la nature différente des sites adaptés à ces deux cations.

BIBLIOGRAPHIE

1. G. WARBURG
Ann. Phys., 21 (1884) 622.
2. W. VAN GOOL
Fast Ion Transport in Solids, North-Holland, Amsterdam (1973).
3. P. HAGENMULLER et W. VAN GOOL
Academic Press, New York (1978).
4. E.C. SUBBARAO
Solid Electrolytes and Their Applications, Plenum Press (1980).
5. J.E. BAUERLE
J. Phys. Chem. Solids, 30 (1969) 2657.
6. M. MENETRIER
Thèse de Docteur-Ingénieur, Université Bordeaux I (1985).
7. M. MAKYTA, A. LEVASSEUR et P. HAGENMULLER
Mat. Res. Bull., 19 (1984) 1361-1366.
8. H.L. TULLER, D.P. BUTTON et D.R. UHLMANN
J. Non Cryst. Solids, 40 (1980) 93-118.
9. D. RAVAINÉ et J.L. SOUQUET
J. Chem. Phys., 5 (1974) 693.
10. H.S. MAITI, A.R. KULKARNI et A. PAUL
Solid State Ionics, 9/10 (1983) 605-610.
11. J.G. THEVENIN et R.H. MULLER
J. Electrochem. Soc., 134 (2) (1987) 273.
12. J.H. KENNEDY et Z. ZHANG
J. Electrochem. Soc., 135 (4) (1988) 859.

13. S.C. VISCO, P. SPELLANE et J.H. KENNEDY
J. Electrochem. Soc., 132 (1985) 4.
14. S. SUSMAN, L. BOEHM, K. VOLIN et C. DELBECQ
Sol. State Ionics, 5 (1981) 667.
15. M. YOSHIYAGAWA et M. TOMOZAWA
J. Phys. Colloque, C9 (1982) 411.
16. Y. KAWAMOTO et M. NISHIDO
J. Non Cryst. Solids, 20 (1976) 393.
17. E. ROBINEL, B. CARRETTE et M. RIBES
J. Non Cryst. Solids, 57 (1983) 49.
18. A. PRADEL
Thèse d'Etat de l'Université de Montpellier (1988).
19. L. JUN
Thèse de l'Université Bordeaux I (1989).
20. M. KBALA
Thèse d'Etat de l'Université Bordeaux I (1984).
21. S. SMEDLEY et C. ANGELL
Mat. Res. Bull., 15 (1980) 421.
22. Y.H. HAN, N.J. KREIDEL et D.E. DAY
J. Non Cryst. Solids, 30 (1979) 241.
23. C.M. HONG et D.E. DAY
J. Appl. Phys., 50 (1979) 5352.
24. A. LEVASSEUR, J.C. BRETHOUS, J.M. REAU et
P. HAGENMULLER
Mat. Res. Bull., 14 (1979) 921.

25. J.P. MALUGANI, A. WASNIEWSKI, M. DOREAU, G. ROBERT et R. MERCIER
Mat. Res. Bull., 13 (1978) 1009.
26. K.H. SUH, A. HOJAJI, G. VILLENEUVE, M. MENETRIER, A. LEVASSEUR
J. Non Cryst. Solids (en cours de parution).
27. J.P. PHIPPS et D.H. WHITMORE
Sol. State. Ionics, 9/10 (1983) 123.
28. B. CARRETTE, E. ROBINEL et M. RIBES
Glass Technology, 24 (3) (1983) 157.
29. J.L. SOUQUET
Sol. State Ionics, 5 (1981) 77.
30. D.E. DAY
J. Non Cryst. Solids, 21 (1976) 343-372.
31. G.B. ROUSE, J.M. GORDON et W. Jr. RISEN
J. Non Cryst. Solids, 33 (1979) 83-94.
32. K.J. RAO et H.G.K. SUNDOR
Phys. Chem. Glasses, 21 (6) (1980) 216.
33. A. KONE, J.C. REGGIANI et J.L. SOUQUET
Sol. State Ionics, 9/10 (1983) 709-716.
34. M.P. THOMAS, N.L. PETERSON et E. HUTCHINSON
J. Am. Ceram. Soc., 68 (2) (1985) 99-104.
35. B.V.R. CHOWDARI et K. RADHAKRISHNAN
Sol. State Ionics, 23 (1987) 81-88.
36. J. KAWAMURA, R. SATO, S. MISHINA et M. SHIMOJI
Sol. State Ionics, 25 (1987) 155-164.

37. M.D. INGRAM

Phys. Chem. Glasses, 28 (6) (1987) 215.

CONCLUSION GENERALE

Le but de ce travail était de réaliser une approche structurale des verres du système B_2S_3 - Li_2S - LiI et de corréler cet aspect à l'évolution de leurs propriétés de conduction ionique.

La préparation et la manipulation de ces matériaux sont particulièrement contraignantes et délicates en raison de leur extrême hygroscopicité, ce qui explique sans doute que, malgré leurs excellentes caractéristiques, très peu d'études fondamentales leur aient été consacrées. En revanche, cet inconvénient n'est pas un obstacle à leur utilisation dans des cellules électrochimiques basées sur le lithium, lui-même hygroscopique. Ces matériaux ont donc été préparés par fusion des constituants (qui nécessitent eux-mêmes une fastidieuse préparation), au moyen d'un four haute fréquence et coulée en atmosphère rigoureusement contrôlée.

L'environnement du bore (triangulaire ou tétraédrique) a été déterminé par RMN (^{11}B). Nous avons ainsi pu montrer que B_2S_3 vitreux ne comporte que des atomes de bore en coordinence triangulaire, ce qui n'était pas la conclusion d'études antérieures en raison de la mauvaise qualité des matériaux utilisés. Dans le système binaire $B_2S_{3,n}Li_2S$ ($1 \leq n \leq 3$), le taux de bore IV est maximal pour $B_2S_{3,1}Li_2S$ et diminue lorsque n augmente ; il s'annule pratiquement pour $B_2S_{3,3}Li_2S$. De plus, la présence du sel "dopant", LiI , ne modifie pas la coordinence des atomes de bore du verre binaire de base.

Sur ces bases, nous avons proposé une hypothèse structurale pour ces matériaux en nous appuyant sur la structure de B_2S_3 cristallisé. B_2S_3 vitreux serait ainsi constitué de chaînes infinies formées de triangles BS_3 liés par des sommets et/ou des arêtes. La présence du modificateur Li_2S provoque à la fois l'apparition d'atomes de soufre non pontants (sur des atomes de bore triangulaires) et d'atomes de bore en coordinence IV. Lorsque n passe de 1 à 3, le nombre d'atomes de soufre non pontants augmente, ce qui se traduit par la rupture progressive des chaînes et la présence d'entités structurales anioniques de moins en moins étendues. Ainsi, le verre de composition $B_2S_{3,3}Li_2S$ serait formé d'ions BS_3^{3-} dont la cohésion est assurée par les ions Li^+ venant également de Li_2S . Ces hypothèses

structurales ont servi de base à l'interprétation des études mentionnées ci-dessous.

La spectroscopie Raman a été interprétée sur la base de la présence d'entités triangulaires et tétraédriques autour des atomes de bore. Pour B_2S_3 vitreux, elle a permis de distinguer les triangles BS_3 selon qu'ils partagent ou non une arête avec un autre triangle. Pour les verres du système binaire, nous avons suggéré que le nombre d'atomes de soufre non pontants sur un atome de bore triangulaire ne peut se détecter d'après le spectre Raman. Enfin, pour les verres du système ternaire, la spectroscopie Raman a permis de mettre en évidence l'interaction des ion I^- sur les entités structurales (également anioniques) puisque, sans en modifier la nature, ils en altèrent les caractéristiques vibrationnelles.

La spectroscopie RPE a permis de détecter un centre paramagnétique très minoritaire, attribué à la présence d'un excès de soufre qui se traduit par l'existence d'entités $>B-S-S^\bullet$. La concentration de ce centre varie selon la composition du verre, ce dont nous avons rendu compte par un mécanisme de formation du défaut à l'état liquide prenant en compte les entités structurales hypothétiques des verres de différente composition.

La dernière partie de ce travail est consacrée à l'étude de la conduction ionique dans ces matériaux.

L'effet de la vitesse de trempe a été mis en évidence ; une augmentation de celle-ci provoque un accroissement de la conductivité à température ambiante par diminution de l'énergie d'activation.

Dans le système binaire, la conductivité à température ambiante augmente avec n , malgré une augmentation simultanée de l'énergie d'activation (c'est en fait une forte augmentation du facteur pré-exponentiel qui provoque l'augmentation de la conductivité). Nous avons attribué ce phénomène, contraire au comportement de la plupart des autres systèmes vitreux étudiés par ailleurs, à la faculté qu'a le bore de présenter deux coordinences : lorsque n augmente, les atomes de bore tétraédriques sont progressivement remplacés par des atomes de bore triangulaires portant des atomes de soufre non pontants. Or, ces

derniers représentent une charge négative beaucoup plus localisée, ils ont donc tendance à retenir plus fortement les ions Li^+ . Cependant, ceux-ci étant par ailleurs plus nombreux, l'effet global est une augmentation de la conductivité à température ambiante.

Dans le système ternaire, $\text{B}_2\text{S}_3, n\text{Li}_2\text{S}, p\text{LiI}$ ($0 \leq p \leq 2$), l'augmentation de la conductivité à température ambiante provoquée par l'ajout de LiI résulte d'une diminution de l'énergie d'activation, le facteur pré-exponentiel ne variant pas significativement. Ceci suggère l'importance du rôle stérique de l'anion I^- qui peut faciliter la mobilité des ions Li^+ . Nous avons également mis en évidence qu'au-delà de $p \approx 1$, la présence de LiI se traduit au contraire par une diminution de la conductivité à température ambiante, que nous avons attribuée à la présence de microdomaines de LiI, non détectables par les rayons X en raison de leur petite taille.

Enfin, nous avons étudié les verres "mixtes" du système $\text{B}_2\text{S}_3-2((1-x)\text{Li}_2\text{S}, x\text{Na}_2\text{S})$ qui présentent un "effet d'alcalin mixte" tout à fait typique, c'est-à-dire un maximum à la fois du facteur pré-exponentiel et de l'énergie d'activation, qui se traduisent par un minimum de la conductivité à température ambiante pour $x \sim 0,55$. Nous proposons une interprétation phénoménologique de ce phénomène très controversé, basée sur l'existence de sites de natures différentes pour les deux ions alcalins considérés, adaptés à leurs tailles respectives.

Un travail parallèle à celui présenté ici est en cours de réalisation, d'une part pour expliquer les mécanismes de conduction ionique et, d'autre part, tester une approche théorique de cette structure basée sur des mesures de diffraction X et de neutrons (distribution radiale de densité électronique).

ANNEXE
RAPPELS THEORIQUES SUR LA RMN

I.1. PRINCIPES

Un noyau est considéré comme une charge sphérique et tournant autour d'un axe dont le moment cinétique angulaire est P et le moment magnétique est μ qui rend compte du paramagnétisme nucléaire.

μ et P sont reliés par la relation :

$\mu = \gamma P$ où γ représente le rapport gyromagnétique

$P = \hbar I$, donc $\mu = \gamma \hbar I$ (avec I : nombre quantique de spin du noyau).

Dans un champ magnétique H_0 choisi suivant l'axe z , d'après la théorie classique, les moments subissent un mouvement de précession autour de H_0 à la fréquence de Larmor ν_0 : $2 \pi \nu_0 = \gamma H_0$

Le noyau acquiert une énergie $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0$.

En théorie quantique, l'interaction entre le moment dipolaire et le champ magnétique H_0 conduit à un ensemble de niveaux Zeeman :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = -\gamma \hbar I H_0$$

$$= -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = -\gamma \hbar I H_0 = -2 \pi \nu_0 \hbar I = -\omega_0 \hbar I$$

donc $E = -m_I \omega_0 \hbar$

où m_I est le nombre quantique magnétique qui peut prendre $2I + 1$ valeurs : $I, I-1, \dots, -I$. Si $I = 1/2$, l'énergie magnétique ne peut prendre que deux valeurs $+1/2$ et $-1/2$. Les spins se distribuent entre les deux niveaux d'énergie.

Les transitions permises entre les niveaux adjacents ($\Delta m_I = \pm 1$) peuvent être induites en plongeant le système dans un rayonnement électromagnétique dont la fréquence ν_0 satisfait à la condition de résonance : $h \nu_0 = g \mu_0 H$.

Les niveaux sont également espacés, il y a une seule fréquence de résonance dans ce cas : la fréquence de transition est dite fréquence de Larmor. On obtient à la résonance une raie d'absorption qui se trouvera élargie du fait de diverses interactions :

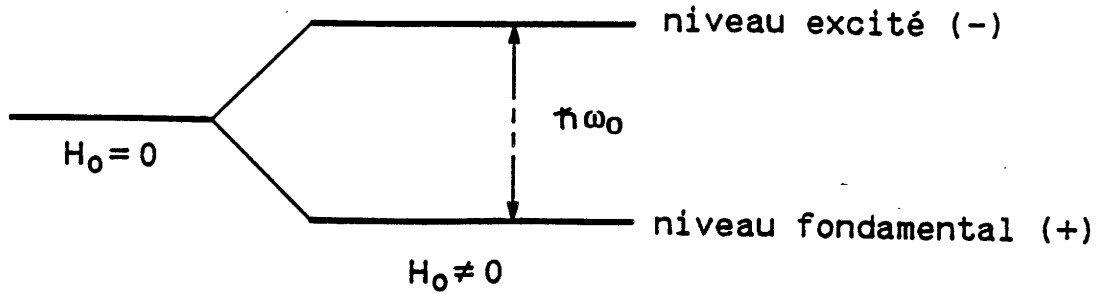


FIG. A.1.1

Effet d'un champ magnétique statique H_0 sur un système de spin $1/2$.

Dans une expérience de RMN, on applique un champ radiofréquence H_1 de pulsation ω_0 suivant une direction normale à H_0 . Ce champ (H_1) entraîne des transitions entre les différents niveaux d'énergie. Si l'on supprime H_1 , des processus de relaxation permettent de rétablir les populations initiales.

En RMN pulsée : le système est déséquilibré par l'application d'un champ de radiofréquence H_1 , de forte amplitude (son intensité est telle que les transitions spontanées deviennent négligeables devant les transitions induites). Dans un repère tournant à la vitesse ω_0 autour de H_0 , H_1 a pour effet de faire devier l'aimantation M_0 d'un angle $\alpha = \gamma H_1 \tau$ où τ est le temps pendant lequel H_1 est appliqué.

- si $\alpha = \pi/2$, l'aimantation a basculé dans le plan $X' - Y'$ (pulse $\pi/2$)
- si $\alpha = \pi$, l'aimantation est renversée ($-M_0$) (pulse π).

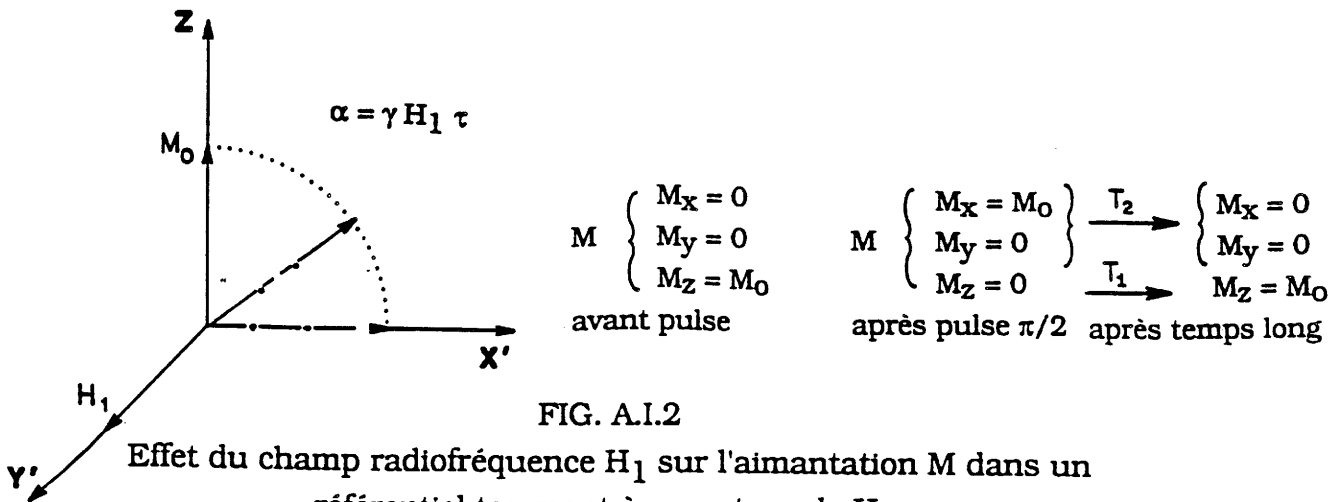


FIG. A.1.2

Effet du champ radiofréquence H_1 sur l'aimantation M dans un référentiel tournant à ω_0 autour de H_0 .

I.2. EFFETS DES INTERACTIONS STATIQUES SUR LE SPECTRE D'ABSORPTION

En théorie, le spectre d'absorption devrait être une raie extrêmement fine centrée sur ω_0 . Mais dans la réalité, les spins interagissent fortement entre eux et avec leur environnement, ce qui provoque des élargissements, des déplacements, des éclatements de la raie de résonance. L'analyse du spectre obtenu permet donc d'obtenir des renseignements sur l'environnement du système de spin.

I.2.1. Interactions dipolaires

Les spins, possédant des moments magnétiques, interagissent avec leurs voisins en créant un champ magnétique local en leur site H_1 .

La valeur moyenne de ce champ local reste, dans tous les cas, faible ($\approx 1-10$ G) devant le champ statique H_0 ($\approx 1-20$ kG). Toutefois, le spin, soumis non plus au seul champ statique mais à la somme des deux champs, ne tournera plus à la fréquence de Larmor ω_0 mais à $\omega_0 + \Delta\omega_0$. Comme cette composante varie d'un spin à l'autre, il y aura une dispersion des fréquences de Larmor autour de ω_0 , ce qui se traduira par un élargissement de la raie de résonance.

Ce phénomène est dû aussi bien à l'interaction des spins de même nature qu'à celle des spins de nature différente. Seule la composante du champ local parallèle à H_0 intervient de façon efficace dans la dispersion des fréquences.

Une autre composante du champ local peut jouer un rôle important : les spins "1" ont un mouvement de précession autour de H_0 à la fréquence $\omega_1 = \gamma_1 H_0$; le champ local qu'ils génèrent sur les autres spins "2" va donc avoir une composante tournant à cette même fréquence. Pour des spins de natures différentes, "1" est différent de "2", cette composante aura peu d'effet puisqu'elle est loin des conditions de résonance, mais il en va autrement pour des spins de même nature "1" = "2". Dans ce cas, le champ local fluctuant, vu par un spin, peut induire des transitions : c'est le phénomène (up-down) $\uparrow\downarrow$. Il a, lui aussi, une conséquence sur l'élargissement de la raie de résonance.

En mécanique quantique, le champ dipolaire H_1 est traité comme une perturbation de la résonance, qui se traduit par un éclatement des sous niveaux Zeeman.

I.2.2. Interactions quadripolaires

Les noyaux dont le spin est supérieur à $1/2$, comme dans notre cas (^1B ($I = 3/2$)), ont une distribution de charge non sphérique ; cette asymétrie entraîne un moment électrique quadripolaire qui affecte le temps de relaxation et le couplage avec un noyau voisin en interagissant avec tout gradient de champ électrique existant à l'endroit du noyau. De tels gradients proviennent, soit de la distribution des électrons de liaisons autour des noyaux, soit des charges présentes sur d'autres ions ($eq = V_{zz}$).

L'effet de cette interaction est de modifier les niveaux d'énergies Zeeman nucléaire. Nous limiterons ces développements à des noyaux de spin $I = 3/2$, puisque c'est le cas pour le noyau ^1B qui est l'objet de notre étude.

Au premier ordre les niveaux d'énergie sont modifiés de la manière représentée à la figure A.I.3. On voit que la transition $1/2 \rightarrow -1/2$ n'est pas déplacée et que les transitions $3/2 \rightarrow +1/2$ et $-1/2 \rightarrow -3/2$ se trouvent de part et d'autre de la transition centrale. On doit donc observer théoriquement trois raies de résonance. Cependant, la position des raies satellites dépend aussi de l'angle que font les axes principaux X, Y et Z du gradient du champ électrique avec le champ magnétique appliqué.

Ainsi, lors de l'étude de poudre ou de verres, l'étalement est tel que les raies satellites disparaissent dans le bruit de fond et seule la raie centrale est visible.

Au second ordre la position de la raie centrale est déplacée de manière significative d'une valeur qui dépend à la fois de l'interaction quadripolaire et de l'angle que font les axes principaux avec le champ

magnétique appliqué. En particulier, pour une symétrie axiale lorsque $I = 3/2$, le déplacement s'exprime par la relation :

$$\Delta\nu = \frac{3}{64\nu_0} \left(\frac{e^2 q Q}{h} \right)^2 (1 - \cos^2 \theta) (9 \cos^2 \theta - 1)$$

θ = angle entre l'axe z et H_0 .

Pour une poudre ou un verre le spectre est la résultante de toutes les orientations possibles du cristal qui sont équiprobables, ce qui a pour conséquence un élargissement de la raie qui, en outre, devient dissymétrique (Fig. A.I.4).

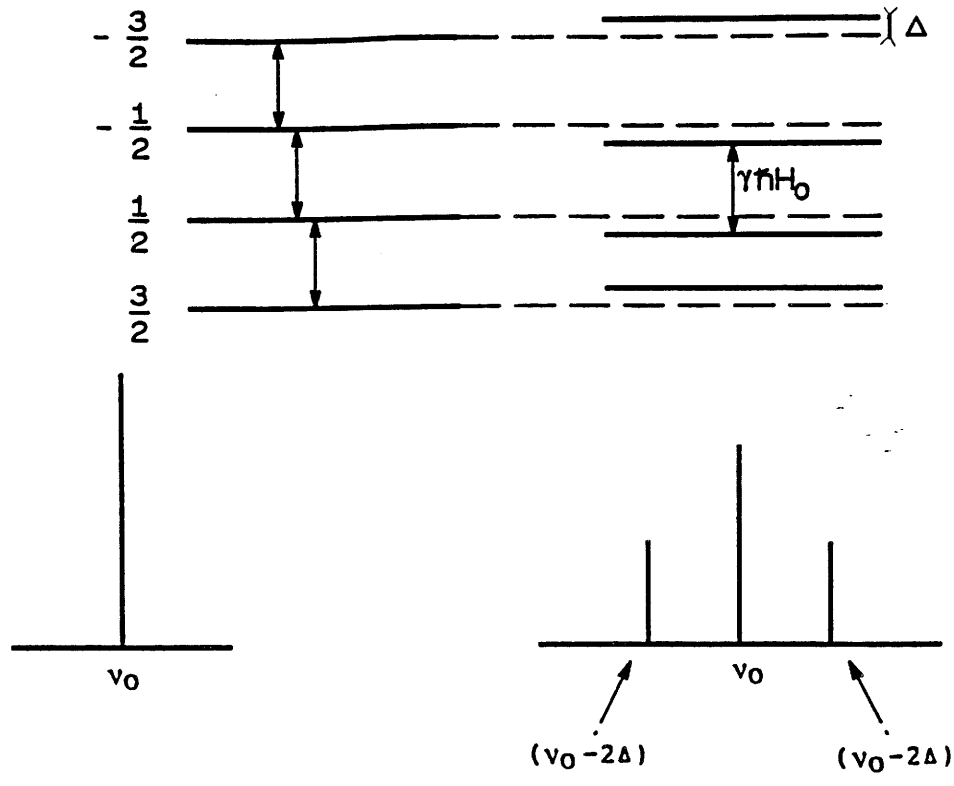


FIG. A.1.3 Niveaux d'énergie et éclatement de la raie de résonance en présence d'un effet quadripolaire du premier ordre ($I = 3/2$).

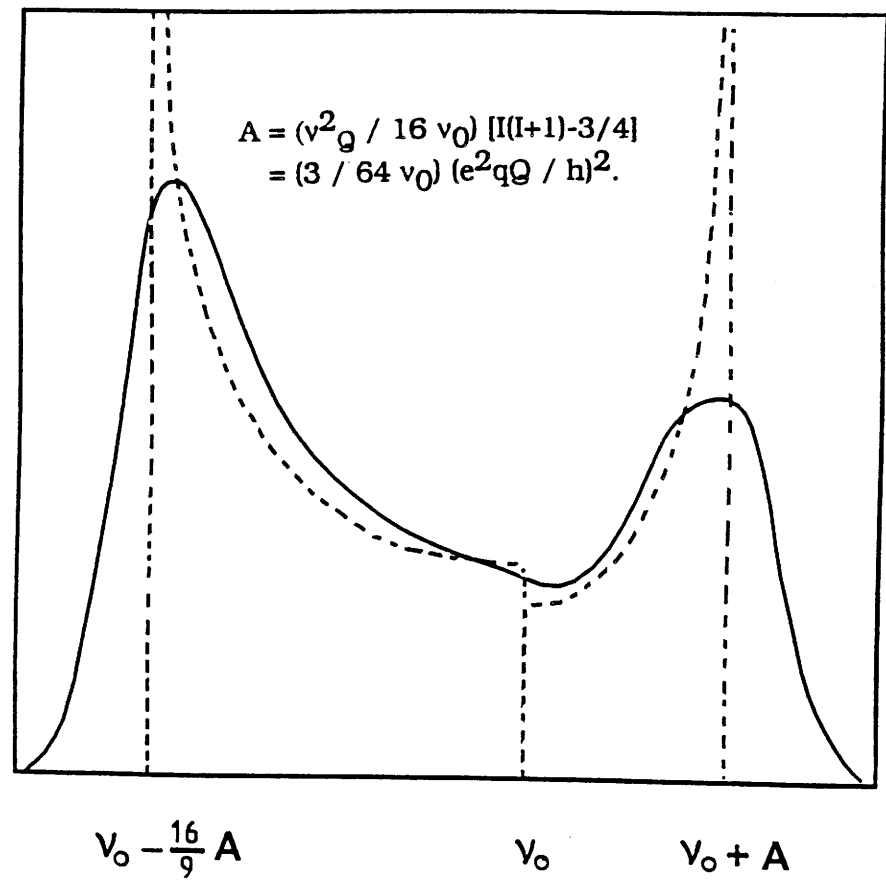


FIG. A.1.4 Structure de la raie centrale en présence d'un effet quadripolaire du deuxième ordre ($I = 3/2$).

LEGENDE DES FIGURES

- FIG. I.1 Domaine vitreux du système B_2S_3 - Li_2S - LiI obtenu dans les conditions indiquées dans le texte.
- FIG. II.1 Spectre de RMN (^{11}B) de B_2S_3 vitreux.
- FIG. II.2 Spectre de RMN (^{11}B) des verres de composition B_2S_3 , nLi_2S .
- FIG. II.3 Evolution du pourcentage d'atomes de bore en coordinence 4 ($N_4 = BIV / (BIII+BIV)$) en fonction de n pour les échantillons vitreux suivants :
- *- (B_2S_3 , nLi_2S)
 - + (B_2S_3 , nLi_2S , LiI)
 - ✦ (B_2S_3 , nLi_2S , $2LiI$)
 - Δ-- (B_2S_3 , nTl_2S) (Réf. 6)
 - ◇-- (B_2O_3 , nLi_2O) (Réf. 7)
- BIV : atome de bore en coordinence 4
BIII : atome de bore en coordinence 3.
- FIG. II.4 Spectres de RMN (^{11}B) des verres de composition B_2S_3 - $1,5Li_2S$ - $pLiI$ ($p = 0, 1$ et 2).
- FIG. III.1 Projection sur le plan xOy de la structure cristalline de B_2S_3 proposée par H.Y. Chen (2).
- FIG. III.2 Projection de la structure cristalline de B_2S_3 proposée par H. Diercks et al. (3).
- FIG. III.3 Représentation schématique d'une chaîne de la structure proposée pour B_2S_3 vitreux.
- FIG. III.4 Représentation schématique des entités structurales proposées pour les verres de composition B_2S_3 , nLi_2S ($n = 1, 2, 3$).

- FIG. IV.1 Spectre Raman de B_2S_3 vitreux.
- FIG. IV.2a Spectre Raman de B_2S_3 obtenu par F.L. Galeener (1).
- FIG. IV.2b Types de vibration proposés par F.L. Galeener pour B_2S_3 (1).
- FIG. IV.3 Les trois modes de vibration actifs en Raman pour un triangle BS_3 (symétrie D_{3h})
(a) mode de vibration à haute fréquence
(b) et (c) modes de vibration à basse fréquence.
- FIG. IV.4 Spectre Raman de CS_3^{2-} (solution aqueuse de $Na_2CS_3 \cdot 2H_2O$, stabilisé par NaOH) présenté par A. Müller (4) (symétrie D_{3h}).
- FIG. IV.5 Représentation schématique d'une chaîne de la structure proposée pour B_2S_3 vitreux, faisant apparaître les différentes sortes de triangles (T_1 , T_2 , T_3) et de cycles R_1 , R_2).
- FIG. IV.6 Spectres Raman des verres de composition $B_2S_3 \cdot nLi_2S$ ($1 \leq n \leq 3$).
- FIG. IV.7 Spectre Raman du borate $B_2O_3 \cdot 3Li_2O$ cristallisé obtenu par M. Tatsumisago et al. (15).
- FIG. IV.8 Evolution du pourcentage de l'intensité du pic à 495 cm^{-1} par rapport à l'ensemble des deux pics 495 et 448 cm^{-1}
[% $I(495\text{ cm}^{-1}) = I(495\text{ cm}^{-1}) \times 100 / (I(495\text{ cm}^{-1}) + I(448\text{ cm}^{-1}))$]
- FIG. IV.9 Diagramme énergétique d'orbitales moléculaires pour les entités $BS_{3/2}$, $(BS_3)^{3-}$ et $(BS_{4/2})^-$.
- FIG. IV.10 Comparaison des niveaux d'énergie pour les entités $BS_{3/2}$ et $(BS_{4/2})^-$.
- FIG. IV.11 Spectres Raman des verres du système ternaire de composition $(B_2S_3 - 1,5Li_2S - pLiI)$ ($0 \leq p \leq 1,5$).

- FIG. IV.12 Spectres Raman des verres du système ternaire de composition $(\text{B}_2\text{S}_3\text{-}2\text{Li}_2\text{S-pLiI})$ ($0 \leq p \leq 1,53$).
- FIG. V.1 L'effet Zeeman et la transition RPE.
- FIG. V.2 Spectre de RPE des verres de composition $\text{B}_2\text{S}_3, n\text{Li}_2\text{S}$ ($1 \leq n < 3$) et $\text{B}_2\text{S}_3, n\text{Li}_2\text{S, pLiI}$.
- FIG. V.3 Variation de l'intensité du signal RPE en fonction du taux en Li_2S pour des verres de composition $\text{B}_2\text{S}_3, n\text{Li}_2\text{S}$.
- FIG. V.4 Variation de l'inverse de l'intensité relative du signal de RPE en fonction de la température.
- FIG. V.5 Spectre de RPE de B_2S_3 vitreux après irradiation.
- FIG. V.6 Spectre de RPE des verres de composition $\text{B}_2\text{S}_3, n\text{Li}_2\text{S}$ après irradiation ($1 \leq n < 3$).
- FIG. VI.1 Schéma du circuit électrique de mesure d'impédance complexe.
- FIG. VI.2 Diagrammes d'impédance complexe théoriques pour un matériau conducteur ionique
(a) dans le cas d'électrodes non bloquantes
(b) dans le cas d'électrodes bloquantes.
- FIG. VI.3a Diagrammes d'impédance complexe obtenus entre 100 kHz et 1 Hz avec des électrodes de lithium à différentes températures lorsque la résistance de l'échantillon est faible.
- FIG. VI.3b Diagrammes d'impédance complexe obtenus entre 100 kHz et 1 Hz avec des électrodes de lithium à différentes températures lorsque la résistance de l'échantillon est grande.

- FIG. VI.4a Diagrammes d'impédance complexe obtenus entre 100 kHz et 100 Hz avec des électrodes de TiS_2 à différentes températures lorsque la résistance de l'échantillon est faible.
- FIG. VI.4b Diagrammes d'impédance complexe obtenus entre 100 kHz et 100 Hz avec des électrodes de TiS_2 à différentes températures lorsque la résistance de l'échantillon est grande.
- FIG. VI.5 Variation de la conductivité ($\log \sigma$) en fonction de $1000/T(K)$ pour un verre de composition $\text{B}_2\text{S}_3\text{-}2\text{Li}_2\text{S}$ obtenu avec deux vitesses de trempe différentes.
- FIG. VI.6 Variation de $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$, ΔE et $\log \sigma_0$ en fonction du taux de LiI pour des verres de composition $\text{B}_2\text{S}_3\text{-}2\text{Li}_2\text{S-pLiI}$ obtenus par deux méthodes de trempe différentes.
- FIG. VI.7 Variation de $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$, ΔE et $\log \sigma_0$ en fonction du taux de Li_2S pour des verres de composition $\text{B}_2\text{S}_3\text{-}n\text{Li}_2\text{S}$.
- FIG. VI.8 Variation de $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$, ΔE et $\log \sigma_0$ en fonction du taux de LiI pour des verres de composition $\text{B}_2\text{S}_3\text{-}1,5\text{Li}_2\text{S-pLiI}$ ($0 \leq p \leq 2$).
- FIG. VI.9 Variation de $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$, ΔE et $\log \sigma_0$ en fonction du taux de LiI pour des verres de composition $\text{B}_2\text{S}_3\text{-}2\text{Li}_2\text{S-pLiI}$ ($0 \leq p \leq 2$).
- FIG. VI.10 Variation de $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$, ΔE et $\log \sigma_0$ en fonction de x pour les verres mixtes de composition $\text{B}_2\text{S}_3\text{-}2((1-x)\text{Li}_2\text{S-xNa}_2\text{S})$.

- FIG. A.1.1 Effet d'un champ magnétique statique H_0 sur un système de spin $1/2$.
- FIG. A.1.2 Effet du champ radiofréquence H_1 sur l'aimantation M dans un référentiel tournant à ω_0 autour de H_0 .
- FIG. A.1.3 Niveaux d'énergie et éclatement de la raie de résonance en présence d'un effet quadripolaire du premier ordre ($I = 3/2$).
- FIG. A.1.4 Structure de la raie centrale en présence d'un effet quadripolaire du deuxième ordre ($I = 3/2$).

LEGENDE DES TABLEAUX

TABLEAU I.1	Résultats du dosage de quelques échantillons vitreux du système B_2S_3 - Li_2S - LiI .
TABLEAU V.1	Nature des centres paramagnétiques détectés dans différents composés soufrés.
TABLEAU VI.1	Comparaison des valeurs de $\log \sigma_0$, ΔE et $\log \sigma_{25^\circ C}$ obtenues pour un même échantillon avec deux électrodes de mesure différentes.
TABLEAU VI.2	Comparaison des valeurs de $\log \sigma_0$, ΔE et $\log \sigma_{25^\circ C}$ pour un verre de composition $(B_2S_3, 2Li_2S)$ obtenu avec deux vitesses de trempe différentes.
TABLEAU VI.3	Comparaison des valeurs de $\log \sigma_0$, ΔE et $\log \sigma_{25^\circ C}$ pour un verre de même composition préparé par deux méthodes différentes.
TABLEAU VI.4	Valeurs de $\log \sigma_0$, ΔE et $\log \sigma_{25^\circ C}$ obtenues pour les verres de composition B_2S_3 - nLi_2S .
TABLEAU VI.5	Comparaison des valeurs de $\log \sigma_0$, ΔE et $\log \sigma_{25^\circ C}$ pour deux verres dont l'anion du sel "dopant" est différent.
TABLEAU VI.6	Valeurs de $\log \sigma_0$ et de ΔE correspondant aux valeurs maximales de $\log \sigma_{25^\circ C}$ pour les verres B_2S_3 - $1,5Li_2S$ - $pLiI$ et B_2S_3 - $2Li_2S$ - $pLiI$.

Vu et permis D'imprimer

Talence, Le 12 Novembre 1990

Le président de l'Université BordeauxI