



**HAL**  
open science

# Simulation structurale et approche des mécanismes de conduction ionique dans des verres à base de thioborates de lithium

Claude Estournès

► **To cite this version:**

Claude Estournès. Simulation structurale et approche des mécanismes de conduction ionique dans des verres à base de thioborates de lithium. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1992. Français. NNT : 1992BOR10547 . tel-00620410

**HAL Id: tel-00620410**

**<https://theses.hal.science/tel-00620410>**

Submitted on 7 Sep 2011

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

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

# THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

PAR

**Claude ESTOURNES**

*Maitre ès-Sciences et Techniques*

---

SIMULATION STRUCTURALE ET APPROCHE DES MECANISMES DE  
CONDUCTION IONIQUE DANS DES VERRS A BASE DE THIOBORATES DE  
LITHIUM.

---

*Soutenu le 24 Avril 1992 devant la commission d'examen :*

M.	P.	HAGENMULLER, Professeur .....	<i>Président</i>
M.	J.	ETOURNEAU, Professeur .....	
M.	H.	GASPAROUX, Professeur .....	<i>Examineurs</i>
M.	K.J.	RAO, Professeur .....	
M.	S.R.	ELLIOTT, Professeur .....	
Melle.	A.	PRADEL, Chargée de recherche au CNRS .....	
M.	A.Y.	LEROUX, Professeur .....	
M.	M.	MENETRIER, Ingénieur de recherche au CNRS .....	
M.	A.	LEVASSEUR, Professeur .....	

*A mes parents,*

*A mon frère et à ma soeur,*

*A toute ma famille,*

*A Christine,*

*A tous mes proches.*

*Ce travail a été réalisé dans le groupe "Ionique du Solide", interface entre le Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS dirigé par Monsieur le Professeur **J. ETOURNEAU** et l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux dirigée par Monsieur Le Professeur **H. GASPAROUX**. Qu'ils veuillent agréer ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'ils m'ont réservé et pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger cette thèse.*

*Que Monsieur le Professeur **P. HAGENMULLER** veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance pour avoir accepté de présider le Jury de cette thèse.*

*Monsieur **K.J. RAO**, Professeur au laboratoire "Solid State and Structural Chemistry Unit" (Bangalore, Inde) me fait l'honneur de juger ce travail et de participer à mon Jury de thèse. Je lui exprime toute ma reconnaissance et je le remercie pour toutes les nombreuses discussions que nous avons eues et les précieux conseils qu'il m'a prodigués.*

*Durant les trois années de thèse, six mois ont été effectués au "Physical Chemistry Department, Cambridge University" (Royaume-Uni) dans l'équipe dirigée par Monsieur le Professeur **S.R. ELLIOTT**, à qui je témoigne toute ma gratitude pour cette période passée sous sa direction. Il me fait également l'honneur de juger ce travail et de participer à mon Jury de thèse. Je lui exprime toute ma reconnaissance.*

*Je tiens également à remercier, le **CNRS** et la **ROYAL SOCIETY** (Royaume-Uni) pour l'aide financière qu'elles m'ont apportée pendant cette période passée au Royaume-Uni, ainsi que les autorités du **LABORATOIRE DE CHIMIE** et de **TRINITY COLLEGE de CAMBRIDGE** de m'avoir reçues dans leur institution.*

*Je remercie également, Mademoiselle **A. PRADEL**, Chargée de recherche au CNRS, d'avoir accepté de faire partie de ce Jury de thèse.*

*Je tiens à remercier Monsieur **A.Y. LEROUX**, Professeur au Centre de Recherche de Mathématiques (Mathématiques Appliquées) de l'Université de Bordeaux I, pour ces conseils fructueux et pour avoir mobilisé son temps et accepté de faire partie de ce Jury de thèse.*

Je remercie également Monsieur **M. MENETRIER**, Ingénieur de recherche au CNRS, qui a co-dirigé ce travail. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour le soutien constant qu'il m'a apporté et pour l'aide précieuse qu'il m'a fournie lors de l'élaboration de ce mémoire.

Monsieur **A. LEVASSEUR**, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux, a assuré la direction de cette thèse avec beaucoup de compétence et d'efficacité. Je tiens à le remercier tout particulièrement pour son aide quotidienne et la gentillesse dont il a su faire preuve à mon égard.

Je remercie également Monsieur **C. DELMAS**, co-responsable de l'Equipe "Ionique du Solide" pour ses conseils amicaux.

Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma reconnaissance à ceux qui ont participé à la réalisation de ce travail :

**M. RIBES**, de m'avoir gentiment accueilli dans le Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux à l'Université de Montpellier II qu'il dirige, ainsi que pour les conseils qu'il m'a prodigués dans le domaine des études de conductivité ionique en fonction de la fréquence.

**P. CHIEUX**, de l'Institut Laue Langevin pour les études de diffusion de neutrons sur les verres.

**A.P. OWENS**, du "Physical Chemistry Department, Cambridge University", pour toute son expérience dans les traitements des mesures de diffusion de neutrons pour les matériaux amorphes.

**D. GONBEAU, G. PFISTER-GUILLOUZO et C. GUIMON** du Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de l'Université de Pau et des Pays de L'Adour pour les études par Spectroscopie de photoélectrons X.

**A. MOSSET**, du Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales du Laboratoire d'Optique Electronique du CNRS à Toulouse, qui nous a aimablement fourni un programme informatique permettant de traiter des données de diffusion de rayons X sur des matériaux amorphes.

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

Je tiens aussi à remercier tous les chercheurs et techniciens du Laboratoire qui ont contribué à ce travail et en particulier **C. DENAGE, H. DUJARRIC, B. LESTIENNE, L. RABARDEL, L. TRUT** et **J. VILLOT**.

Mes remerciements vont également à mes collègues du Laboratoire et tout particulièrement à : **H. AURADOU, A. DEMOURGUES, L. GAUTIER, L. GUERLOU-DEMOURGUES, E. HICKEY, K.S. HAN, F. MIRAMBET, A. ROUGIER, I. SAADOUNE, V. SARATHY, E. SCHMIDT, M.C.R. SHASTRY** et **P. VINATIER**.

Mes remerciements s'adressent également à la **COMMISSION DES COMMUNAUTES EUROPEENNES** et à la **REGION AQUITAINE** pour l'aide matérielle qu'elles ont apportée à ce travail.

## SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION.</u>	page 1
Bibliographie.	4

## CHAPITRE I

### PARTIE EXPERIMENTALE

I.1. <u>PREPARATION DES VERRES DU SYSTEME B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>S-LiI.</u>	10
I.1.1. Préparation de B <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .	11
I.1.2. Préparation de B <sub>2</sub> S <sub>3</sub> vitreux.	12
I.1.3. Préparation de B <sub>2</sub> S <sub>3</sub> vitreux à partir de bore et de soufre.	12
I.1.4. Préparation des verres binaires et ternaires : (1-x)B <sub>2</sub> S <sub>3</sub> xLi <sub>2</sub> S et (1-y)[(1-x)B <sub>2</sub> S <sub>3</sub> xLi <sub>2</sub> S] yLiI.	14
I.1.4.1. Première méthode.	14
I.1.4.2. Deuxième méthode.	14
I.2. <u>TECHNIQUES EXPERIMENTALES.</u>	17
I.2.1. Diffusion de neutrons.	18
I.2.1.1. Expériences de diffusion de neutrons.	18
I.2.2. Diffusion des Rayons X.	21
I.2.3. Cristallisation des verres.	22
I.2.4. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).	22
I.2.5. Densité.	23
I.2.6. Calorimétrie différentielle.	23
I.2.7. Conductivité ionique.	25
I.2.8. Conductivité ionique à fréquence variable.	29
Bibliographie.	30

## CHAPITRE II

### APPROCHE STRUCTURALE

II.1. <u>GENERALITES.</u>	33
II.1.1. Ordre structural dans les matériaux amorphes.	34
II.1.1.1. Ordre à courte distance.	34
II.1.1.2. Ordre à moyenne distance.	35
Ordre moyenne distance petite échelle.	35
Ordre moyenne distance échelle intermédiaire.	35
Ordre moyenne distance grande échelle.	36
II.1.1.3. Ordre à longue distance.	36
II.1.2. Moyens d'investigation.	36
II.1.2.1. Ordre à courte distance.	36
II.1.2.3. Ordre à moyenne distance.	38
II.1.2.3. Ordre à longue distance.	39
II.2. <u>RAPPEL DES HYPOTHESES STRUCTURALES RELATIVES</u> <u>AUX VERRES DU SYSTEME <math>B_2S_3</math>-<math>Li_2S</math>-<math>LiI</math>.</u>	40
II.3. <u>ETUDE DE <math>B_2S_3</math> VITREUX PAR DIFFUSION DES RAYONS X</u> <u>ET MODELISATION STRUCTURALE.</u>	48
II.3.1. Diffusion de rayons X sur $B_2S_3$ vitreux.	49
II.3.2. Modélisation structurale.	51
II.3.2.1. Modélisation de $B_2S_3$ .	53
a) <i>Lecture des paramètres.</i>	53
b) <i>Phase d'ensemencement.</i>	53
c) <i>Phase de croissance.</i>	56
II.3.2.2. Programme de calcul de la densité.	61
II.3.2.3. Programme de calcul de la fonction de distribution radiale.	61
II.3.3. Discussion des résultats obtenus.	61
II.4. <u>DIFFUSION DE NEUTRONS SUR LES VERRES DU SYSTEME BINAIRE</u> <u><math>B_2S_3</math> - <math>Li_2S</math>.</u>	69
II.4.1. Résultats.	71

II.4.2. Discussion.	94
II.4.3. Conclusion.	98
II.5. <u>SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X SUR B<sub>2</sub>S<sub>3</sub></u>	99
II.6. <u>CRISTALLISATION DES VERRES DU SYSTEME BINAIRE B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - Li<sub>2</sub>S</u>	108
II.6.1. Travaux antérieurs.	109
II.6.1.1. Travaux de F. Chopin.	109
II.6.1.2. Travaux de P. Zum Hebel et al.	111
II.6.2. Cristallisation des verres binaires.	114
 Bibliographie.	 117

CHAPITRE III

CONDUCTIVITE IONIQUE

III.1. <u>ETUDE DE L'INFLUENCE DU RECUIT ET DE LA VITESSE DE TREMPÉ SUR LA CONDUCTION IONIQUE DES VERRES BINAIRES.</u>	119
III.1.1. Influence du recuit.	120
III.1.2. Influence de la vitesse de trempe.	120
III.2. <u>EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE EN FONCTION DE LA COMPOSITION POUR LES VERRES DU SYSTEME B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>S-LiI.</u>	123
III.2.1. Influence du modificateur.	124
III.2.2. Influence du sel dopant.	126
III.3. <u>EVOLUTION DE LA DENSITE EN FONCTION DE LA COMPOSITION POUR LES VERRES DU SYSTEME B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>S-LiI.</u>	127
III.3.1. Influence du modificateur.	128
III.3.2. Influence du sel dopant.	130

<b>III.4. <u>ETUDE DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE DES VERRS DU SYSTEME</u></b>	
$B_2S_3$ - $Li_2S$ - $LiI$	132
III.4.1. Influence du modificateur.	133
III.4.1.1. Conductivité ionique.	133
III.4.1.2. "Decoupling Index".	136
III.4.1.3. Conclusion.	139
III.4.2. Influence du sel dopant.	139
<b>III.5. <u>MODELE DE CONDUCTION DANS LES VERRS DU SYSTEME</u></b>	
$B_2S_3$ - $Li_2S$ - $LiI$ <u>LES PLUS MODIFIES.</u>	147
III.5.1. Modèle.	149
III.5.2. Calcul des énergies.	152
III.5.2.1. Energies coulombiennes.	152
Etat fondamental.	155
Etat excité.	155
III.5.2.2. Energies de polarisation.	156
Etat fondamental.	157
Etat excité.	157
III.5.2.3. Energies de répulsion.	160
Etat fondamental.	161
Etat excité.	161
III.5.2.4. Energie de contrainte.	161
III.5.3. Evaluation de l'énergie d'activation.	162
III.5.3.1. Evaluation des différents paramètres.	162
Evaluation de $B$ et $\rho$ .	162
Estimation des polarisabilités $\alpha_+$ de l'ion $Li^+$ et $\alpha_-$ des ions $S^-$ .	164
Evaluation de $\epsilon$ et $G$ .	165
III.5.3.2. Calcul de $E_a$ par minimisation de $\Delta E$ en fonction de $\delta$ .	165
III.5.4. Conclusion.	171
<b>III.6. <u>ETUDE DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE EN FONCTION DE LA</u></b>	
<u>FREQUENCE POUR LES VERRS DE COMPOSITION <math>(1-x)B_2S_3 \cdot xLi_2S</math>.</u>	172
III.6.1. Généralités.	173
III.6.2. Etude des verres binaires.	176
III.6.3. Conclusion.	179
Bibliographie.	180

<u>CONCLUSION GENERALE.</u>	180
<u>ANNEXES.</u>	187
ANNEXE 1 : Diffusion de neutrons.	188
ANNEXE 2 : Spectroscopie de photoélectrons X.	203
ANNEXE 3 : Conductivité ionique.	208
<u>LISTE DES FIGURES.</u>	215
<u>LISTE DES TABLEAUX.</u>	223

**INTRODUCTION**

Les composés à base de sulfure de bore ont suscité la curiosité des scientifiques depuis de nombreuses années [1-4]. P. Hagenmuller, F. Chopin et A. Hardy ont été les premiers à publier des travaux sur des thioborates alcalins cristallisés obtenus dans les systèmes  $B_2S_3-Li_2S$ ,  $B_2S_3-Na_2S$  et  $B_2S_3-K_2S$  [5-7]. Au même moment, P.W. Gilles et al. ont commencé une série de publications sur  $B_2S_3$  cristallisé [8-16]. Ce composé a également fait l'objet de travaux en Union Soviétique par Y.K. Grinberg et al. [17-18]. Des spectroscopistes [19-25] ont étudié ce matériau hygroscopique et par conséquent plus ou moins pur, dans le but de le comparer à  $B_2O_3$  et plus généralement de comparer les thioborates aux borates. B. Krebs a présenté une compilation de publications en partie relatives à  $B_2S_3$  (mais également à  $B_2Se_3$ ) cristallisé et vitreux [26].

Des études sur des verres à base de borates ont été menées au laboratoire [27]. Par la suite, les travaux ont été orientés sur des verres à base de thioborates tels que ceux obtenus dans les systèmes  $B_2S_3-Li_2S$  et  $B_2S_3-Na_2S$  qui ont montré que leur conductivité ionique est 1000 fois supérieure à celle de leurs homologues oxygénés [28-29]. Quelques années plus tard, ces travaux ont été étendus au système ternaire  $B_2S_3-Li_2S-LiI$  [30-32]. Ces verres ont fait l'objet d'études par résonance magnétique nucléaire [33], spectroscopie Raman [34] et résonance paramagnétique électronique [35]. Ces travaux ont été menés dans le but de formuler une approche de leur structure et d'étudier leur conduction ionique qui est de l'ordre de  $10^{-3} \Omega^{-1}cm^{-1}$  à température ambiante, ce qui les place parmi les meilleurs conducteurs ioniques du lithium connus jusqu'à maintenant [36-37]. Ces travaux ont fait l'objet successivement des thèses de M. Ménérier et A. Hojjaji [38-39]. Z. Zhang et J.H. Kennedy ont récemment publié des travaux sur la conductivité ionique des verres binaires et ternaires à base de  $B_2S_3$  et  $P_2S_5$  [40]. Ces résultats seront discutés au troisième chapitre de ce mémoire.

Des verres à base de  $P_2S_5$  [41],  $GeS_2$  [42-44] et  $SiS_2$  [45-47], de  $Li_2S$  comme modificateur et d'halogénure de lithium comme sel "dopant" ont été simultanément étudiés par d'autres groupes. Ils ont une conductivité ionique

similaire à celle des verres du système  $B_2S_3-Li_2S-LiI$ .

Dans la première partie de ce mémoire, nous allons décrire les différentes méthodes de préparation des verres du système  $B_2S_3-Li_2S-LiI$  ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées afin de les caractériser.

Une approche structurale de ces verres est développée dans le second chapitre. Dans un premier temps, nous avons étudié  $B_2S_3$  vitreux par diffusion des rayons X et conçu un algorithme informatique permettant de modéliser sa structure, ceci afin d'obtenir des informations structurales sur ce composé. Nous avons ensuite étudié les verres du système binaire  $B_2S_3-Li_2S$  par diffusion de neutrons dans le but de confirmer ou modifier les hypothèses structurales formulées par A. Hojjaji [39]. Une étude par spectroscopie de photoélectrons X sur  $B_2S_3$  vitreux a été menée pour compléter les informations structurales déjà connues. Ces verres binaires ont été cristallisés et étudiés afin d'identifier la ou les phases cristallines correspondantes dans le but de déterminer leur structure et de les comparer aux hypothèses structurales formulées.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude de la conductivité ionique, de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et de la densité de nos matériaux. Du fait des hypothèses structurales formulées pour les verres binaires les plus modifiés, nous avons développé un modèle de conduction et de calcul de l'énergie de migration des ions lithium en s'inspirant des modèles préexistants pour les composés ioniques cristallisés. Nous avons également étudié les variations de la conductivité ionique en fonction de la fréquence.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] H. Sainte-Claire Deville et F. Wöhler, *Leibigs Am. Chem.*, 105 (1858), 72.
- [2] P. Sabatier, *C.R. Acad. Sci.*, 112 (1891), 862.
- [3] H. Moissan, *C.R. Acad. Sci.*, 115 (1892), 271.
- [4] J. Hoffman, *Chem. Ztg*, 78 (1911), 713.
- [5] P. Hagenmuller et F. Chopin, *C.R. Acad. Sci*, 255 (1962), 2259.
- [6] P. Hagenmuller et F. Chopin, *C.R. Acad. Sci*, 256 (1963), 5578.
- [7] F. Chopin et A. Hardy, *C.R. Acad. Sci*, 261 (1965), 142.
- [8] F.T. Greene, Ph.D. Thesis, University of Wisconsin (1961).
- [9] F.T. Greene et P.W. Gilles, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962), 3598.
- [10] F.T. Greene et P.W. Gilles, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964), 3964.
- [11] J.G. Edwards, H. Wiedemeier et P.W. Gilles, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966), 2935.
- [12] J.G. Edwards et P.W. Gilles, *Adv. Chem. Ser.*, 72 (1968), 211.
- [13] H.Y. Chen, Ph.D. Thesis, University of Kansas (1969).
- [14] H.Y. Chen et P.W. Gilles, *J. Am. Chem. Soc.*, 92(8) (1970), 2309.
- [15] H.Y. Chen, B.R. Conard et P.W. Gilles, *Inorg Chem.*, 9(7) (1970), 1776.
- [16] H.Y. Chen et P.W. Gilles, *J. Phys. Chem. Soc.*, 76(14) (1972), 2035.
- [17] E.G. Zhukov et Y.K. Grinberg, *Izv. Akad. Nauk, SSSR - Neorg. Mater.*, 5, 9 (1969), 1646.

- [18] Y.K. Grinberg, E.G. Zhukov et V.A. Korgazhkin Dokl, Akad. Nauk, SSSR, 184, 4 (1969), 847.
- [19] F. Chopin et G. Tunell, J. Mol. Structure, 3 (1969), 57.
- [20] J.R. Hendrickson et S.G. Bishop, Solid State Comm., 17, (1975), 301.
- [21] M. Rubinstein, Physical Review B, 14, 7 (1976), 2778.
- [22] A.E. Geissberger et F.L. Galeener, Structure of Non Crystalline Materials, Eds. P.H. Gaskell, J.M. Parker, E.A. Davis (Taylor et Frances, London 1982) p. 381.
- [23] D.E. Hintenlang et P.J. Bray, J. Non Crystalline Solids, 69 (1985), 243.
- [24] M. Zahir, G. Villeneuve et R. Olazcuaga, Revue de Chimie Minérale, 22 (1985), 297.
- [25] I.R. Beattie, P.J. Jones, D.J. Wild et T.R. Gilson, J. Chem. Soc Dalton Trans, 1 (1987), 267.
- [26] B. Krebs, Angew Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983), 113.
- [27] A. Levasseur et M. Ménétrier, Mat. Chem. Phys., 23 (1989), 1.
- [28] A. Levasseur, R. Olazcuaga, M. Kbala, M. Zahir et P. Hagenmuller, C.R. Acad. Sci, 293 (1981), 563.
- [29] S. Susman, L. Boehm, K.J. Volin et C.J. Delbecq, Solid State Ionics, 5 (1981), 667.
- [30] H. Wada, M. Ménétrier, A. Levasseur et P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull., 18 (1983), 189.
- [31] W. Burckhardt, M. Makyta, A. Levasseur et P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull., 19 (1984), 1083.
- [32] M. Makyta, A. Levasseur et P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull., 19 (1984), 1361.

- [33] K.S. Suh, A. Hojjaji, G. Villeneuve, M. Ménétrier et A. Levasseur, *J. Non Crystalline Solids*, 128 (1991) 13-17.
- [34] A. Hojjaji, M. Ménétrier, A. Levasseur, M. Couzi et K.J. Rao (publication en cours).
- [35] R. Berger, M. Haddad, Y. Servant, M. Ménétrier et A. Levasseur (sous presse, *J. of Phys. Chem. of Glasses*).
- [36] M.Ménétrier, A. Hojjaji, C. Estournès et A. Levasseur, *Solid State Ionics*, 48 (1991) 325-330.
- [37] M.Ménétrier, C. Estournès, A. Levasseur et K.J. Rao, *Solid State Ionics*, sous presse (Proceedings du 8<sup>ème</sup> congrés SSI (Lake Louise, Canada)).
- [38] M. Ménétrier, Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Bordeaux I, (1984).
- [39] A. Hojjaji, Thèse de Doctorat de l'Université de Bordeaux I, (1990).
- [40] Z. Zang et J.H. Kennedy, *Solid State Ionics*, 38 (1990), 217.
- [41] R. Mercier, J.P. Malugani, B. Fahys et G. Roberts, *Solid State Ionics*, 5 (1981), 663.
- [42] B. Barrau, J.L. Souquet et M. Ribes, *C.R. Acad. Sci.*, 290 (18) (1980), C353
- [43] M. Ribes, B. Barrau et J.L. Souquet, *J. Non Crystalline Solids*, 38/39 (1980), 271.
- [44] J.L. Souquet, E. Robinel, B. Barrau et M. Ribes, *Solid State Ionics*, 3/4 (1981), 317.
- [45] J. Ackridge, U.S. Patent, 4 465 746 (1984).
- [46] S. Sahami, S. Shea et J. Kennedy, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985), 985.
- [47] J. Kennedy et Y. Yang, *J. Solid State Chem.*, 69 (1987), 252.

**CHAPITRE I**

**PARTIE EXPERIMENTALE**

Il existe différentes techniques pour préparer un verre, mais la plus couramment utilisée est la trempe d'un liquide fondu (dans certains cas celle-ci n'est même pas nécessaire ; pour des silicates par exemple, un simple refroidissement à l'air est suffisant). Cependant, le figeage d'un liquide n'est pas le seul mode d'obtention de solides non cristallins et de verres ; en effet, il est possible de synthétiser des matériaux vitreux en partant d'une phase gazeuse ou en désorganisant une phase cristalline [1-2].

Certains auteurs ont pensé que les conditions de vitrification étaient d'origine structurale et ont proposé des modèles basés sur des concepts cristallographiques (V.M. Goldshmidt [3], W.H. Zachariasen [4]) ou sur la nature des liaisons chimiques (A. Smekal [5], J.E. Stamworth [6], K.H. Sun [7] et H. Rawson [8]). D. Turnbull et M. Cohen [9] ont proposé une théorie dans laquelle les conditions étaient d'ordre cinétique. Dans tous les cas, la vitesse de trempe est l'élément essentiel pour l'obtention d'un solide non cristallin.

Il est difficile de définir correctement l'état vitreux. Cependant, une définition peut être :

"Le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse".

Lorsqu'un liquide est refroidi plus ou moins rapidement, l'un des deux événements suivants peut se produire.

- La cristallisation peut survenir au point de fusion ( $T_f$ ).
- Pour des températures inférieures à la température de fusion, le liquide peut subsister : il est "surfondu". Il peut devenir de plus en plus visqueux au fur et à mesure que la température décroît pour finalement donner un solide non cristallin.

La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est définie comme la température pour laquelle la viscosité du liquide surfondu est voisine de  $10^{13}$  Poises avec un temps de relaxation suffisamment long pour considérer que l'on a un solide. C'est également la température où l'on passe d'un système en équilibre thermodynamique (liquide surfondu - équilibre métastable) à un système hors équilibre thermodynamique (le solide non cristallin). Cette transition n'a pas lieu à une température parfaitement définie comme c'est le cas pour la cristallisation ; elle est liée à l'histoire du matériau, à sa vitesse de

refroidissement ;  $T_g$  est d'autant plus faible que la vitesse de refroidissement est lente. Cette température, bien que n'ayant pas de signification thermodynamique, est très utile et est une des "caractéristiques" des solides non cristallins.

Par ailleurs, trois types de constituants peuvent principalement intervenir dans la composition d'un verre.

- Les formateurs de réseau : ce sont des composés à caractère covalent comme les oxydes ou les sulfures de silicium, bore, phosphore, germanium ou arsenic... Ces composés donnent, même s'ils sont seuls, des verres. Leur structure est le plus souvent constituée par des enchaînements désordonnés de tétraèdres ou de triangles.

- Les modificateurs de réseau : ce sont des composés qui ont un caractère ionique marqué comme les oxydes ou chalcogénures d'éléments alcalins, alcalino-terreux ou d'argent. Ils ne peuvent former eux-mêmes un réseau vitreux, mais sont susceptibles de réagir avec le formateur et de s'incorporer, en le modifiant, dans le réseau. Cela peut se traduire par des ruptures de certaines liaisons (oxygène ou chalcogène pontants qui relient deux cations formateurs) et entraîne la création de liaisons à caractère ionique plus marqué (oxygène non pontants liés à des ions alcalins par exemple). Certaines propriétés des verres sont alors modifiées.

- Les sels "dopants" : ces composés peuvent être introduits dans un réseau vitreux si ce dernier contient déjà un formateur et un modificateur, et à cette condition seulement. Ce sont des sels à caractère fortement ionique comme par exemple des halogénures ou des sulfates qui se dispersent dans la matrice vitreuse sans toutefois, dans la plupart des cas, en modifier la nature.

I.1.

PREPARATION DES VERRES

DU SYSTEME

$B_2S_3$ - $Li_2S$ - $LiI$

M. Kbala [10] a préparé les verres à base de sulfures à partir d'un mélange de bore, de soufre, de  $\text{Li}_2\text{S}$  et de  $\text{LiI}$  dans des creusets en carbone vitreux, eux mêmes placés dans des tubes de silice scellés sous vide. Après fusion, une trempe dans de l'azote liquide est effectuée. Cette méthode de préparation s'est révélée peu efficace car les creusets de carbone réduisent considérablement l'effet de la trempe.

M. Ménérier et H. Wada ont préparé les verres en introduisant directement les produits de départ dans des tubes de silice. Ils ont obtenus des matériaux amorphes mais contenant, d'après les analyses chimiques, du silicium vraisemblablement sous forme de sulfure [11].

A. Hojjaji a mis au point une méthode, qui sera décrite au paragraphe I.1.4.1., permettant l'obtention d'échantillons massifs, homogènes, transparents et exempts d'impuretés qui ont été utilisés lors des études structurales effectuées précédemment [12] et complétées dans ce travail. Du fait de la difficulté d'obtenir  $\text{B}_2\text{S}_3$  pur et en quantité suffisante (Cf § I.1.1.) nous avons, lors de ce travail, mis au point une nouvelle méthode de préparation des verres binaires et ternaires qui sera développée dans la partie I.1.4.2.

Nous allons décrire ici les différentes méthodes de préparation de  $\text{B}_2\text{S}_3$  ainsi que des verres binaires et ternaires.

La plupart des réactifs utilisés ainsi que les produits obtenus étant fortement hygroscopiques, toutes les manipulations ont été effectuées dans une boîte à gants dont l'atmosphère est contrôlée (taux de vapeur d'eau inférieur à 5 ppm en volume). Elle est munie d'un four à chauffage haute fréquence ou par effet Joule, ouvrant directement sur une paroi latérale.

### I.1.1. PREPARATION DE $\text{B}_2\text{S}_3$ .

Les produits commerciaux vendus sous le nom de  $\text{B}_2\text{S}_3$  (Alfa Ventron ou Stream Chemicals) sont en fait un mélange de  $\text{B}_2\text{S}_3$  (amorphe) et de  $\text{BS}_2\text{H}$  cristallisé, ce dernier étant identifiable à partir d'un spectre de diffraction des rayons X.

Afin de purifier  $B_2S_3$ , le produit commercial est placé, sous courant d'argon dans un four à effet Joule ouvrant directement sur la boîte à gants, puis soumis au traitement thermique suivant :  $100^\circ C$  pendant 8h, puis  $150^\circ C$  pendant 5h. On observe une perte de poids de l'ordre de 10%. On chauffe ensuite à  $250^\circ C$  (la température de fusion de  $B_2S_3$  est de  $310^\circ C$ ) jusqu'à ce que la perte de masse soit nulle, c'est à dire pendant environ 5h.

Ce traitement thermique permet de décomposer  $BS_2H$  initialement présent en  $B_2S_3$  et  $H_2S$ . Dans le meilleur des cas, les pertes de poids indiquent que le produit commercial contient 12 à 13% de  $BS_2H$ . Lors du traitement thermique de certains lots de " $B_2S_3$ " commercial, on observe une perte de masse de 60 à 70% du poids de départ.  $B_2S_3$  est de ce fait un matériau de départ très difficile à obtenir et donc précieux et disponible en quantités limitées.

### **I.1.2. PREPARATION DE $B_2S_3$ VITREUX.**

$B_2S_3$  ainsi obtenu est broyé, introduit dans un creuset en carbone vitreux dans le four haute fréquence. En raison de sa forte volatilité, il est porté à fusion ( $600^\circ C$ ) pendant une durée limitée (5 à 6mn) puis coulé entre deux plaques d'acier inoxydable. On obtient ainsi un verre homogène, transparent, verdâtre et qui présente une remarquable aptitude à former des fibres flexibles.

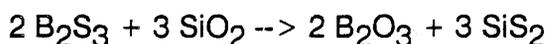
Des analyses radiocristallographiques et chimiques ont montré que le produit obtenu est amorphe et de composition souhaitée avec la présence d'une contamination par l'oxygène (de l'ordre de 5%).

### **I.1.3. PREPARATION DE $B_2S_3$ VITREUX A PARTIR DE BORE ET DE SOUFRE.**

Une méthode de synthèse directe de  $B_2S_3$  a été essayée pour deux raisons majeures. La première est que, comme nous venons de le voir,  $B_2S_3$  est difficile à obtenir pur à partir des produits commerciaux eux mêmes très onéreux. La deuxième fut la nécessité de préparer  $B_2S_3$  ne contenant que l'isotope 11 du bore pour des études structurales basées sur la diffusion de neutrons. Le bore 10 naturellement présent à 20% dans le bore et ses composés a en effet un coefficient d'absorption des neutrons très élevé interdisant toute expérience dans ce domaine.

Il est à noter que seul le bore amorphe réagit avec le soufre. De nombreux essais nous ont montré que le bore cristallisé est absolument non réactif vis à vis du soufre (en l'absence de  $\text{Li}_2\text{S}$ ), confortant ainsi des études réalisées simultanément par S.W. Martin et D.R. Bloyer à l'université d'Etat d'IOWA (U.S.A.) [13]. Malheureusement, si le  $^{11}\text{B}$  cristallisé est disponible sur le marché à un prix encore raisonnable, son homologue amorphe est, lui, extrêmement coûteux. Seule une parfaite maîtrise de la synthèse directe permettrait donc d'espérer pouvoir préparer  $\text{B}_2\text{S}_3$  ne contenant que l'isotope 11 du bore.

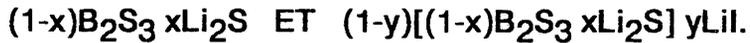
Dans un premier temps, nous avons introduit un mélange en quantités stoechiométriques de bore amorphe et de soufre dans un tube de silice scellé sous vide. La réaction de formation qui se produit à  $470^\circ\text{C}$  (déterminée par calorimétrie différentielle) est extrêmement exothermique. Une attaque du tube de silice est observée, la présence de silicium (vraisemblablement sous forme de sulfure) a été mise en évidence par analyse chimique (environ 5%). Ce phénomène a également été observé par R.M.N. par H. Eckert et al. [14]. La réaction se produisant est la suivante :



Afin de l'éviter, nous avons placé le mélange bore amorphe et soufre dans des creusets en carbone vitreux eux mêmes introduits dans des tubes de silice. Pour éviter l'explosion du tube due à la violence de la réaction, le programme de température suivant a été utilisé : le tube scellé est porté à  $800^\circ\text{C}$  avec une vitesse de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . Un palier de 6 heures à  $800^\circ\text{C}$  est suivi d'une trempe à l'air.

Malheureusement, du fait de sa plasticité, il est extrêmement difficile d'extraire le bloc de  $\text{B}_2\text{S}_3$  du creuset. Pour remédier à ce problème, nous avons réalisé des dépôts de carbone amorphe sur les parois internes des tubes de silice. Bien que le principe soit simple (pyrolyse d'acétone pure dans les tubes), les conditions expérimentales pour l'obtention de tels dépôts sont par contre très sévères comme l'a spécifié récemment S.W. Martin [13]. Bien que ceux-ci aient en apparence une bonne adhérence à la paroi, on remarque parfois des fissures sur le dépôt de carbone ainsi qu'une attaque partielle du tube de silice après la réaction  $\text{B} + \text{S}$ . Dans ces conditions, il est extrêmement difficile d'obtenir  $\text{B}_2\text{S}_3$  vitreux parfaitement pur et donc pratiquement impossible de nous assurer un pourcentage de réussite très élevé de cette synthèse directe compatible avec les prix des matériaux de départ ( $^{11}\text{B}$  amorphe surtout).

#### **I.1.4. PREPARATION DES VERRES BINAIRES ET TERNAIRES :**



Les verres du système  $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S-LiI}$  peuvent être préparés de deux manières. La première méthode mise au point par A. Hojjaji permet de synthétiser des verres en utilisant un mélange de  $\text{B}_2\text{S}_3$  (obtenu à partir du produit commercial comme indiqué au paragraphe I.1.1.), de  $\text{Li}_2\text{S}$  (Cerac) et éventuellement de LiI (Cerac). La deuxième méthode, présentée dans ce travail, utilise un mélange de bore amorphe (Cerac), de soufre (Prolabo), de  $\text{Li}_2\text{S}$  (Cerac) et éventuellement de LiI (Cerac). Nous verrons au paragraphe I.1.4.2. que cette méthode nous a permis de préparer des verres binaires à base de bore 11 cristallisé, ce dernier réagissant avec le soufre en présence de  $\text{Li}_2\text{S}$ .

##### **I.1.4.1. Première méthode.**

Les verres sont préparés à partir de  $\text{B}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$  (et LiI dans le cas des verres ternaires) qui sont mélangés et fondus dans un creuset en carbone vitreux au moyen d'un four à haute fréquence. Comme ces matériaux sont extrêmement hygroscopiques, le mélange est alors coulé, à l'intérieur de la boîte sèche, entre deux plaques en acier inoxydable. Cette méthode de trempe (que nous appellerons de "type 1") permet de préparer des verres transparents, homogènes et amorphes aux rayons X dans le domaine de composition  $0,5 \leq x \leq 0,75$  ainsi que pour le point singulier  $x=0,375$ , dans le cas du système binaire. On obtient pour le système ternaire le domaine vitreux représenté sur la figure I.1.1.

Comme nous l'avons vu au paragraphe I.1.1, il est parfois difficile d'obtenir le produit de départ  $\text{B}_2\text{S}_3$ , c'est pour cela que nous avons mis au point une seconde méthode de préparation des verres.

##### **I.1.4.2. Deuxième méthode.**

Les verres sont obtenus en partant de bore (amorphe), de soufre, de  $\text{Li}_2\text{S}$  (et LiI dans le cas des verres ternaires) qui sont mélangés en quantités désirées et placés dans un creuset en carbone vitreux ; ce dernier est introduit dans un tube de silice scellé sous vide et porté à  $500^\circ\text{C}$  pendant 12h, puis à  $800^\circ\text{C}$  pendant 3h. La trempe est réalisée en plongeant le tube dans de l'eau froide. Cette technique (que nous appellerons de "type 2") permet de préparer des verres binaires uniquement dans le domaine de composition suivant :  $0,63 \leq x \leq 0,70$ , car la vitesse de trempe du matériau

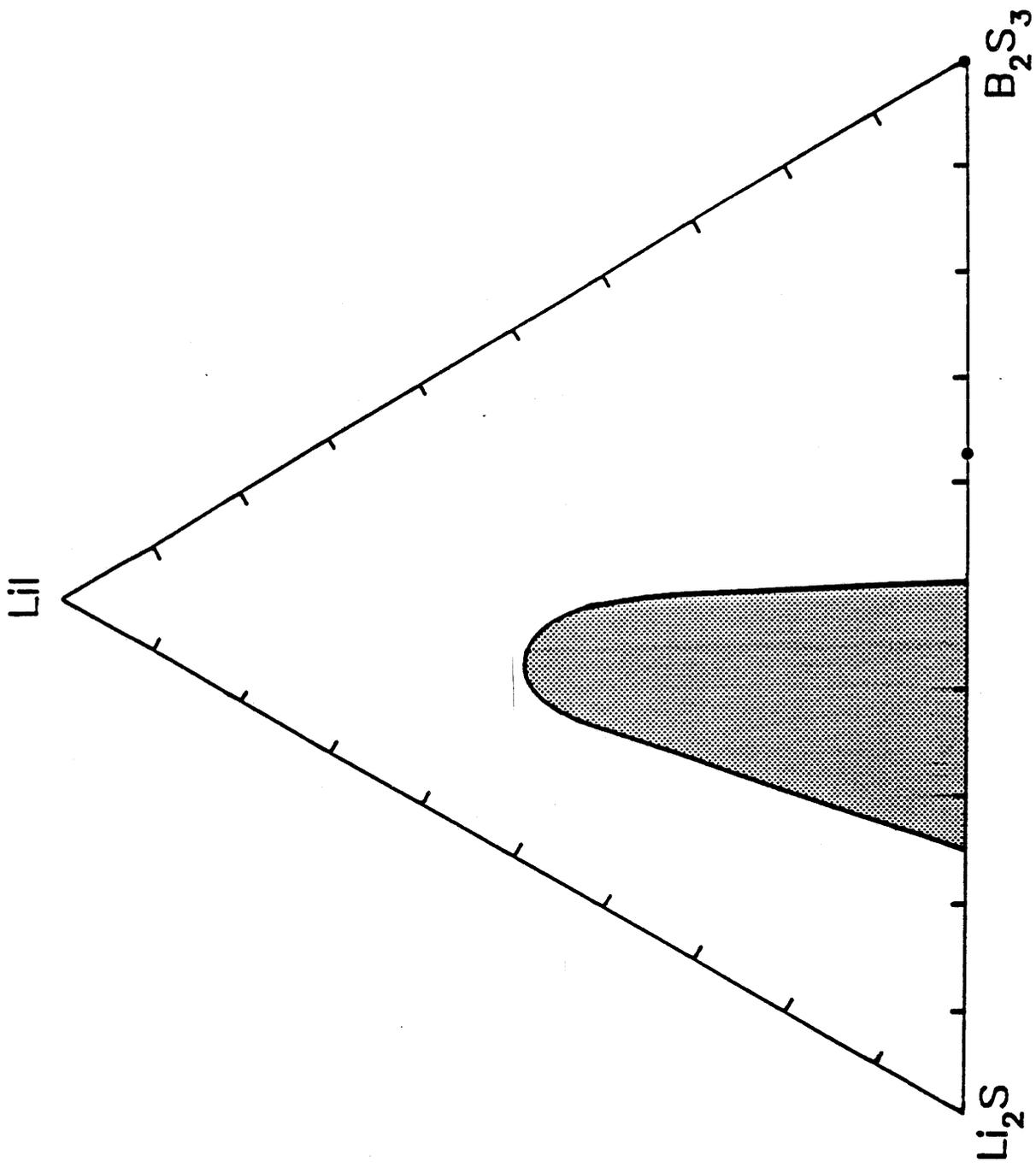


Fig. I.1.1.1. Domaine d'existence des verres de composition  $(1-y)[(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 + x\text{Li}_2\text{S}] + y\text{LiI}$ .

est plus faible que celle obtenue avec la méthode décrite dans le paragraphe précédent.

Ainsi, pour obtenir des verres dans le même domaine de composition que par la méthode décrite au paragraphe I.1.4.1., et avec une histoire thermique identique, les matériaux préparés doivent être refondus et coulés dans la boîte à gants (méthode de type 1) même si, pour  $0,50 \leq x < 0,63$  et  $0,70 < x \leq 0,75$ , ce ne sont pas initialement des verres.

Cette méthode nous a permis de préparer des verres du système  $B_2S_3 - Li_2S$  en partant de  $^{11}B$  cristallisé, de soufre et de  $Li_2S$  pour réaliser leur étude structurale par diffusion de neutrons. La synthèse de ces matériaux s'est avérée possible, contrairement à celle de  $B_2S_3$  pur, car  $Li_2S$  favorise la réaction entre le bore et le soufre.

Pour les deux méthodes de préparation, des analyses chimiques ont été réalisées par le Service Central d'Analyses du C.N.R.S. (Lyon) et montrent que la composition attendue est obtenue avec la présence d'une contamination par l'oxygène (de l'ordre de 5% en poids) provenant du bore ou de  $B_2S_3$ .

1.2.

**TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

### I.2.1. DIFFUSION DE NEUTRONS.

Ces expériences de diffusion de neutrons ont été réalisées en collaboration avec P. Chieux (Institut Laue Langevin), S.R. Elliott et A.P. Owens (Physical Chemistry Department, Cambridge University, UK). Nous avons utilisé le spectromètre deux axes D<sub>4</sub>B de l'ILL pour l'étude des échantillons du système binaire (1-x)B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> xLi<sub>2</sub>S (avec x=0,55, 0,60, 0,67, 0,71 et 0,75). Les deux longueurs d'onde qui peuvent être utilisées sont 0,5Å et 0,7Å, puisque cet équipement est doté de filtres de décontamination du second ordre qui correspondent à ces deux longueurs d'onde. Ce spectromètre est spécialement adapté pour l'étude de structure des liquides et des matériaux amorphes car il possède une large gamme de moments de transfert, Q ( $Q=4.\pi.\sin\Theta/\lambda$ ) avec  $0,2 \leq Q \leq 16 \text{ \AA}^{-1}$  pour  $\lambda=0,7\text{\AA}$  et  $0,3 \leq Q \leq 22 \text{ \AA}^{-1}$  pour  $\lambda=0,5\text{\AA}$ .

Le diamètre du faisceau incident est contrôlé par deux diaphragmes. L'échantillon est introduit à l'intérieur d'une chambre fixe dans laquelle on peut faire le vide. Cette chambre est en acier inoxydable avec des fenêtres en aluminium à travers lesquelles le faisceau de neutrons pénètre. L'échantillon est monté sur une plate-forme verticale, la hauteur du faisceau de neutrons est définie par des obturateurs en carbure de bore fixés sur la plate-forme (fig. I.2.1).

Le diffractomètre possède deux bras indépendants qui couvrent respectivement les parties des petits et des grands angles du spectre de diffusion. Chaque spectromètre est équipé de multidétecteurs <sup>3</sup>He. Le détecteur est construit de telle manière que l'espace entre les cellules de détection est équivalent à des pas de 0,1° pour une distance échantillon-détecteur de 1,5m.

#### I.2.1.1. Expériences de diffusion de neutrons.

Pour obtenir la section efficace différentielle de diffusion de chaque échantillon, il est nécessaire de réaliser quatre expériences différentes avec la présence dans le faisceau de :

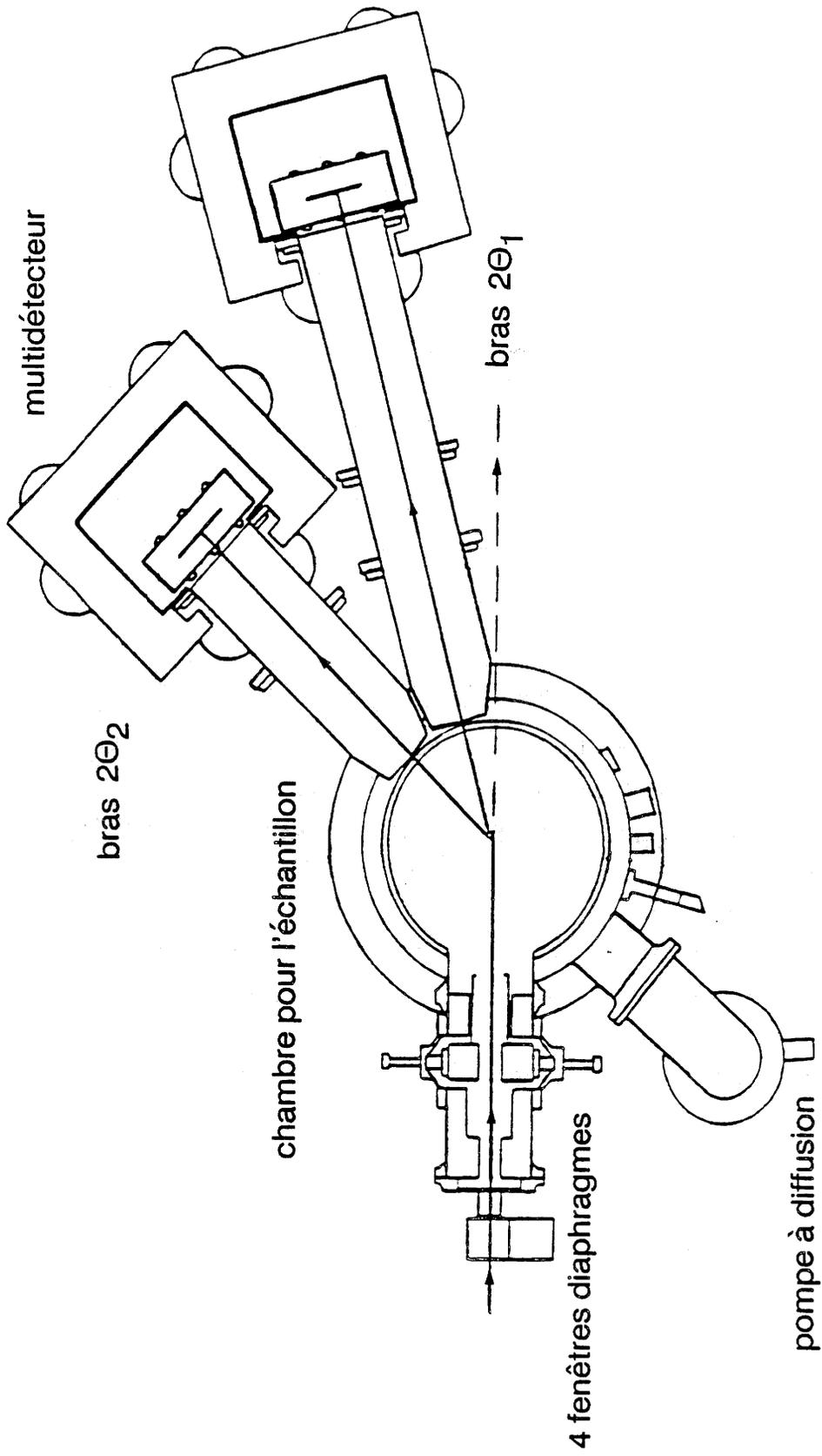


Fig. I.2.1. Diffractomètre deux axes D<sub>4</sub>B pour l'étude de matériaux désordonnés.

- a) Echantillon et container.
- b) Container vide.
- c) Barreau de vanadium.
- d) Faisceau seul (pour la mesure du fond continu)

Le spectre d'un barreau de vanadium est enregistré de manière à calibrer en intensité les données des échantillons. Le vanadium est utilisé car il a la propriété de diffuser presque totalement de manière incohérente (99,6%) les neutrons. La section efficace différentielle pour l'échantillon peut être calculée comme suit :

$$\left[ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{\text{éch}} = \left[ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{\text{van}} \cdot \frac{I^{\text{corr}}_{\text{éch}}}{I^{\text{corr}}_{\text{van}}} \quad (1)$$

où  $I^{\text{corr}}_{\text{éch}}$  et  $I^{\text{corr}}_{\text{van}}$  sont les mesures des intensités diffusées corrigées de l'échantillon et du vanadium et  $(d\sigma/d\Omega)_{\text{van}}$  est la section efficace différentielle du vanadium.

L'intensité du fond continu résiduel, mesuré sans échantillon et sans container dans le faisceau, a deux composantes. La première est présente même lorsque le faisceau est obturé et est due aux radiations naturelles ; la seconde composante croît aux petits angles et résulte de la diffusion par l'air aux environs de l'échantillon, elle peut être également due à des effets de collimation. Ces contributions sont éliminées par simple soustraction du spectre obtenu lorsqu'il n'y a rien dans le faisceau (d) à ceux obtenus pour l'échantillon (a) et pour le container vide (b). Le spectre du container vide est également enregistré afin de le soustraire comme précédemment et ainsi n'avoir que le spectre de l'échantillon seul.

De plus, les spectres obtenus doivent être traités afin d'éliminer les phénomènes d'absorption, d'écran, de diffusion multiple et d'inélasticité. Ces corrections sont faites par l'intermédiaire de coefficients intervenant dans les intensités  $I^{\text{corr}}_{\text{éch}}$  et  $I^{\text{corr}}_{\text{van}}$ .

Une série d'expériences sur le D<sub>4</sub>B a été réalisée sur les verres du système  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$  (avec  $x=0,55, 0,60, 0,67, 0,71$  et  $0,75$ ). Ces différents

échantillons finement broyés sont introduits dans des cannes en vanadium dans une boîte à gants à atmosphère contrôlée, du fait de leur très forte hygroscopicité. La densité effective de poudre introduite dans la canne est mesurée en pesant cette dernière vide et remplie. La longueur d'onde du rayonnement neutronique est de  $0,7\text{\AA}$  avec des distances échantillon-détecteurs de 1,5m et 0,75m respectivement pour les détecteurs 1 et 2. La gamme d'angles balayée par le détecteur 1 est de  $1,5$  à  $64^\circ$  pendant que le détecteur 2 évolue entre  $45$  et  $130^\circ$ .

Pour augmenter le rapport signal sur bruit, plusieurs acquisitions ont été réalisées et ajoutées les unes aux autres avant la normalisation des spectres.

Le développement mathématique du calcul de la fonction de distribution radiale de densité électronique, ainsi que le traitement des données expérimentales permettant d'atteindre celle-ci sont donnés en annexe n°1.

### I.2.2. DIFFUSION DES RAYONS X.

Nous n'avons pas pu réaliser une étude par diffusion de neutrons sur  $B_2S_3$  vitreux du fait de l'impossibilité de préparer ce dernier avec exclusivement l'isotope 11 du bore. Cependant nous avons étudié ce composé par diffusion des Rayons X. Ce travail a été fait en collaboration avec L. Trut (au laboratoire) pour la partie expérimentale et S.R. Elliott et A.P. Owens (Physical Chemistry Department, Cambridge University, UK) pour la partie traitement des données.

Nous avons utilisé un spectrogoniomètre Philips. Le rayonnement utilisé est celui de la raie  $K\alpha$  du Molybdène dont la longueur d'onde est de  $0,70926\text{\AA}$ . Deux expériences ont été menées, l'une sur un capillaire de silice vide (de diamètre  $0,5\text{mm}$ ), l'autre sur ce même capillaire contenant la poudre de verre de  $B_2S_3$ .

Les spectres ont été enregistrés entre  $5$  et  $100^\circ$  en  $2\theta$  par pas de  $0,02^\circ$  avec un temps d'acquisition sur chaque pas de 100s. Dans ces conditions, l'étude est réalisée pour des valeurs de  $Q$  comprises entre  $0$  et  $13\text{\AA}^{-1}$ .

Le spectre du capillaire vide a été enregistré afin de le soustraire à celui obtenu lors de l'expérience réalisée sur la poudre de verre de  $B_2S_3$ . La contribution due au capillaire ainsi supprimée, l'étude sera effectuée sur  $B_2S_3$  seul.

Le traitement des données pour le calcul de la fonction de distribution radiale de densité électronique est identique à celui effectué lors de l'étude par diffusion de neutrons. Cependant, il est nécessaire dans le cas d'une étude par rayons-X de soustraire la contribution due à la diffusion inélastique (ou effet Compton) [1]. Le programme permettant cette correction nous a été aimablement fourni par A. Mosset du Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales du Laboratoire d'Optique Electronique du CNRS à Toulouse.

### **I.2.3. CRISTALLISATION DES VERRES.**

La poudre de verre a été introduite dans des creusets en carbone vitreux, eux mêmes placés dans des tubes de silice scellés sous vide. Les matériaux sont cristallisés en les portant au delà de la température de fusion (environ 600°C pendant 5h), puis la descente en température s'effectue à une vitesse de 0,01°C/min.

L'étude de cristallisation des verres a été réalisée en collaboration avec S. Brethes sur un diffractomètre Inel équipé d'un détecteur courbe. Le faisceau de rayons-X, dont la longueur d'onde est de 1.78897Å, est généré à l'aide d'une anticathode de Cobalt.

### **I.2.4. SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X (XPS).**

Cette étude a été réalisée en collaboration avec D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo et C. Guimon au Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Les spectres XPS ont été réalisés sur un spectromètre SSI (Surface Science Instruments) couplé à un bâti ultra-vide Meca 2000 (pression dans la chambre d'analyse comprise entre 10<sup>-9</sup> et 10<sup>-10</sup> mbar). La source de rayonnement utilisée a été la raie K $\alpha$  monochromatisée de l'aluminium (1,486 KeV). Les décapages ioniques ont été effectués à l'aide d'un faisceau d'ions Ar<sup>+</sup> (courant ionique de 100mA sous 4kV). Comme les échantillons possèdent une faible conductivité électronique, un canon à électrons ou "flood gun" a été employé pour

compenser les effets de charge créés lors de la photoionisation.

Toutes les manipulations de mise en place d'échantillon ont été effectuées dans une boîte à gants à atmosphère contrôlée directement adaptée au sas d'introduction du spectromètre et équipée d'un système de régénération permettant d'atteindre des taux de 3 ppm d'oxygène et de vapeur d'eau. Les échantillons, sous forme massive, ont été cassés, lors de premières expériences, dans la boîte à gants et analysés sur la tranche fraîchement coupée. Le Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire s'est dernièrement doté d'un équipement permettant de fracturer les échantillons dans une chambre de préparation sous vide ( $10^{-9}$ - $10^{-10}$  mbar) ce qui nous a permis dans un second temps de nous affranchir, comme nous le verrons au paragraphe II.5., de la contamination des échantillons par les quelques ppm d'oxygène présents dans la boîte à gants.

Le calibrage des spectres a été réalisé par rapport au pic  $C_{1s}$  du carbone de contamination, sa position énergétique ayant été prise à 284,6 eV. Les analyses ont été effectuées au niveau des pics de coeur  $B_{1s}$  et  $S_{2p}$ .

#### **I.2.5. DENSITE.**

Les mesures de densité sur les verres du système  $B_2S_3$ - $Li_2S$ - $LiI$  ont été réalisées au laboratoire en collaboration avec L. Rabardel et J. Villot. Elles ont été déterminées sur poudre par la méthode classique de la poussée d'Archimède en utilisant du bromobenzène comme fluide.

*NB : Sur la base des calculs d'écarts types à partir des résultats expérimentaux obtenus, les valeurs des densités reportées au paragraphe III.3. sont données avec une précision de  $\pm 0,01$ .*

#### **I.2.6. CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE.**

Les températures de transition vitreuse  $T_g$  ont été déterminées par calorimétrie différentielle au moyen d'un appareil Sétaram DSC92.

Des creusets en acier inoxydable dont le couvercle est serti à l'aide de joints en nickel ont été utilisés et sont parfaitement étanches. La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) étant dépendante de la vitesse de montée en température avec laquelle l'expérience est réalisée, nous avons choisi une vitesse de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Un exemple d'une courbe montrant la détermination de  $T_g$  est proposé sur la figure I.2.2. Dans la littérature, cette température de transition vitreuse est déterminée soit au début soit au point d'inflexion du phénomène endothermique enregistré. Pour notre part, nous avons choisi de prendre  $T_g$  au point d'inflexion, pour une meilleure reproductibilité des résultats.

*NB : Sur la base des calculs d'écart types à partir des différents résultats expérimentaux obtenus, les valeurs des températures de transition vitreuse reportées au paragraphe III.2. sont données avec une précision de  $\pm 3^\circ\text{C}$ .*

### **I.2.7. CONDUCTIVITE IONIQUE.**

Nous avons utilisé la méthode d'impédance complexe pour déterminer la conductivité ionique de nos matériaux. Elle consiste à représenter la variation de la partie imaginaire de l'impédance d'un échantillon en fonction de sa partie réelle, pour différentes fréquences. Cette technique, qui est la plus couramment utilisée, a été développée par J.E. Bauerle en 1969 [15].

L'échantillon à étudier est parcouru par un courant alternatif dont la fréquence varie entre 0.1Hz et 100kHz, produit par un générateur de fréquence (Solartron 1174). Pour mesurer l'impédance  $Z$  de l'échantillon, on place en série avec celui-ci une résistance de référence  $R_s$  comme indiqué sur la figure I.2.3. 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 ( $V_x$ ). Ceux-ci étant parcourus par le même courant, à chaque fréquence on détermine les parties réelle et imaginaire de l'impédance de l'échantillon.

M. Ménétrier [16] a automatisé le système de mesure et de contrôle de température et développé des programmes informatiques permettant de piloter celui-ci. Le Solartron est connecté à un ordinateur central multitâche (HP1000). Une interface programmable permet de réaliser :

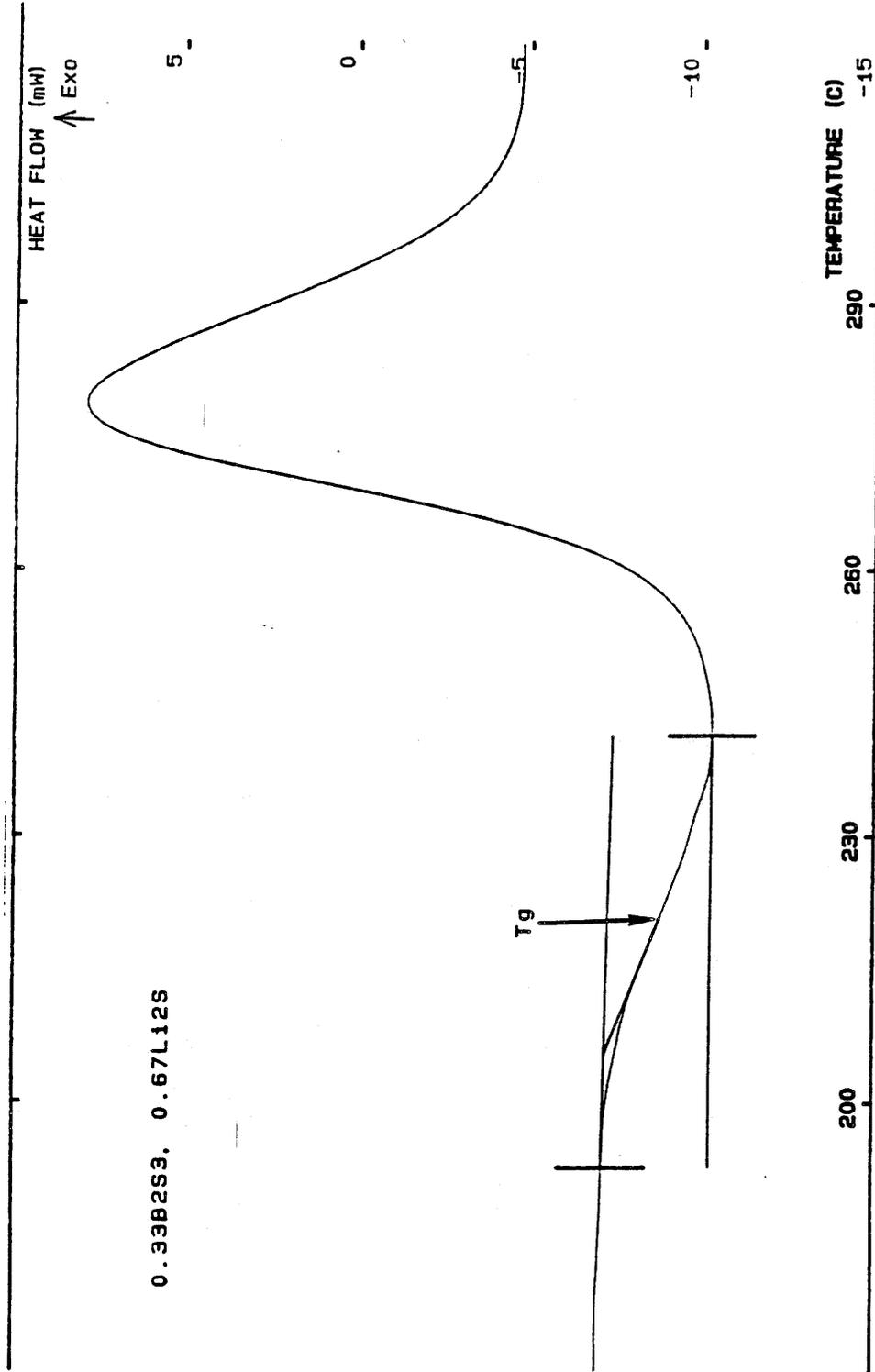
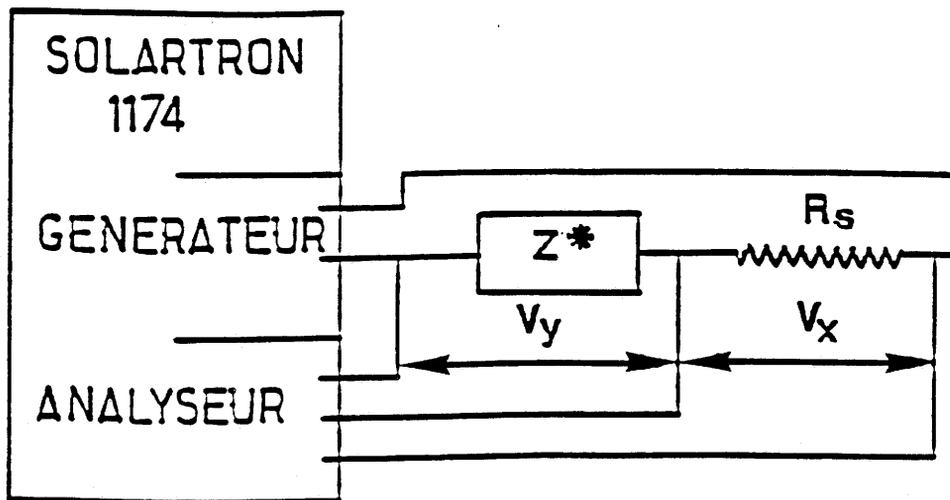


Fig. I.2.2. Courbe de calorimétrie différentielle du verre de composition  $0,33B_2S_3$   $0,67Li_2S$  montrant la détermination de  $T_g$ .  
Vitesse de montée en température :  $5^\circ C/mn$ .



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

Fig. 1.2.3. Schéma du circuit électrique de mesure d'impédance complexe.

- > 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.

De plus, un algorithme informatique a été mis au point au cours de ce travail, dont l'organigramme est représenté à la figure I.2.4., ce dernier permet de traiter les fichiers d'impédance complexe (extraction de la résistance de l'échantillon à partir du diagramme d'impédance complexe et détermination des coefficients de la droite d'Arrhénius).

Les généralités sur la méthode d'impédance complexe et sur cet algorithme informatique sont données en annexe n°3.

#### Choix des électrodes.

Nous disposons de deux types d'échantillons pour effectuer des mesures de conductivité :

- > Soit des morceaux de verres massifs.
- > Soit des "pastilles" de poudre de verre compactée.

A. Hojjaji a montré [12] que les mesures effectuées sur un échantillon massif étudié avec des électrodes de lithium et sur une pastille de section carrée ( $6 \times 6 \text{ mm}^2$  compactée avec une pression de  $5,5 \text{ t.cm}^{-2} = 5,5 \times 10^2 \text{ MPa}$ ) étudiée avec des électrodes de  $\text{TiS}_2$  donnaient des résultats similaires.

Lorsque l'on utilise des électrodes de lithium pour l'étude d'un morceau de verre massif ou d'une pastille de poudre de verre, il est nécessaire, afin que le contact à l'interface électrolyte/électrode de mesure soit correct, d'exercer une forte pression. Malheureusement, si la pression est trop forte, l'échantillon peut se casser ou si elle est trop faible, des phénomènes d'électrodes parasites apparaîtront sur le diagramme d'impédance complexe et il sera difficilement exploitable.

En raison des difficultés pratiques rencontrées avec le lithium, nous avons donc utilisé  $\text{TiS}_2$  qui s'est avéré un très bon matériau d'électrode, en effet, il

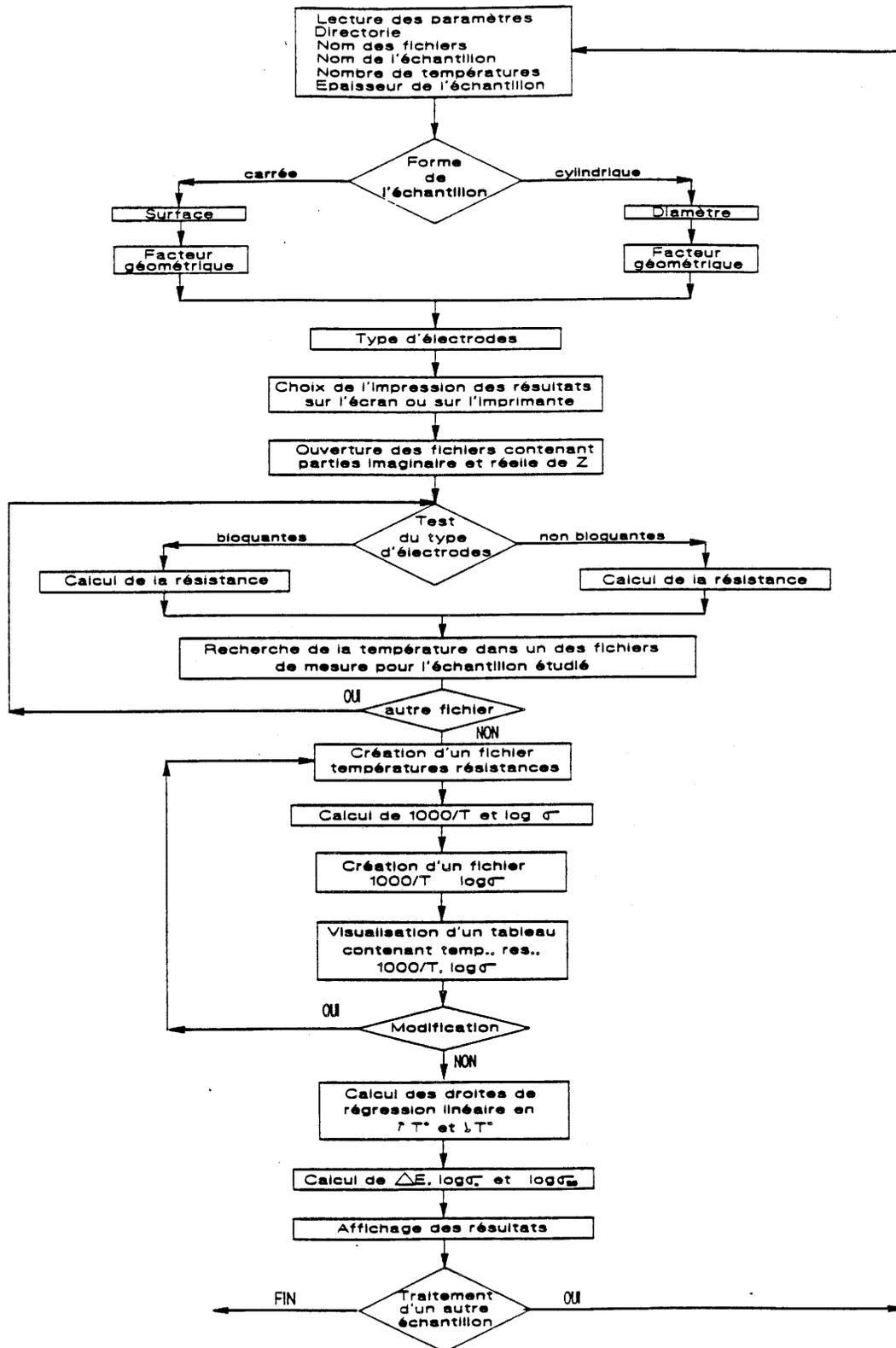


Fig. I.2.4.

Organigramme de l'algorithme informatique permettant de traiter les fichiers de mesures d'impédance complexe .

est très facile de le presser de part et d'autre de l'électrolyte lors du pastillage.  $TiS_2$  n'a pas un comportement totalement bloquant (impédance de Warburg, cf annexe n°3) car c'est un conducteur mixte permettant l'intercalation du lithium.

*NB : Sur la base des calculs d'écart types à partir des différents résultats expérimentaux obtenus les valeurs des énergies d'activation  $E_a$ , de  $Log\sigma_0$  et de  $Log\sigma_{25^\circ C}$  sont reportées au paragraphe III.4. respectivement avec des précisions de  $\pm 0,005$  eV,  $\pm 0,10$  et  $\pm 0,05$ .*

### **I.2.8. CONDUCTIVITE IONIQUE A FREQUENCE VARIABLE.**

Cette étude a été réalisée en collaboration avec M. Ribes et A. Pradel au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Solides à l'Université des Sciences et Techniques de Montpellier II.

Le système de mesure de conductivité dont nous disposons à Bordeaux nous permet, comme nous l'avons vu précédemment, d'effectuer des analyses pour des fréquences allant jusqu'à 100kHz. Cette limite supérieure s'est avérée insuffisante pour l'étude en fréquence de la conductivité de nos matériaux. En effet, les verres du système  $B_2S_3-Li_2S-LiI$  faisant partie des meilleurs conducteurs ioniques du lithium, l'appareil dont nous disposons ne nous permettait pas d'atteindre correctement la zone des fréquences intéressantes. Cette étude a donc été réalisée avec l'impédance-mètre automatique HP4192A (5Hz-13MHz) du LPMS de Montpellier. Le principe de fonctionnement de cet appareil est décrit dans l'ouvrage de J.R. McDonald [17].

Les échantillons de composition  $(1-x)B_2S_3 \cdot xLi_2S$  avec ( $x=0,55, 0,67$  et  $0,75$ ) sous forme de pastilles de poudre de verre compactée avec des électrodes de  $TiS_2$  ont été étudiés. Les mesures ont été effectuées pour des températures comprises entre  $-140^\circ$  et  $60^\circ C$ .

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] J. Zarzycki, Le verre et l'état vitreux, Masson (1982).
- [2] S.R. Elliott, Physics of amorphous materials second edition, Longman Scientific & Technical (1990).
- [3] V.M. Goldschmidt, I. Math. Naturwiss. KL., 7, n°8 (1926) 156.
- [4] W.H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc., 54 (1932) 3841.
- [5] A. Smekal, J. Soc. Glass Tech., 35 (1951) 411.
- [6] J.E. Stanworth, J. Soc. Glass Tech., 30 (1946) 54 ; 32 (1948) 154 ; 36 (1952) 217.
- [7] K.H. Sun, J. Am. Cer. Soc., 30 (1947) 277.
- [8] H. Rawson, IV<sup>ème</sup> Congrès International du verre, Paris, Imp. Chaix Paris (1956).
- [9] D. Turnbull et M. Cohen, J. Chem. Phys., 29 (1958) 1049.
- [10] M. Kbala, Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences, Université de Bordeaux I, (1984).
- [11] H. Wada, M. Ménétrier, A. Levasseur et P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull., 18 (1983) 189.
- [12] A. Hojjaji, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (1990)
- [13] S.W. Martin et D. Bloyer, J. Amer. Ceram. Soc., en cours de parution.
- [14] H.U. Hünther, B. Krebs, H. Eckert, W. Müller-Warmuth, "Solid State 11B NMR studies on boron chalcogenide systems", Inorg. Chem., 24, (1985), 1288-1292.

- [15] J.E. Bauerle, J. Phys. Chem. Solids, 30, (1969) 2657.
- [16] M. Ménétrier, Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Bordeaux I (1984)
- [17] J.Ross McDonald, Impedance Spectroscopy (Wiley & son, New-York, 1987).

CHAPITRE II

APPROCHE STRUCTURALE

II.1.

GENERALITES

Traditionnellement, le point de départ pour la compréhension des propriétés chimiques et physiques d'un matériau solide cristallisé est une bonne connaissance de sa structure. La détermination de celle-ci est rendue possible par l'ordre à grande distance et donc la périodicité qui caractérise ce type de matériau.

### **II.1.1. ORDRE STRUCTURAL DANS LES MATERIAUX AMORPHES.**

Pour les matériaux amorphes, l'absence d'ordre à longue distance ou de périodicité fait qu'il est difficile d'extraire des informations structurales complètes sur les positions atomiques. Seules les techniques susceptibles d'atteindre les ordres à courte et moyenne distances permettent d'obtenir des informations qui par recoupement, permettent d'avoir une idée de la "structure" de ce type de matériau.

Cette structure peut être décrite plus commodément lorsqu'on distingue trois types d'ordre [1] :

- > Ordre à courte distance,
- > Ordre à moyenne distance,
- > Ordre à longue distance.

#### **II.1.1.1. Ordre à courte distance.**

L'ordre à courte distance couvre des distances de 2 à 5Å et est défini comme l'arrangement local autour d'un atome donné. L'ordre à courte distance est caractérisé par le nombre  $N_j$  d'atomes de plus proches voisins de type  $j$  à une distance  $r_{ij}$  ( $r_{ij}=r_{jk}$ ) d'un atome donné  $i$ . Un autre paramètre est l'angle de liaison  $\Theta_{ijk}$  défini comme étant l'angle que font entre elles les liaisons  $ij$  et  $jk$  (fig. II.1.1.).

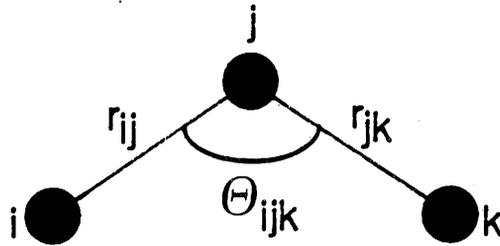


Fig. II.1.1. Représentation schématique de l'angle  $\Theta_{ijk}$  entre les liaisons ij et jk.

Ces différents paramètres décrivent un polyèdre de coordination, qui est l'unité de base avec laquelle la structure amorphe est construite.

#### II.1.1.2. Ordre à moyenne distance.

L'ordre à moyenne distance couvre des distances de 5 à 20Å ; il concerne l'agencement des polyèdres de coordination définis par l'ordre à courte distance.

Il est difficile de définir précisément l'ordre à moyenne distance, il peut cependant être subdivisé en trois catégories :

##### Ordre moyenne distance petite échelle.

Il est spécialement applicable aux solides covalents dans lesquels un angle "dièdre"  $\Phi$  peut être défini. L'angle dièdre est l'angle de rotation entre deux polyèdres voisins ou unités structurales.

##### Ordre moyenne distance échelle intermédiaire.

Il englobe des corrélations structurales étendues sur des distances de 5 à 10Å. Il peut être caractérisé par des "entités structurales" bien définies dont les dimensions sont supérieures à celles du polyèdre de coordination dérivé de l'ordre à courte distance. De telles entités peuvent être constituées de larges cycles ou de

clusters tridimensionnels formés de plusieurs unités de base.

### Ordre moyenne distance grande échelle .

Il englobe des corrélations structurales étendues sur des distances de 10 à 20Å, il est relié à la dimensionnalité du réseau.

#### II.1.1.3. Ordre à longue distance.

Il n'existe pas d'ordre à grande distance dans les solides amorphes ; cependant, on trouve des organisations structurales de dimensions supérieures à 50Å et associées à des inhomogénéités de grandes tailles telles que des impuretés, inclusions, séparation de phases et des variations de densité dues à des trous.

Cette séparation des différents ordres structuraux est purement arbitraire, elle est cependant commode pour discuter des moyens d'investigation permettant d'atteindre ces divers domaines. Une brève description de ces techniques sera faite ci-dessous.

### II.1.2. MOYENS D'INVESTIGATION.

#### II.1.2.1. Ordre à courte distance.

La diffusion de rayons X (ou de neutrons) est une technique qui permet d'obtenir des informations sur l'ordre à courte distance dans les matériaux amorphes. En effet, lorsqu'un rayonnement monochromatique interagit avec un milieu solide, une partie est absorbée et l'autre est déviée par rapport à la trajectoire initiale, ce qui constitue le phénomène de diffusion. Le rayonnement diffusé est distribué dans l'espace de manière différente selon la structure du milieu. Une fraction peut être concentrée dans des directions bien déterminées - c'est le phénomène de diffraction dû à un réseau périodique, les maxima d'intensité correspondant aux conditions de Laue. Une autre fraction, diffusée

d'une manière plus isotrope, constitue la diffusion diffuse. Lorsque le rayonnement diffusé a la même énergie que le rayonnement incident, la diffusion est dite élastique, dans le cas contraire la diffusion est dite inélastique.

Dans le cas de solides non cristallins, l'absence de périodicité du réseau fait que l'on parlera de diffusion élastique de rayons X ou de neutrons et non de diffraction, bien que certains auteurs emploient indifféremment les deux termes.

La diffusion des rayons X ou de neutrons est ainsi une des techniques utilisées pour atteindre des informations concernant la structure des solides amorphes [1]. Nous allons tout d'abord rappeler quelques définitions avant de voir comment on obtient expérimentalement ces informations.

Pour un matériau ne contenant qu'une seule espèce d'atomes, on définit un fonction  $\rho(r)$  telle que la quantité :  $4\pi r^2 \rho(r) dr$  représente le nombre moyen d'atomes situés dans une couche sphérique de rayon  $r$  et d'épaisseur  $dr$  centrée sur un atome quelconque de la structure [2]. La fonction  $\rho(r)$ , appelée **densité radiale**, représente le nombre moyen d'atomes par unité de volume situés à une distance  $r$  d'un atome quelconque de la structure pris comme origine. Cette fonction tend vers 0 pour les faibles valeurs de  $r$  et vers  $\rho_0 = N/V$  (où  $\rho_0$  est la densité moyenne de  $N$  atomes distribués dans le volume  $V$ ) quand  $r$  tend vers l'infini.

La fonction  $G(r) = \rho(r)/\rho_0$  est appelée **fonction de distribution des paires**, elle représente la probabilité d'existence d'une paire d'atomes distants de  $r$ . Pour  $r$  tendant vers l'infini, la fonction  $G(r)$  tend vers 1, ce qui montre que pour des distances élevées, l'effet structural s'efface - toutes les positions des atomes étant également probables.

La fonction  $4\pi r^2 \rho(r)$  porte le nom de **fonction de distribution radiale de densité électronique (RDF)**. Elle comporte des maxima et des minima oscillant autour de la parabole  $4\pi r^2 \rho_0$  correspondant à la distribution moyenne des atomes dans la structure et tend asymptotiquement vers elle pour  $r \rightarrow \infty$ .

Lorsque la structure désordonnée comporte plusieurs espèces atomiques différentes, ce qui est généralement le cas, il devient nécessaire d'introduire les fonctions de distributions radiales des différentes paires atomiques, c'est à dire définir les **fonctions de paires partielles**. Dans le cas

d'une structure comportant deux espèces A et B, on aura les fonctions des paires  $g_{A-A}$ ,  $g_{A-B}$  et  $g_{B-B}$  relatives respectivement aux paires A-A, A-B et B-B, soit trois fonctions indépendantes. Dans le cas général de  $n$  espèces il faut  $n(n+1)/2$  fonctions de paires partielles pour définir la structure. La fonction de distribution des paires  $G(r)$  est calculée à partir des fonctions des paires partielles  $g_{ij}(r)$ , de la composition du matériau et des facteurs de diffusion des différents éléments constituant le matériau (Cf annexe n°1).

Nous allons voir maintenant quelles données expérimentales nous permettent d'atteindre cette fonction  $G(r)$ . Par la mesure de l'intensité diffusée  $I(Q)$  d'un faisceau de rayons X ou de neutrons, où  $Q$  est le moment de transfert, le facteur de structure  $S(Q)$ , dépendant seulement de la structure atomique peut être obtenu (cf annexe n°1). La transformée de Fourier de  $S(Q)$  nous permet d'atteindre la fonction de distribution radiale RDF (ou  $J(r)$ , cf annexe n°1). Une expérience de diffusion de rayons X ou de neutrons nous permet donc d'obtenir la fonction de distribution des paires. Dans le cas d'un solide non cristallin contenant plusieurs espèces atomiques, si l'on désire obtenir le maximum d'informations structurales il devient nécessaire de faire autant d'expériences qu'il y a de fonctions de corrélations partielles des différentes paires. En théorie, ceci est possible en faisant varier les facteurs de diffusion par substitution isomorphe ou isotopique. En pratique, cela n'est pas toujours possible. En effet, une substitution isomorphe peut entraîner un changement de structure alors qu'une substitution isotopique n'est possible que si le bon isotope peut être obtenu (et s'il n'est pas trop cher).

D'autres techniques peuvent être utilisées pour obtenir des informations structurales comme l'EXAFS, la RMN ou des techniques de spectroscopie de vibrations telles l'infrarouge, le Raman etc...

#### II.1.2.2. Ordre à moyenne distance.

Des informations sur l'angle dièdre, associé à l'ordre à moyenne distance de petite échelle, peuvent être obtenues par les techniques de diffusion lorsque ces dernières sont combinées à des études de simulation de structures.

Une technique comme la spectroscopie Raman peut apporter des informations sur des entités structurales telles que des grands cycles ou des clusters tridimensionnels liés à l'ordre à moyenne distance d'échelle intermédiaire.

Par contre, la dimensionnalité du réseau peut être étudiée en appliquant au matériau des pressions différentes, les modifications pouvant être observées à l'aide par exemple de la spectroscopie d'absorption optique.

#### II.1.2.3. Ordre à longue distance.

Des informations structurales concernant l'ordre à longue distance telles que les inhomogénéités peuvent être obtenues par des techniques comme la microscopie électronique ou optique, ou la diffusion des rayons x ou de neutrons aux petits angles.

II.2.

RAPPEL DES HYPOTHESES

STRUCTURALES RELATIVES

AUX VERRES DU SYSTEME

$B_2S_3$ - $Li_2S$ - $LiI$

Les verres du système  $B_2S_3$ - $Li_2S$ - $LiI$  ont fait l'objet d'études par Résonance Magnétique Nucléaire [3], par spectroscopie Raman [4] et par Résonance Paramagnétique Electronique [5].

L'étude par RMN du  $^{11}B$  pour  $B_2S_3$  vitreux pur a montré que l'on ne trouve que du bore en coordinence III ( $B_{III}$ ). Dans le cas des verres binaires  $(1-x)B_2S_3 \cdot xLi_2S$  ( $0,5 \leq x \leq 0,75$ ), on observe pour  $x=0,5$ , 35% de bore en site tétraédrique alors que pour  $x=0,75$ , ce taux n'est plus que de 5%. De même que pour les oxydes, le signal du bore en coordinence IV ( $B_{IV}$ ) étant symétrique, il ne semble pas possible de trouver des atomes de soufre non pontants sur celui-ci (en effet, la présence d'un soufre non pontant devrait donner un signal dissymétrique). Comme dans le cas des oxydes  $(1-x)B_2O_3 \cdot xLi_2O$  [6], la diminution du taux de bore IV lors de l'introduction du modificateur de réseau ( $Li_2S$ ), est corrélée à la création de soufre non pontant sur les bore III. L'addition du sel dopant  $LiI$  ne modifie pas cette évolution [3].

L'étude par spectroscopie Raman de  $B_2S_3$  vitreux a montré la présence des vibrations attribuées aux triangles  $BS_3$  ainsi que celles de cycles à quatre chaînons  $B_2S_2$ . Lorsque l'on introduit le modificateur de réseau, on n'observe plus que les vibrations des triangles  $BS_3$ , celles des cycles  $B_2S_2$  ayant disparu ; on peut par contre noter la présence d'une raie attribuée aux vibrations des liaisons B-S dans les tétraèdres  $[BS_4]^-$ . La fréquence de vibration de l'atome de bore tricoordonné ne semble pas affectée par le nombre de soufre non pontants portés par celui-ci. L'addition de sel "dopant"  $LiI$  se traduit par les modifications des vibrations des entités présentes, ceci est vraisemblablement dû à des répulsions créées par les ions  $I^-$  incorporés dans le réseau vitreux, avec les autres espèces négativement chargées, sans toutefois modifier la coordinence des atomes de bore [4].

L'étude par résonance paramagnétique électronique de verres binaires et ternaires a permis de montrer la présence de centres paramagnétiques en très faible quantité qui ont été attribués à un électron non apparié sur un atome de soufre lié à un atome de bore via un autre atome de soufre ( $B-S-S$ ), un très léger excès de soufre permettant d'expliquer ce phénomène [5]. D'autre part, l'évolution de l'intensité du signal RPE isotrope avec le taux de modificateur de réseau est en

accord avec les évolutions observées par RMN et Raman.

Sur la base d'études cristallographiques réalisées sur  $B_2S_3$  cristallisé par H. Chen [7] et H. Diercks [8], des hypothèses structurales ont été formulées lors du travail de A. Hojjaji [9].

Les deux structures cristallines proposées par H. Chen et H. Diercks sont différentes ; en effet, l'une, à caractère monodimensionnel (fig. II.2.1.), présente une succession de cycles  $B_2S_2$  liés par des atomes de soufre ou des triangles  $BS_3$ , et l'autre par contre, à caractère bidimensionnel (fig. II.2.2.), est constituée de cycles  $B_3S_3$  (semblables aux cycles boroxols présents dans les borates vitreux) et de cycles  $B_2S_2$  liés entre eux 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 H. Diercks.

Du fait de la particularité expérimentale, déjà mentionnée, de  $B_2S_3$  fondu qui forme très facilement des fibres lors de sa mise en forme, A. Hojjaji s'est basé sur la structure proposée par H. Chen pour avancer une hypothèse structurale (fig. II.2.3.). La distance B-S dans la structure cristalline est voisine de 1,73 Å et les soufre  $S_9$  et  $S_9'$ , appartenant à deux cycles  $B_2S_2$ , sont proches et en forte interaction.

Dans le cas des verres binaires, la RMN a montré que le taux de  $B_{IV}$  diminue avec l'introduction du modificateur au profit de bore en coordinence III liés à des soufre non pontants. A. Hojjaji a proposé les différentes entités structurales, reportées à la figure II.2.4., suivant la composition des verres. Ces hypothèses ont servi de base aux interprétations de la spectroscopie Raman et de la RPE.

En ce qui concerne les verres ternaires, l'ajout de LiI n'ayant pas d'influence sur le taux de bore en coordinence IV, il a été proposé que ce sel "dopant" ne modifie pas les entités structurales mentionnées pour les verres binaires, bien qu'il induise des interactions électrostatiques, par l'intermédiaire des ions  $I^-$ .

Nous avons, dans le cadre de ce travail, réalisé une étude par diffusion des RX sur  $B_2S_3$  vitreux afin d'extraire la fonction de distribution radiale de densité électronique (RDF) expérimentale. De plus, nous avons développé un algorithme

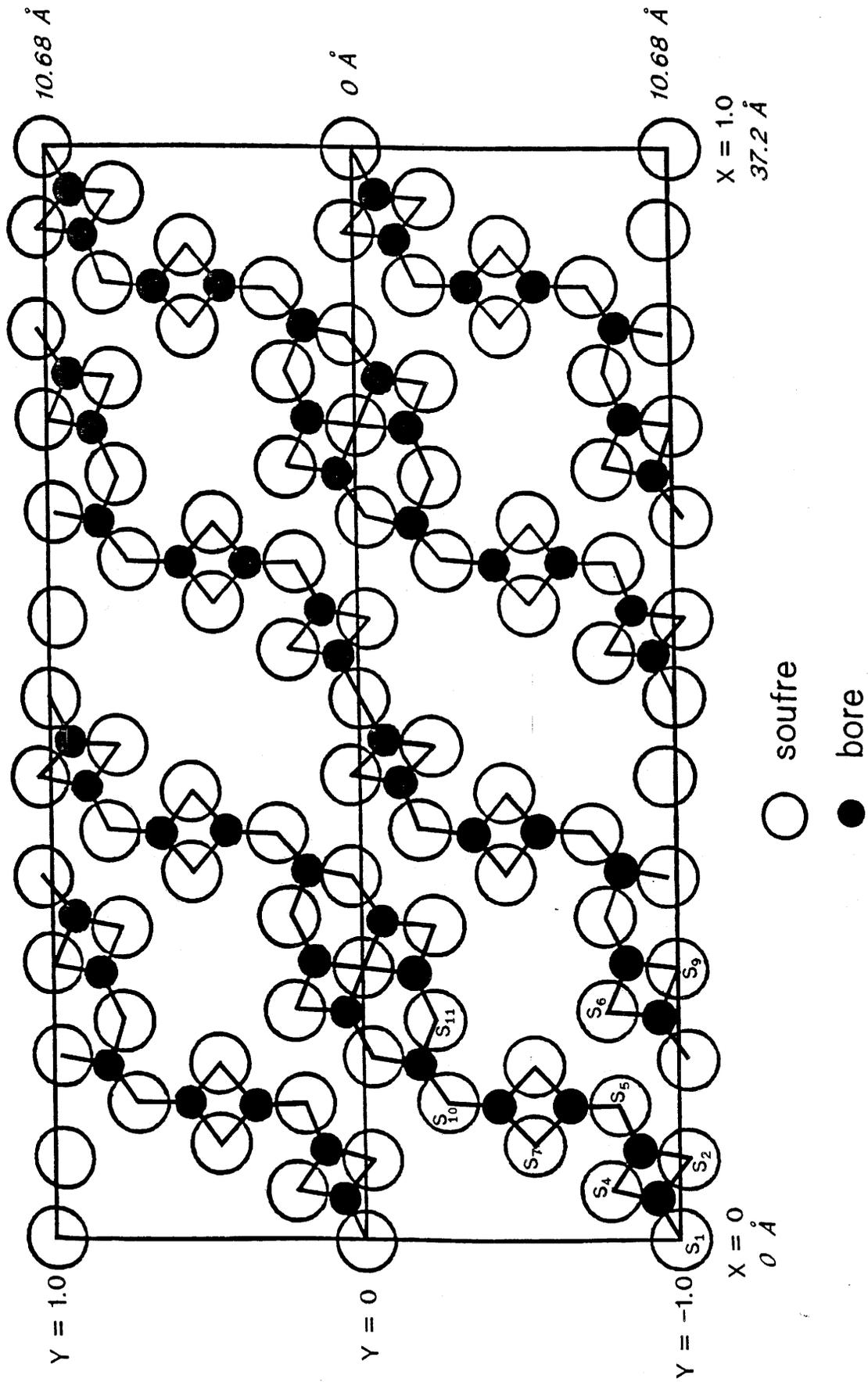


Fig. II.2.1. Projection sur le plan xOy de la structure cristalline de  $B_2S_3$  proposée par H.Y. Chen [7].

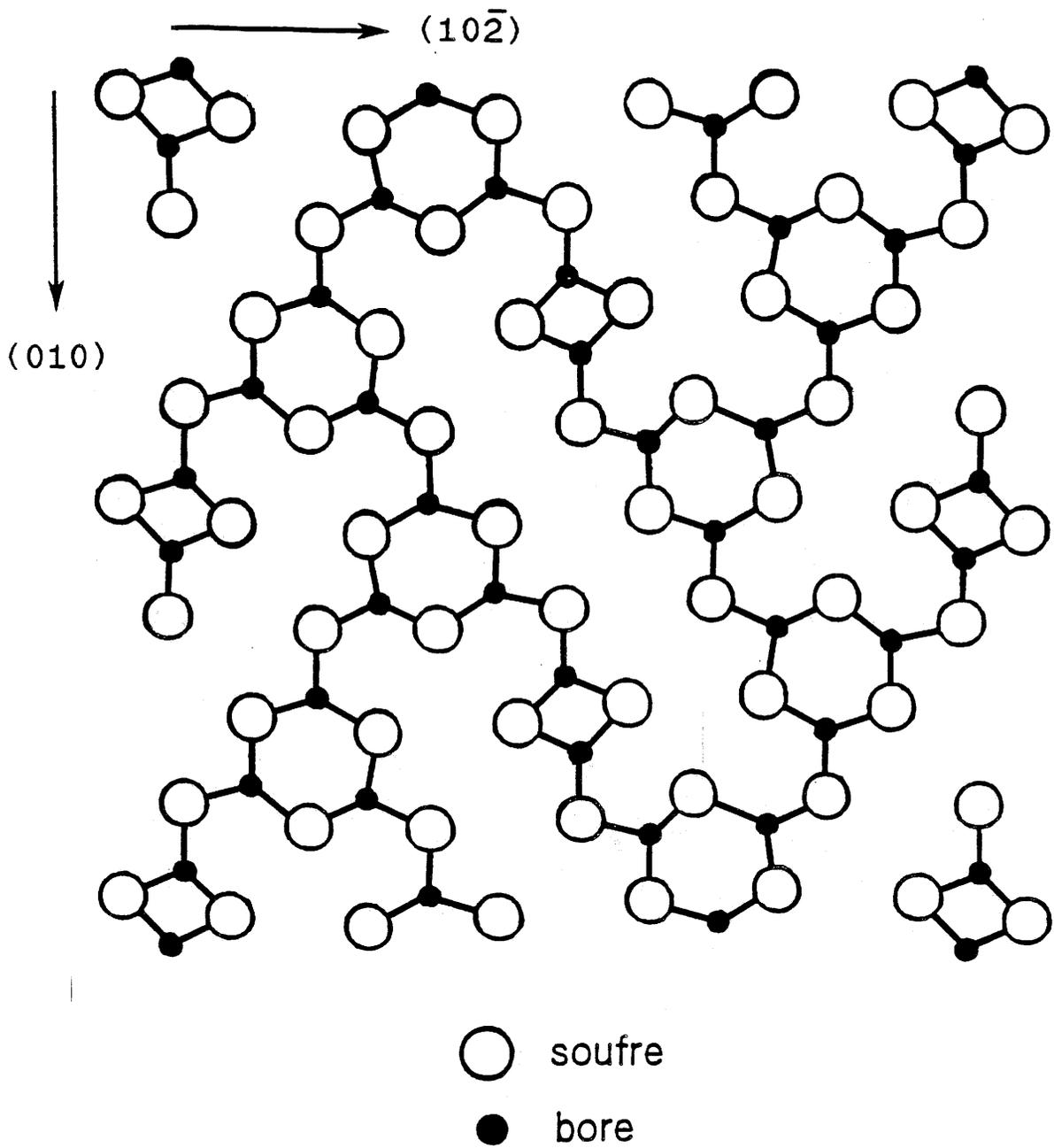


Fig. II.2.2. Projection de la structure cristalline de  $B_2S_3$  proposée H. Diercks et al. [8].

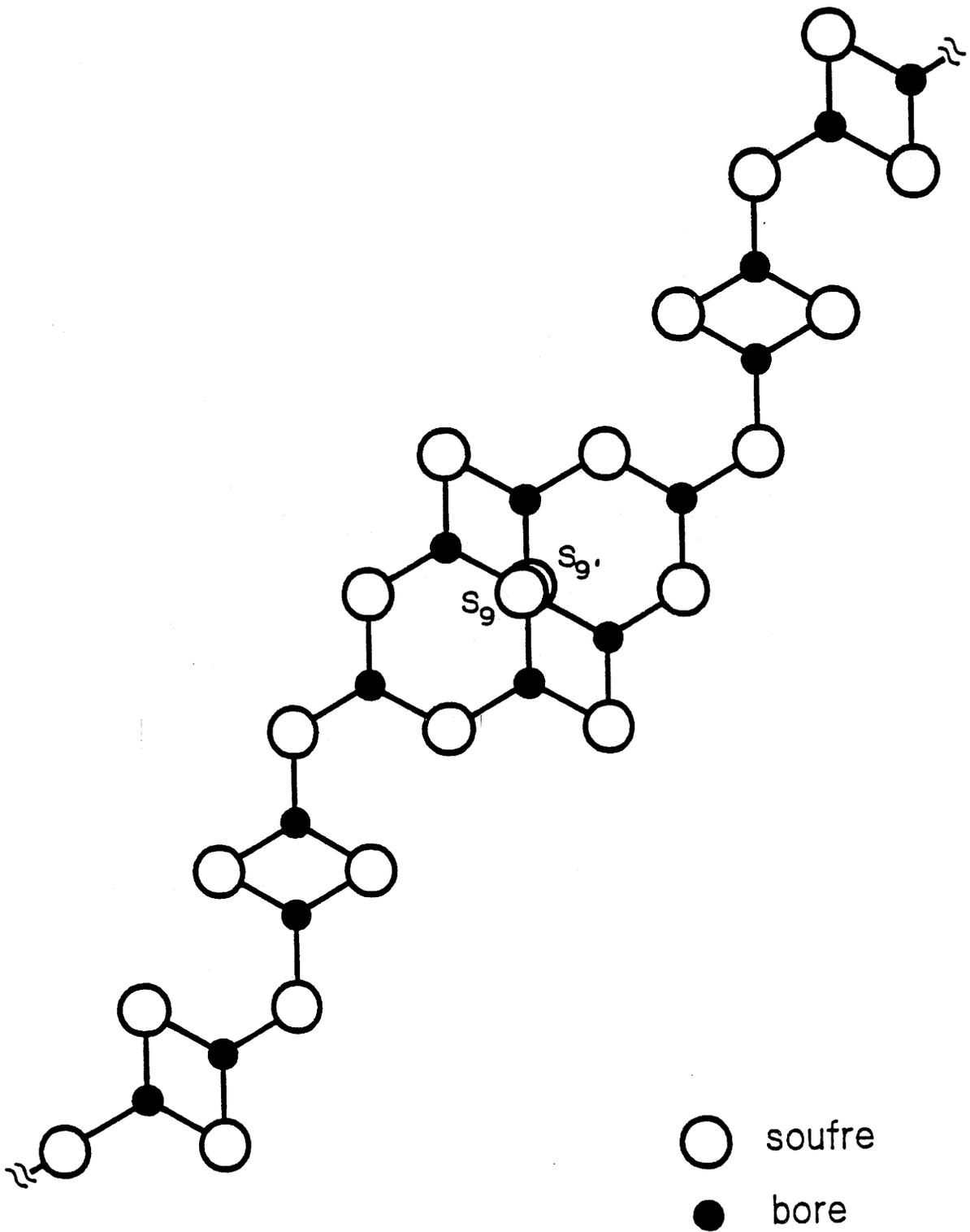
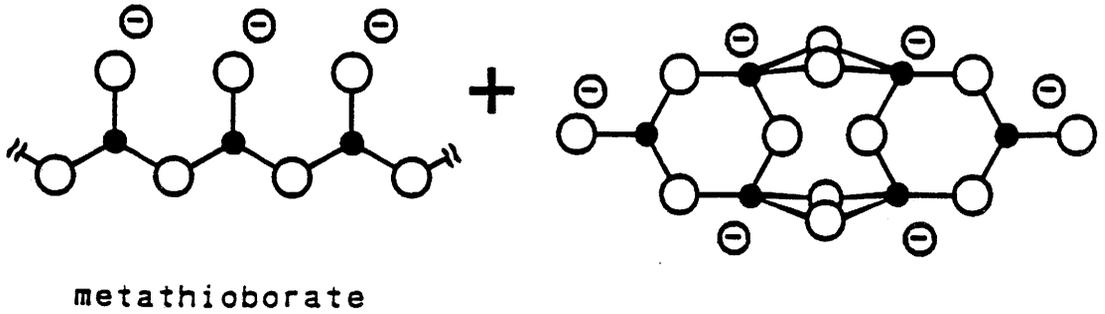
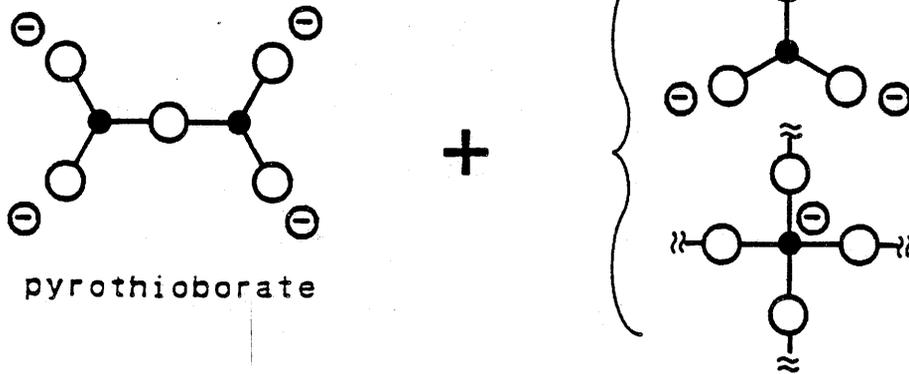
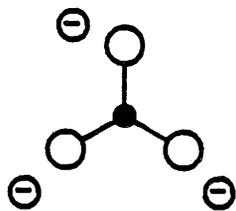


Fig. II.2.3.

Représentation schématique d'une chaîne de la structure proposée pour  $B_2S_3$  vitreux par A. Hojjaji [9].

**x=0.5****x=0.67****x=0.75**

orthothioborate

● Bore  
○ Soufre

Fig. II.2.4.

Représentation schématique des entités structurales proposées par A. Hojjaji pour les verres de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$  ( $x=0,50, 0,67, 0,75$ ) [9].

informatique permettant de construire un modèle hypothétique de la structure de ce matériau et d'en calculer la RDF théorique. Par comparaison des RDF (expérimentale et théorique), il est possible d'obtenir des informations sur l'arrangement des atomes de bore et de soufre au sein de ce composé.

Les expériences par diffusion des neutrons sur les verres binaires nous ont permis, par l'intermédiaire de la détermination de leur fonction de distribution radiale de densité électronique, de confirmer ou modifier les hypothèses structurales formulées par A. Hojjaji.

De plus, nous avons mené une étude par spectroscopie de photoélectrons X afin d'obtenir des informations complémentaires sur la structure de ces matériaux.

Enfin, ces verres ont été cristallisés et étudiés afin de déterminer la ou les phases cristallines correspondantes, le but ultime étant de déterminer les structures des phases cristallines identifiées et de les comparer aux hypothèses structurales formulées.

II.3.

ETUDE DE B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> VITREUX

PAR

DIFFUSION DES RAYONS X

ET

MODELISATION STRUCTURALE

### II.3.1. DIFFUSION DES RAYONS X SUR B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> VITREUX.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, deux techniques peuvent être utilisées pour obtenir la fonction de distribution radiale de densité électronique d'un solide amorphe ; la première est la diffusion de rayons X et la seconde est la diffusion de neutrons. Nous avons vu au paragraphe I.1. que nous n'avons pas pu préparer B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> vitreux à partir de <sup>11</sup>B ce qui nous a interdit toute expérience de diffusion de neutrons. Cependant nous avons pu réaliser, au laboratoire, une expérience de diffusion de rayons X sur de la poudre de verre introduite dans un capillaire de silice (fig. II.3.1.). Nous pouvons voir également sur cette figure que le spectre du capillaire vide a été enregistré de manière à soustraire sa contribution. De plus, il est important de préciser que ces deux expériences ont été réalisées avec une anticathode de Molybdène ( $\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$ ) qui permet d'atteindre un vecteur de diffusion maximal  $k_{\text{max}}$  de l'ordre de  $13 \text{ \AA}^{-1}$  (il faut noter que l'on utilise conventionnellement  $k$  pour la diffusion de rayons X et  $Q$  (vecteur de diffusion ou moment de transfert) pour la diffusion de neutrons). Si l'on avait utilisé une anticathode de cuivre donnant une longueur d'onde de  $1,54 \text{ \AA}$  la valeur de  $k_{\text{max}}$  ainsi obtenue n'aurait été que de l'ordre de  $6,25 \text{ \AA}^{-1}$ . Lorsque l'on désire calculer une fonction de distribution radiale (cf annexe 1) il est important que le facteur de structure  $S(k)$  (ou  $S(Q)$  pour la diffusion de neutrons) soit obtenu pour une gamme de valeurs de  $k$  la plus large possible afin de ne pas perdre d'informations lors de la transformée de Fourier [1].

Les spectres reportés sur la figure II.3.1. représentent les intensités diffusées expérimentales  $I_{\text{exp}}(2\theta)$  pour les deux expériences réalisées. Chaque spectre comprend en fait la somme de l'intensité cohérente  $I_c$  et de l'intensité incohérente  $I_i$  diffusée inélastiquement avec modification de longueur d'onde (ou rayonnement Compton). Ces spectres doivent donc être traités de manière à soustraire cette intensité incohérente ; par la suite, le traitement des données pour calculer la fonction de distribution radiale sera identique à celui réalisé pour les données obtenues par diffusion de neutrons.

A. Mosset nous a aimablement fourni un programme informatique permettant de calculer la RDF d'un matériau à partir de son spectre de diffusion de rayons X. Nous avons modifié ce programme, avec l'aide de B. Lestienne de

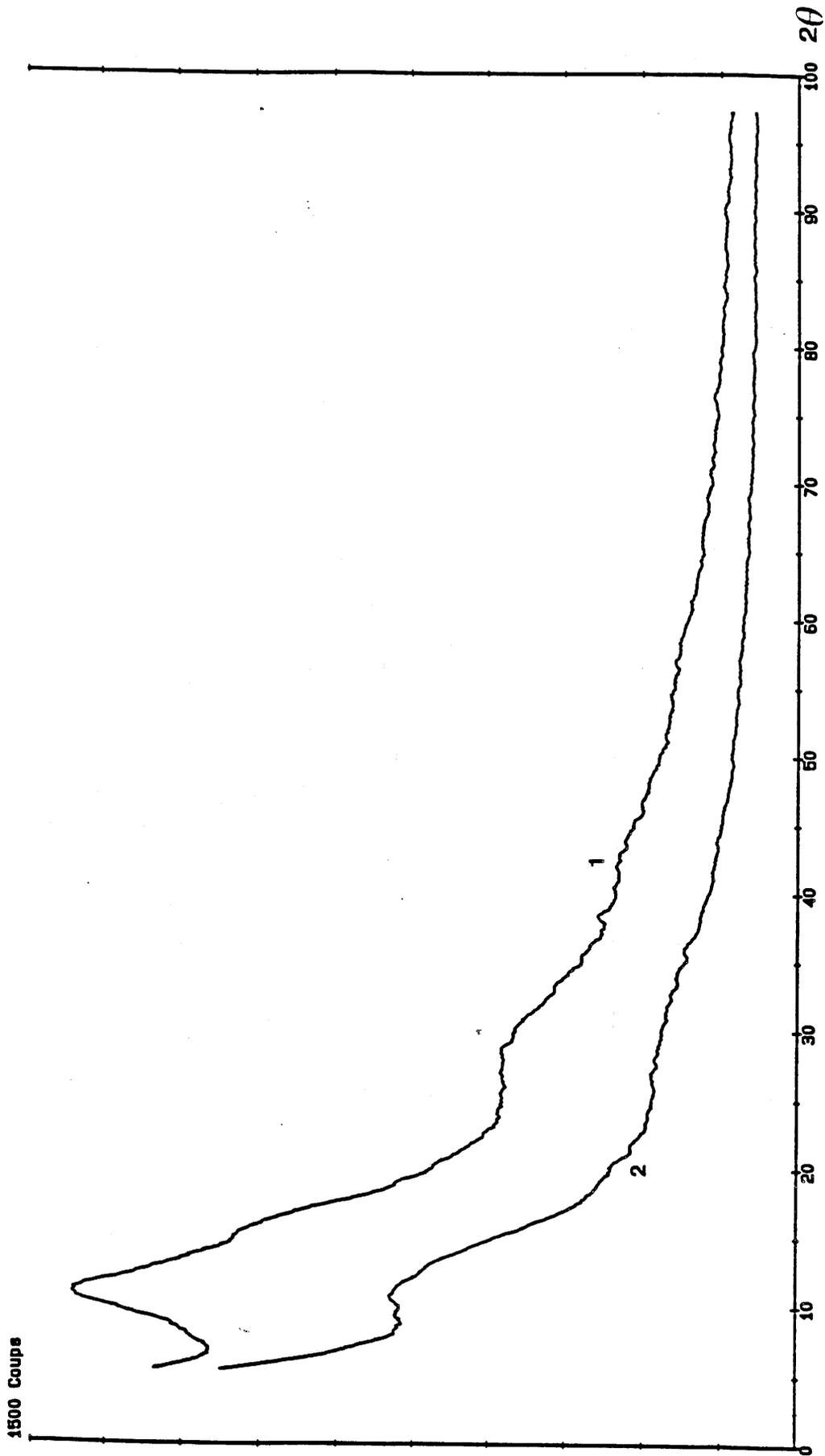


Fig. II.3.1. Spectres de diffusion de rayons X obtenus sur diffractomètre Philips ( $\lambda = 0.70926\text{\AA}$ ) pour :

1 : Le capillaire de silice et  $B_2S_3$  vitreux.

2 : Le capillaire de silice vide.

manière à ce qu'il soit opérationnel sur le système informatique dont dispose le laboratoire.

Malheureusement, nous nous sommes rendu compte lors du traitement des données que les facteurs de structures obtenus à partir des deux spectres oscillent bien autour de 1 pour les faibles de valeurs de  $k$  mais que, pour les valeurs (de  $k$ ) élevées, ils ne s'amortissent pas pour finalement être égaux à 1 mais augmentent linéairement. Ce phénomène est lié à l'utilisation de capillaires ; en effet, lorsque l'on va au delà de  $45^\circ$  en  $2\theta$  des phénomènes de réflexion du faisceau sur le capillaire viennent se superposer. De ce fait, nous n'avons pas pu calculer la RDF de  $B_2S_3$  car ce programme ne permet pas à l'heure actuelle de soustraire cette contribution. Ces études, pour être exploitables, devraient donc être effectuées sur des supports plans, ce qui n'est pas actuellement possible pour des matériaux aussi hygroscopiques que  $B_2S_3$ .

### **II.3.2. MODELISATION STRUCTURALE.**

Nous avons vu au paragraphe II.1. que les expériences de diffusion de rayons X ou de neutrons combinées à des études de simulation de structure peuvent donner des informations sur l'ordre à moyenne distance dans les matériaux amorphes. En effet, lorsqu'une structure hypothétique est élaborée, les paramètres structuraux théoriques comme la RDF ou la densité peuvent être calculés et comparés aux informations expérimentales correspondantes. L'importance de la modélisation vient du fait que l'on peut ainsi obtenir des informations sur l'origine des pics de la RDF et ainsi avoir une meilleure connaissance de l'organisation des atomes au sein du matériau. Nous avons donc envisagé de développer différents algorithmes informatiques permettant de construire des structures hypothétiques de  $B_2S_3$  vitreux, puis de calculer les RDF et densités théoriques car, bien que nous ne soyons pas en mesure de les comparer à la RDF expérimentale, elles pourront nous apporter des informations structurales sur ce matériau.

Les méthodes de modélisation structurale peuvent être classées en deux grandes catégories :

- Celles qui consistent à postuler un potentiel auquel seraient soumis les atomes, et donc à trouver les positions de ces derniers qui minimisent ce potentiel.

Ces méthodes, appelées dynamique moléculaire, ont pour inconvénient le caractère plus ou moins arbitraire de ce potentiel qui gouverne totalement le résultat.

- Celles qui consistent à construire et à assembler a priori des entités structurales, puis à calculer la RDF ainsi obtenue et à la comparer à la RDF expérimentale.

→ La première de ces méthodes consistait simplement à construire manuellement le modèle en utilisant des tiges de longueurs idoines et des boules dans lesquelles ces tiges peuvent s'enficher selon des angles appropriés. La lourdeur de la réalisation et des mesures des distances sur le modèle pour le calcul de la RDF était évidemment très grande.

→ L'ordinateur est naturellement venu rendre possible la réalisation de tels modèles par le calcul. Il rend même possible la construction d'un modèle en partant d'une disposition totalement aléatoire des atomes ; les programmes de type Monte Carlo sont ainsi capables de tester l'impact du déplacement d'un atome sur l'accord entre les RDF calculée et expérimentale. En sélectionnant et effectuant les déplacements qui améliorent cet accord, ils sont théoriquement capables d'aboutir à "la" structure donnant le meilleur accord possible. Il s'agit bien sûr de techniques très particulières et demandant des matériels et des connaissances de pointe en informatique.

→ Une autre catégorie de méthodes consiste à partir d'un modèle existant et à le modifier de différentes manières afin de simuler la structure d'un autre matériau.

La difficulté la plus importante pour progresser dans la compréhension de la structure des verres est le manque de développement de nouvelles techniques de modélisations structurales pour lesquelles les paramètres (angles de liaison, positions des atomes ...) varient de manière systématique. De plus, il est essentiel de générer des modèles contenant plusieurs milliers d'atomes afin qu'ils soient représentatifs du matériau.

La méthode que nous avons utilisée est plus intuitive et est en fait calquée sur la méthode de construction manuelle : elle consiste à positionner des entités structurales les unes par rapport aux autres en autorisant des fluctuations des angles et des distances (en restant toutefois dans des limites physiquement réalistes).

### II.3.2.1. Modélisation de $B_2S_3$

L'algorithme informatique permettant de simuler des structures hypothétiques de  $B_2S_3$  vitreux, que nous avons élaboré lors de ce travail, place des atomes de soufre sur une surface de base (phase d'ensemencement) et positionne à partir de ceux-ci des entités structurales initialement définies. A l'extrémité de chaque entité structurale ainsi placée, on trouvera alors un nouvel atome de soufre à partir duquel l'algorithme placera une seconde entité structurale, faisant avec la précédente un angle dièdre variable, et ainsi de suite jusqu'à la construction totale d'une structure hypothétique du matériau contenant plusieurs milliers d'atomes.

Ainsi, pour construire un modèle structural de  $B_2S_3$ , nous admettons l'existence de chaînes similaires à celles proposées par H.Y. Chen dans la structure cristalline (cf § II.1.). La distance B-S serait voisine de  $1,84\text{\AA}$ , distance observée, comme nous le verrons au paragraphe II.4., lors de l'étude par diffusion de neutrons pour les verres binaires. La base de la structure ainsi envisagée pour  $B_2S_3$  vitreux est schématiquement représentée à la figure II.3.2.. De plus, expérimentalement, nous savons que  $B_2S_3$  ne contient que du bore en coordinence III et que sa densité est de 1,70.

Les différents programmes ont été développés sur un HP 1000 en langage fortran 77 avec l'aide d'Alain Leroux du Centre de Recherche de Mathématiques de l'Université Bordeaux I (Mathématiques Appliquées).

L'organigramme du programme est représenté sur la figure II.3.3. et sera décrit ci-dessous.

#### a) Lecture des paramètres.

Le programme demande plusieurs paramètres à l'utilisateur comme :

- Les paramètres (x et y) pour la phase d'ensemencement,
- Les pourcentages des différents motifs structuraux pouvant intervenir dans la construction du modèle,
- Les contraintes sur les variations d'angles.

#### b) Phase d'ensemencement.

Le programme place  $M^2$  atomes de soufre à partir des positions

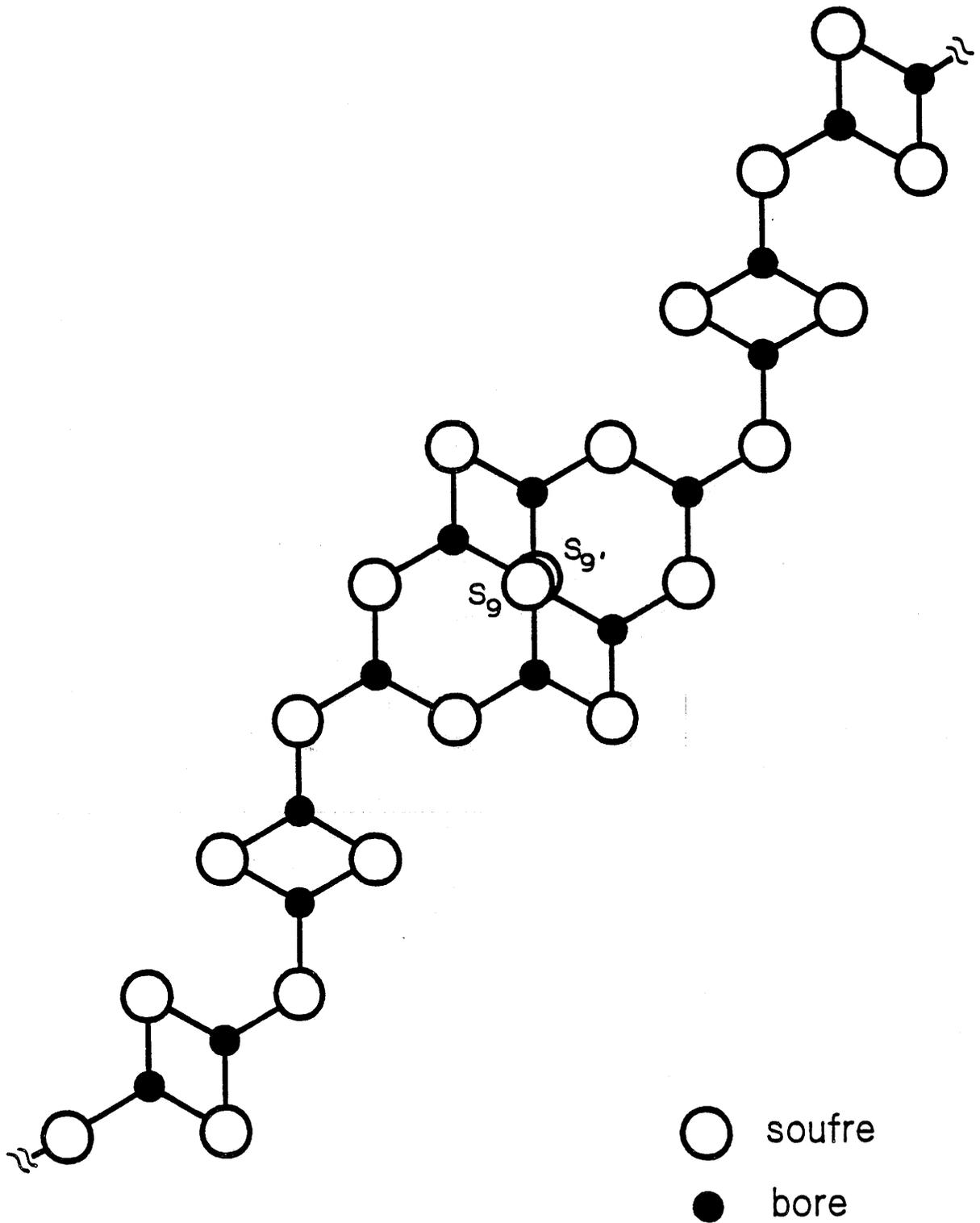


Fig. II.3.2. Représentation schématique d'une portion de chaîne de la structure proposée pour  $B_2S_3$  vitreux.

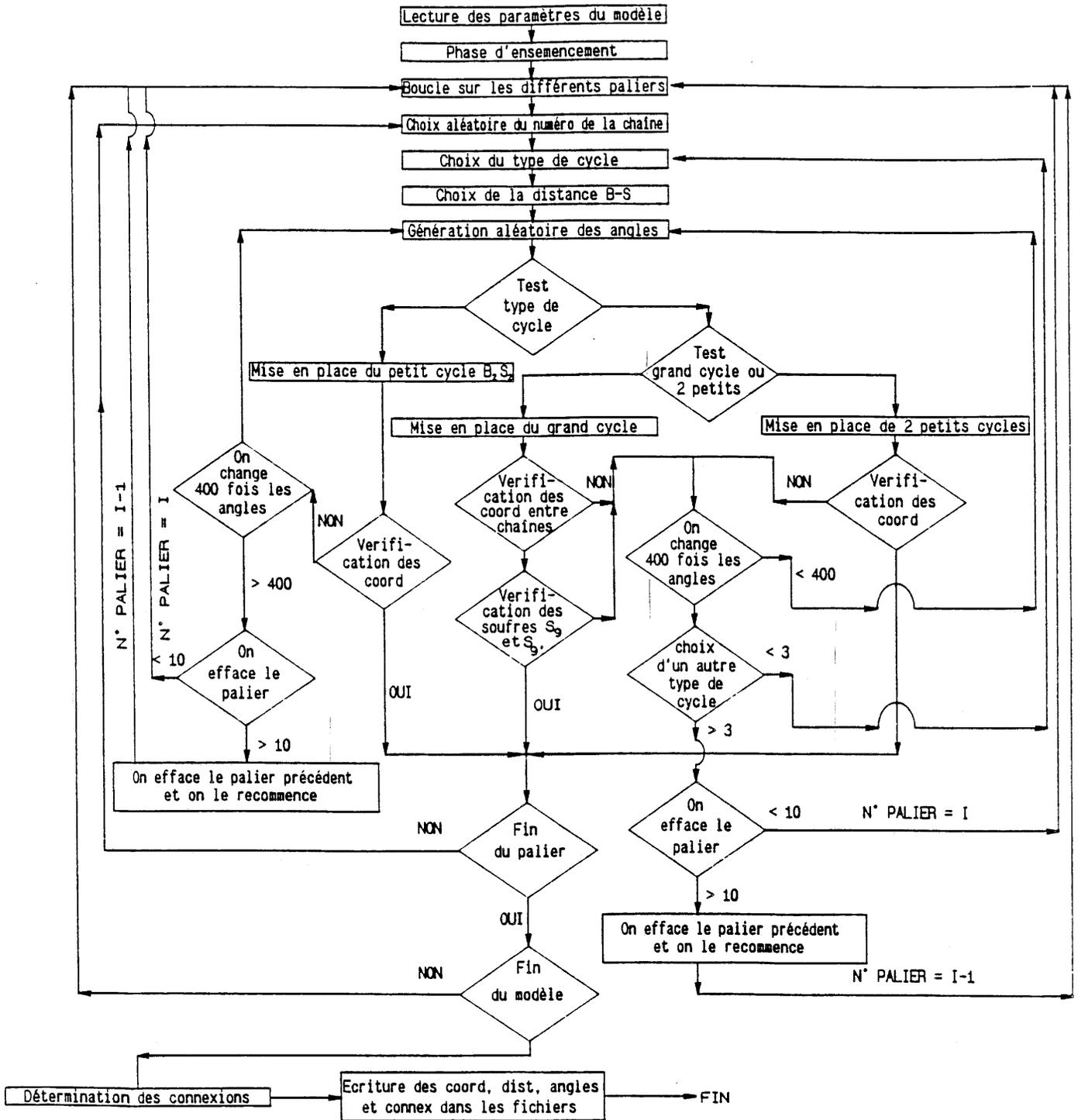


Fig. II.3.3. Organigramme du programme permettant de construire des structures hypothétiques de  $B_2S_3$  vitreux.

indiquées par l'utilisateur en les modifiant aléatoirement selon les trois directions ; ces atomes seront autant de points de départ pour la construction des chaînes. Ces atomes auront ainsi pour coordonnées :

$$\begin{aligned} X_{Sij} &= n_i \cdot x + \delta x \\ Y_{Sij} &= n_j \cdot y + \delta y \\ Z_{Sij} &= \delta z \end{aligned}$$

avec  $n_i$  et  $n_j$  appartenant à  $[1, M]$ ,  $x$  et  $y$  sont définis au départ par l'utilisateur et  $\delta x$ ,  $\delta y$  et  $\delta z$  sont calculés par l'intermédiaire du générateur de nombres aléatoires.

Afin de générer de tels modèles, il est donc nécessaire d'avoir un générateur de nombres aléatoires. Malheureusement, les générateurs fournis avec les compilateurs de fortran ne sont généralement pas de vrais générateurs. Ils consistent souvent en une série de nombres aléatoires, mais lorsque l'on appelle cette série, elle sera toujours identique c'est à dire que le premier chiffre donné sera toujours le même. Pour remédier à ce problème, nous avons utilisé l'horloge interne de l'ordinateur. Ainsi, par combinaison linéaire des dixièmes et des centièmes de secondes fournis par l'ordinateur, nous avons calculé un nombre entier  $N$ , le nombre aléatoire sera le  $N^{\text{ième}}$  de la série fournie par l'ordinateur.

### c) Phase de croissance.

Le modèle sera construit par paliers successifs. Lors de la construction d'un palier, un numéro de chaîne est choisi par l'intermédiaire du générateur de nombres aléatoires parmi les  $M^2$  atomes et on place en son extrémité une nouvelle entité structurale. Celle-ci sera choisie sur la base de la figure II.3.2. parmi les différentes possibles (fig. II.3.4.a, b et c) suivant les pourcentages définis préalablement. Les motifs structuraux sont définis par la distance B-S et par des angles déterminés par le générateur de nombres aléatoires qui sont distribués suivant des lois normales ou gaussiennes. Chaque entité sera alors placée en respectant une distance minimale ( $2,5\text{\AA}$ ) vis à vis des autres chaînes. Lors de la construction des modèles, nous avons été amenés à définir des barrières (limites pour les coordonnées  $x$  et  $y$ ) afin que les chaînes ne divergent pas trop les unes par rapport aux autres de manière à ce que la densité calculée soit proche de la valeur expérimentale. Lorsqu'un motif est définitivement placé, le programme

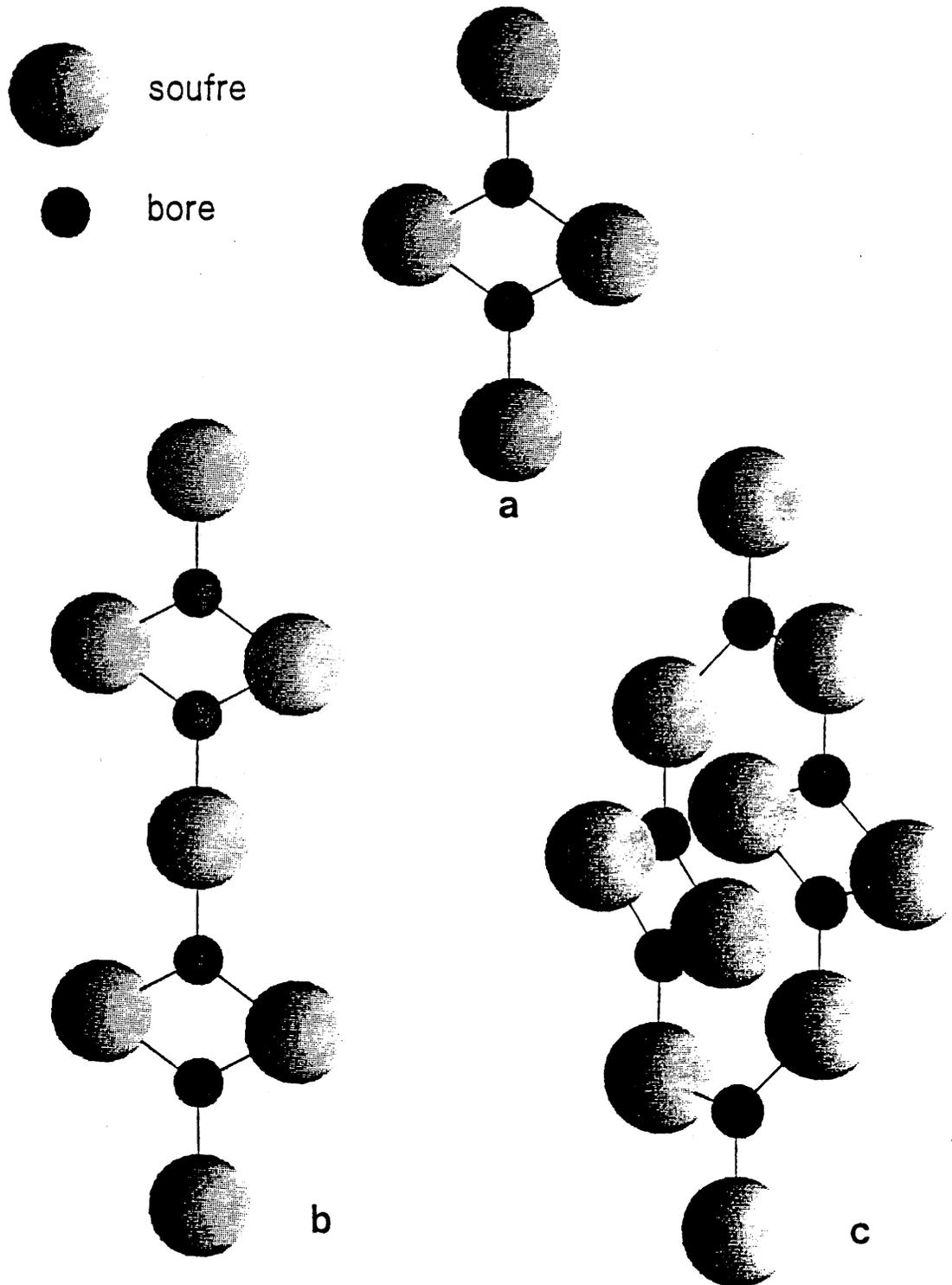


Fig. II.3.4. Représentations schématiques des entités structurales pouvant intervenir dans la construction d'une structure hypothétique de  $B_2S_3$ .

choisit un nouveau numéro de chaîne de manière à construire le palier dans sa totalité, et ainsi de suite jusqu'à la construction finale d'une structure hypothétique de  $B_2S_3$ . Cette dernière doit compter plusieurs milliers d'atomes et occuper un volume suffisant pour être représentative du matériau.

Les différents paramètres nécessaires pour placer une entité seront :

- La distance B-S qui est distribuée suivant une loi gaussienne autour de  $1,84\text{\AA}$  avec un écart variable

$$d_{B-S} = 1,84 \pm \delta_d \text{\AA}$$

- Les quatre angles  $\Theta_1$ ,  $\Theta_2$ ,  $\Theta_3$  et  $\Theta_4$  (fig. II.3.5.)

$\Theta_1$  qui est l'angle entre deux entités successives, est distribué suivant une loi gaussienne autour de  $120^\circ$  avec un écart variable  $\delta_{\Theta_1}$  ( $\Theta_1 = 120 \pm \delta_{\Theta_1}$ )

$\Theta_2$  qui est l'angle de rotation de la nouvelle entité autour de l'axe défini par l'entité précédente, varie selon une loi normale ( $\Theta_2 \in [0-360^\circ]$ ).

$\Theta_3$  qui est l'angle de rotation de la nouvelle entité autour de l'axe défini par ses deux atomes de soufre extrêmes, varie suivant une loi normale ( $\Theta_3 \in [0-360^\circ]$ ).

Nous avons également défini un dernier angle  $\Theta_4$ , non représenté sur la figure II.3.5., qui est l'angle que forment entre eux les deux triangles partageant une arête (fig. II.3.6.). Cet angle  $\Theta_4$  est distribué suivant une loi gaussienne centrée sur  $0^\circ$  avec un écart variable ( $\Theta_4 = 0 \pm \delta_{\Theta_4}$ ).

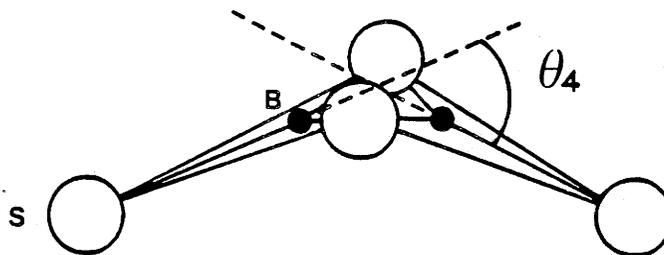


Fig. II.3.6. Représentation schématique de l'angle  $\Theta_4$  entre deux triangles  $BS_3$  partageant une arête.

Le programme a été élaboré de telle manière que lorsqu'il place un motif,

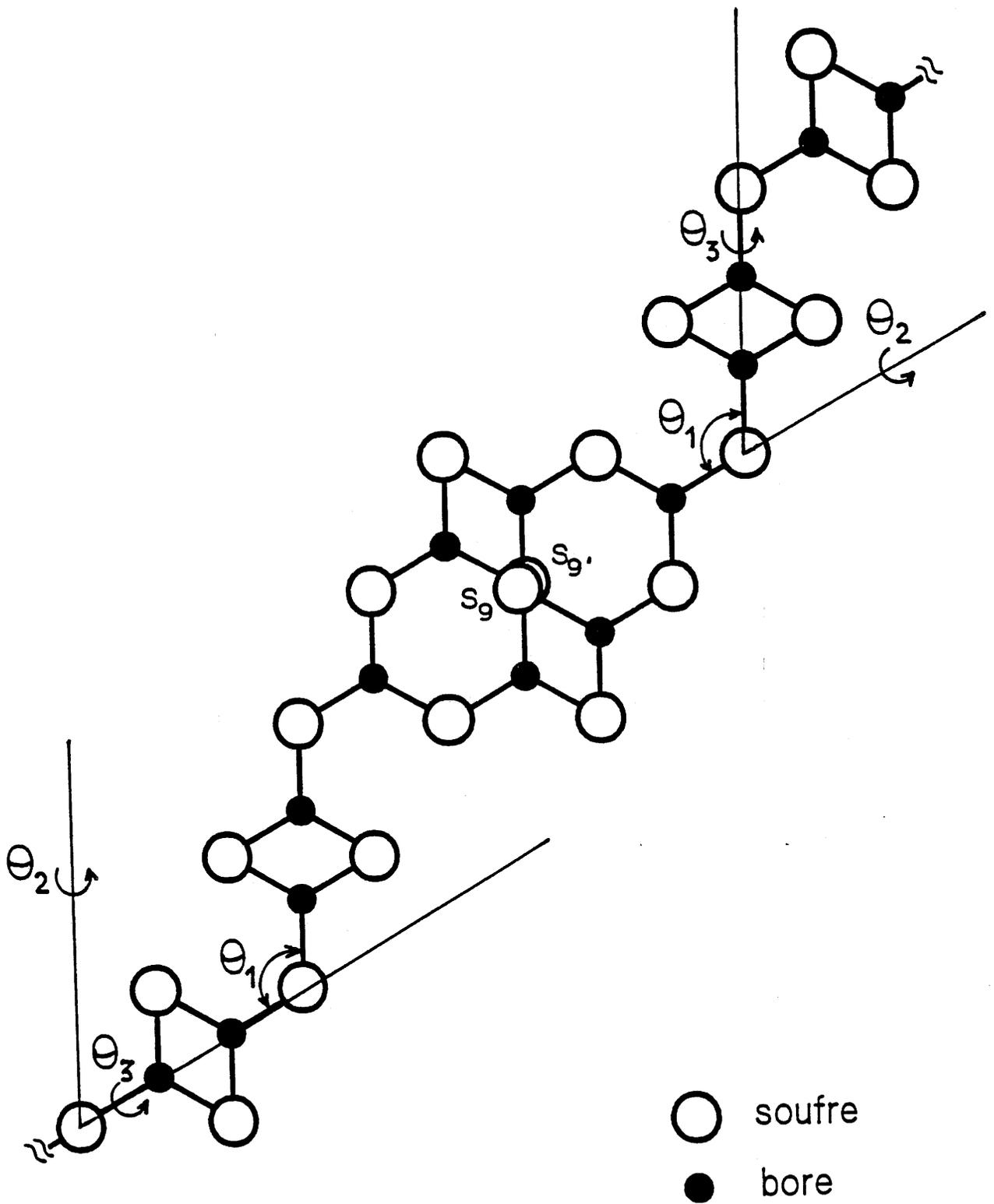


Fig. II.3.5. Représentation des différents angles  $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ,  $\theta_3$ , entre les entités structurales.

il a la possibilité de changer quatre cents fois les paramètres ( $d_{B-S}$ ,  $\Theta_1$ ,  $\Theta_2$ ,  $\Theta_3$  et  $\Theta_4$ ) pour positionner une entité donnée en respectant la distance minimale par rapport aux autres entités. Si toutefois il n'y parvient pas, le palier est effacé et l'algorithme redémarre sa construction ; cependant, lorsque l'entité est la portion de chaîne dédoublée, le programme a la possibilité de rechoisir le type de motif. Un palier en construction peut être effacé à dix reprises, au-delà, le programme annulera le palier précédent et recommencera sa construction.

Différents modèles peuvent être construits en faisant varier les distances initiales entre les atomes de soufre de la phase d'ensemencement ainsi que les écarts  $\delta$ ,  $\delta\Theta_1$  et  $\delta\Theta_4$  respectivement pour la distance B-S ou pour les angles  $\Theta_1$  et  $\Theta_4$  ( $\Theta_2$  et  $\Theta_3$  varient de 0 à 360°).

*Finalemnt, une fois la construction du modèle terminée, les cinq fichiers suivants sont créés :*

*1<sup>er</sup> fichier*            *contenant les coordonnées de tous les atomes de soufre du modèle*

*N I J X Y Z*

*où*                    *N est le numéro de l'atome*

*I est le numéro du palier*

*J est le numéro de la chaîne auquel il appartient*

*X, Y et Z sont les coordonnées de l'atome de soufre*

*2<sup>ème</sup> fichier*            *pour les atomes de soufre*

*N    N<sub>1</sub>    N<sub>2</sub>*

*où*                    *N est le numéro de l'atome de soufre*

*N<sub>1</sub> et N<sub>2</sub> sont les numéros des atomes de bore auquel cet atome de soufre est lié.*

*3<sup>ème</sup> fichier*            *contenant les coordonnées de tous les atomes de bore du modèle. Ce fichier a la même structure que le premier.*

*4<sup>ème</sup> fichier*            *pour les atomes de bore. Ce fichier a la même structure que le second.*

*Finalemnt, le cinquième fichier contient les paramètres  $d_{B-S}$ ,  $\Theta_1$ ,  $\Theta_2$ ,  $\Theta_3$  et  $\Theta_4$  nécessaires pour placer les différentes entités.*

Par ailleurs, nous avons également élaboré d'autres programmes informatiques permettant à partir des fichiers 1 et 3 de calculer la densité et la fonction de distribution radiale théoriques du modèle construit, de visualiser les chaînes à partir des fichiers 1, 2, 3 et 4 et finalement de représenter à l'aide du fichier 5 les distributions des différents paramètres utilisés lors de la construction du modèle.

Nous allons brièvement décrire ci-dessous ces différents programmes.

### II.3.2.2. Programme de calcul de la densité.

Pour le calcul de la densité, nous faisons croître autour d'un atome central du modèle une sphère de rayon  $r$ . Connaissant les coordonnées des différents atomes, nous pouvons donc connaître leur nombre à l'intérieur de la sphère et ainsi calculer la densité. Ces calculs nous permettent de valider les modèles construits, en effet, lorsque le rayon de la sphère est suffisamment grand ( $\approx 15\text{\AA}$ ), la densité théorique doit converger vers la densité expérimentale de  $\text{B}_2\text{S}_3$ .

### II.3.2.3. Programme de calcul de la fonction de distribution radiale.

Ce programme permet de calculer les différentes fonctions de distribution partielles suivantes :

$$J_{\text{B-B}}(r) \quad , \quad J_{\text{S-S}}(r) \quad \text{et} \quad J_{\text{B-S}}(r)$$

A partir de ces trois fonctions et des facteurs de diffusion des R.X du bore et du soufre, on peut déterminer la fonction de distribution radiale totale :

$$J_{\text{TOT}}(r)$$

Ces différentes fonctions seront représentées pour un exemple typique sur la figure III.3.10.

### II.3.3. DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS.

Lors de la construction des structures hypothétiques, lorsque l'on demande initialement au programme d'introduire un pourcentage de portions de

chaînes dédoublées (fig.II.3.4.c), il faut également introduire un pourcentage équivalent d'entités contenant deux cycles  $B_2S_2$  liés par un atome de soufre à  $180^\circ$  (fig.II.3.4.b), sans quoi il est impossible d'obtenir une densité convenable. Les résultats obtenus ont montré que lorsque l'on demande initialement des pourcentages de ces deux types d'entités supérieurs à 20%, le programme ne peut pas en fait les placer dans leur totalité et les pourcentages réels obtenus sont de l'ordre de 15 à 20%. De plus, contrairement à la structure cristalline de  $B_2S_3$  proposée par H.Y. Chen, les modélisations ont montré que les soufre  $S_9$  et  $S_9'$  ne sont pas aussi proches et donc en aussi forte interaction que dans le composé cristallisé.

De plus, lors de la construction des différentes structures hypothétiques, nous n'avons pas pu obtenir, dans des limites de temps convenables, des modèles satisfaisant le critère de densité, lorsqu'une entière liberté est donnée aux angles  $\Theta_2$  et  $\Theta_3$  (c'est à dire avec  $\Theta_2$  et  $\Theta_3 \in [0-360^\circ]$ ), ce qui suggère que l'accord implique une gamme plus restreinte pour les angles  $\Theta_2$  et  $\Theta_3$ .

Ainsi, nous avons présenté sur les figures II.3.7. et 8. respectivement deux et trois chaînes extraites (arbitrairement) d'une structure hypothétique de  $B_2S_3$  conduisant à la densité théorique donnée sur la figure II.3.9. Cette structure hypothétique a été obtenue pour les distributions angulaires suivantes :

$$\begin{aligned}\Theta_1 &= 120 \pm 30^\circ \\ \Theta_2 &= 0 \pm 40^\circ \\ \Theta_3 &= 0 \pm 40^\circ \\ \text{et } \Theta_4 &= 0 \pm 5^\circ\end{aligned}$$

et pour une distribution de la distance B-S suivante :

$$d_{B-S} = 1.84 \pm 0.03 \text{ \AA}$$

On peut voir sur ces deux figures que les chaînes sont relativement parallèles mais qu'il n'y a pas de distances uniformes entre celles-ci. De ce fait, nous n'observons sur la fonction de distribution radiale que des contributions intra-chaînes. Ainsi, la structure de  $B_2S_3$  vitreux semble relativement peu modifiée par rapport à la structure cristalline. Ceci semble concevable compte-tenu du fait que leurs densités sont similaires (1,70).

Comme nous pouvons le voir sur les figures II.3.10. et 11, ce type de

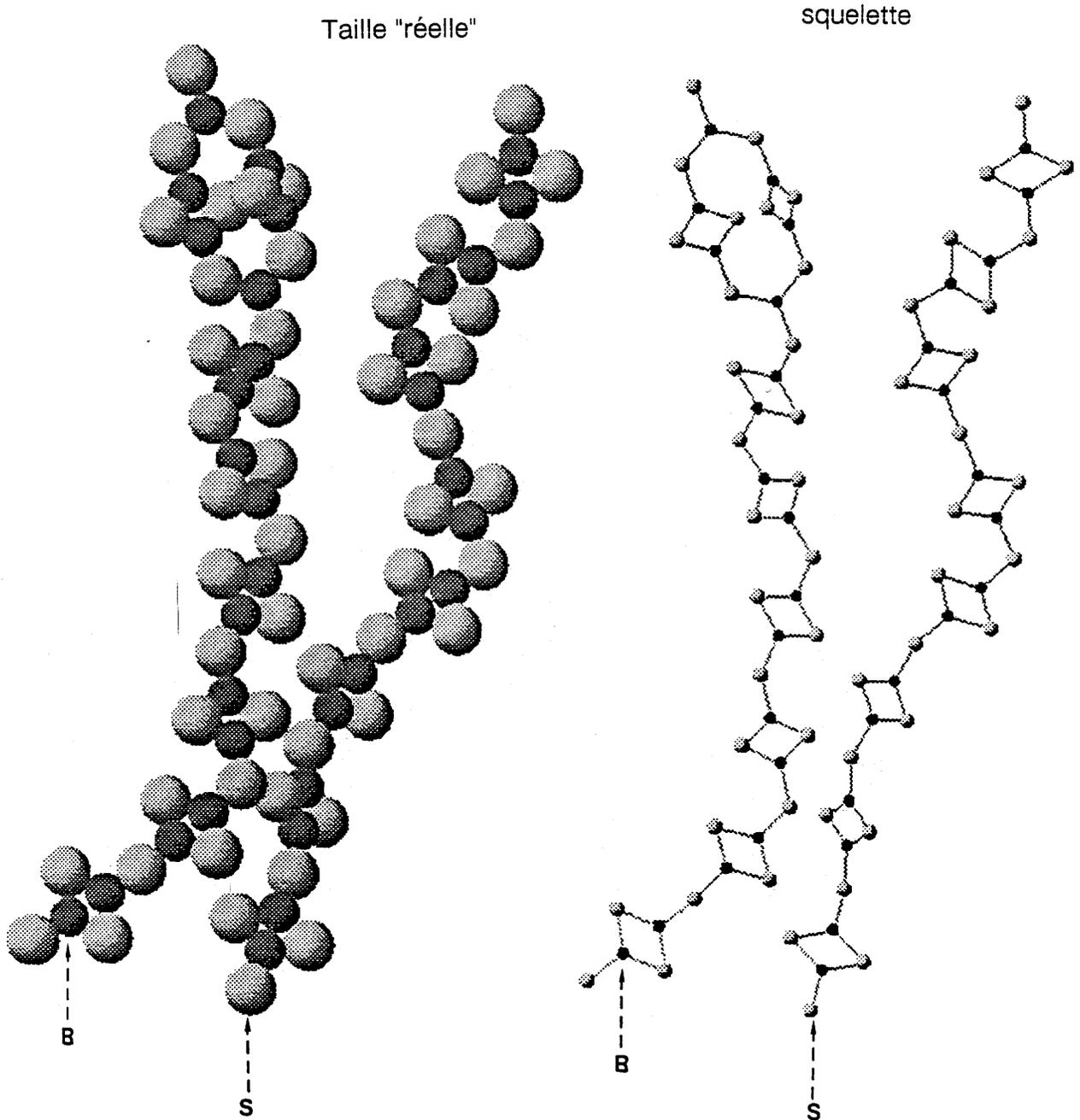


Fig. II.3.7. Représentation de deux chaînes extraites de la structure hypothétique de  $B_2S_3$  satisfaisant le critère de densité représentée à la figure II.3.9.

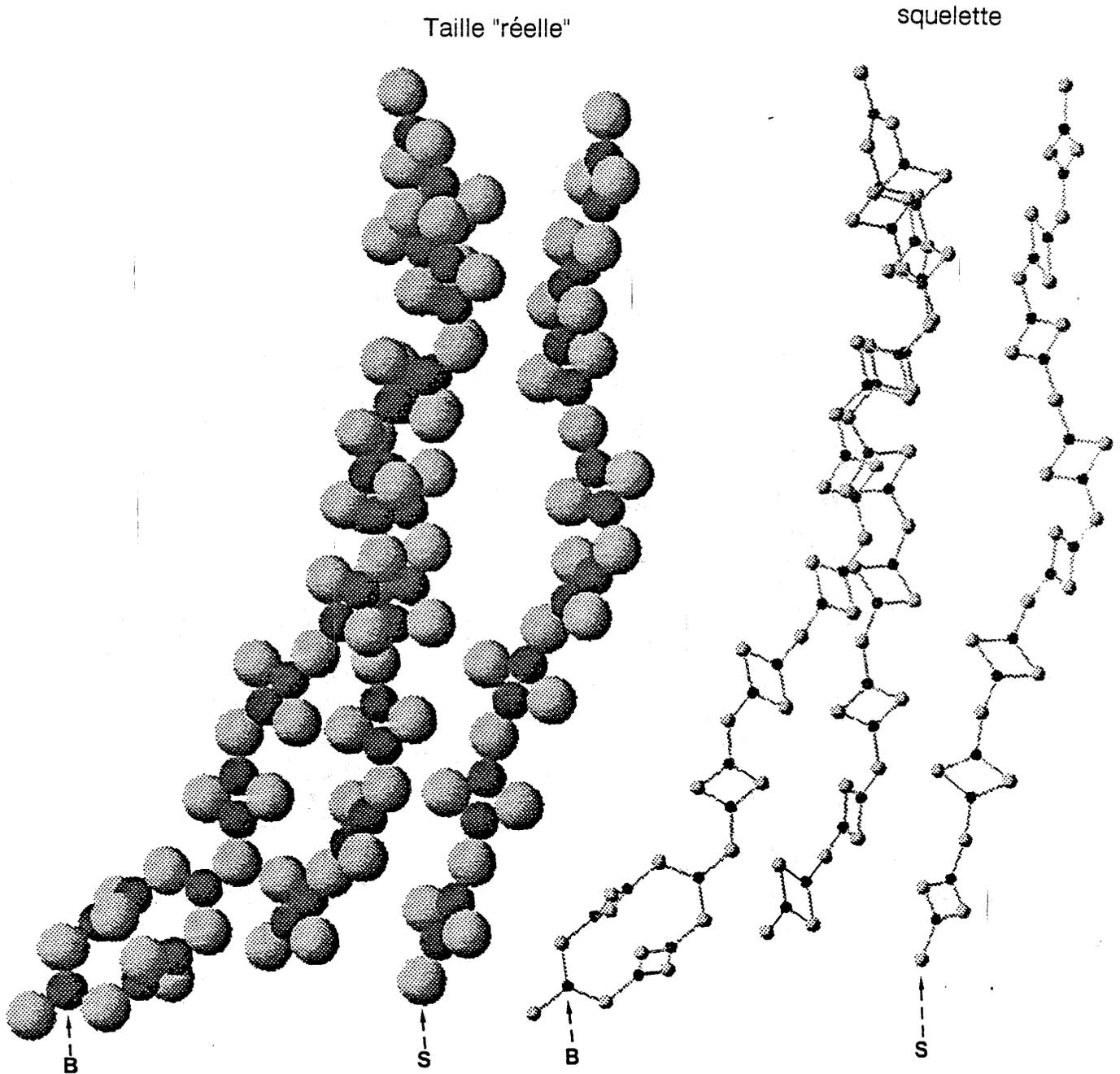


Fig. II.3.8. Représentation de trois chaînes extraites de la structure hypothétique de  $B_2S_3$  satisfaisant le critère de densité représentée à la figure II.3.9.

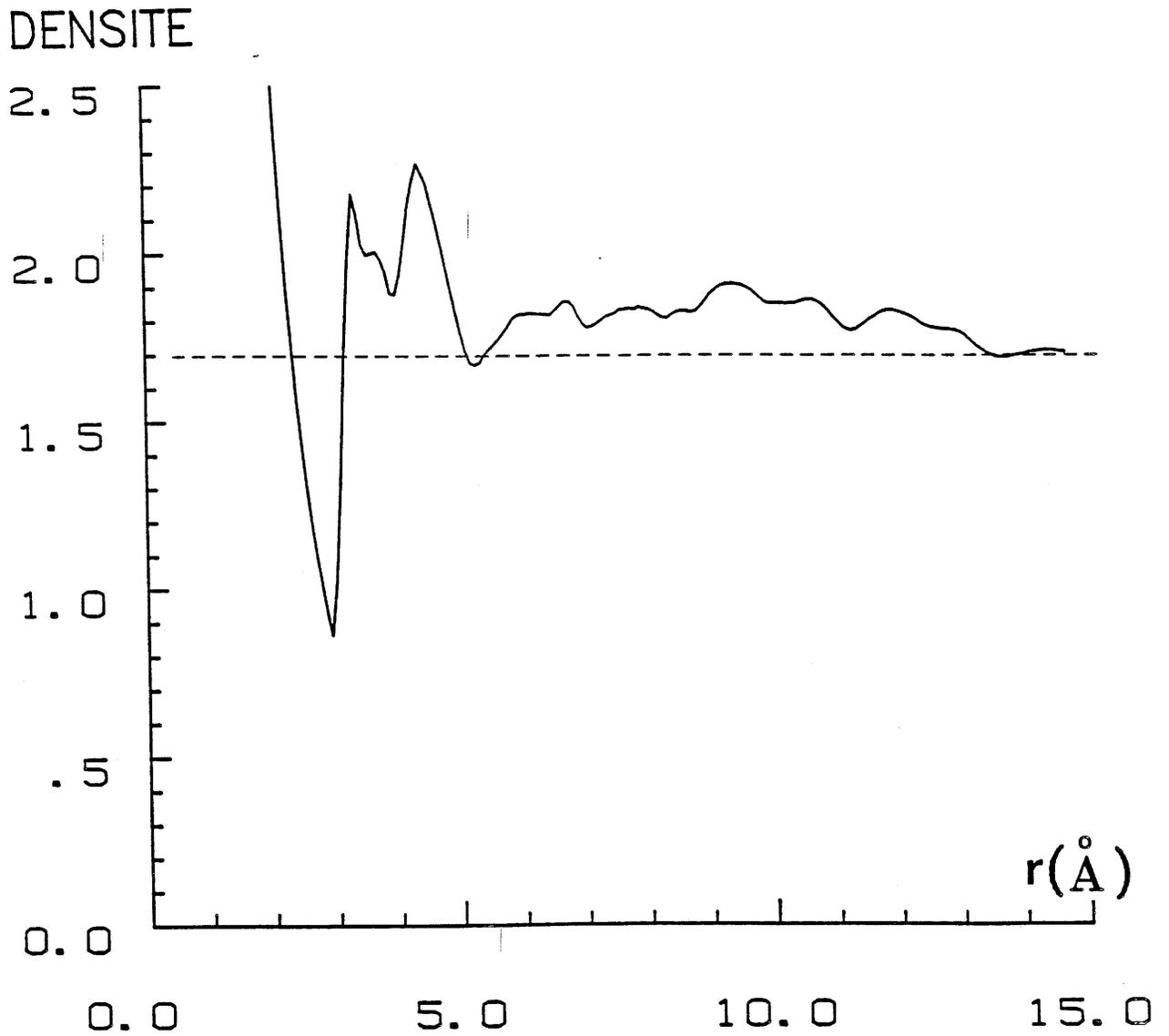


Fig. II.3.9. Représentation de la variation de la densité calculée (—) en fonction du rayon  $r$  d'une sphère prise à l'intérieur de la structure hypothétique de  $B_2S_3$ ; (---) densité expérimentale.

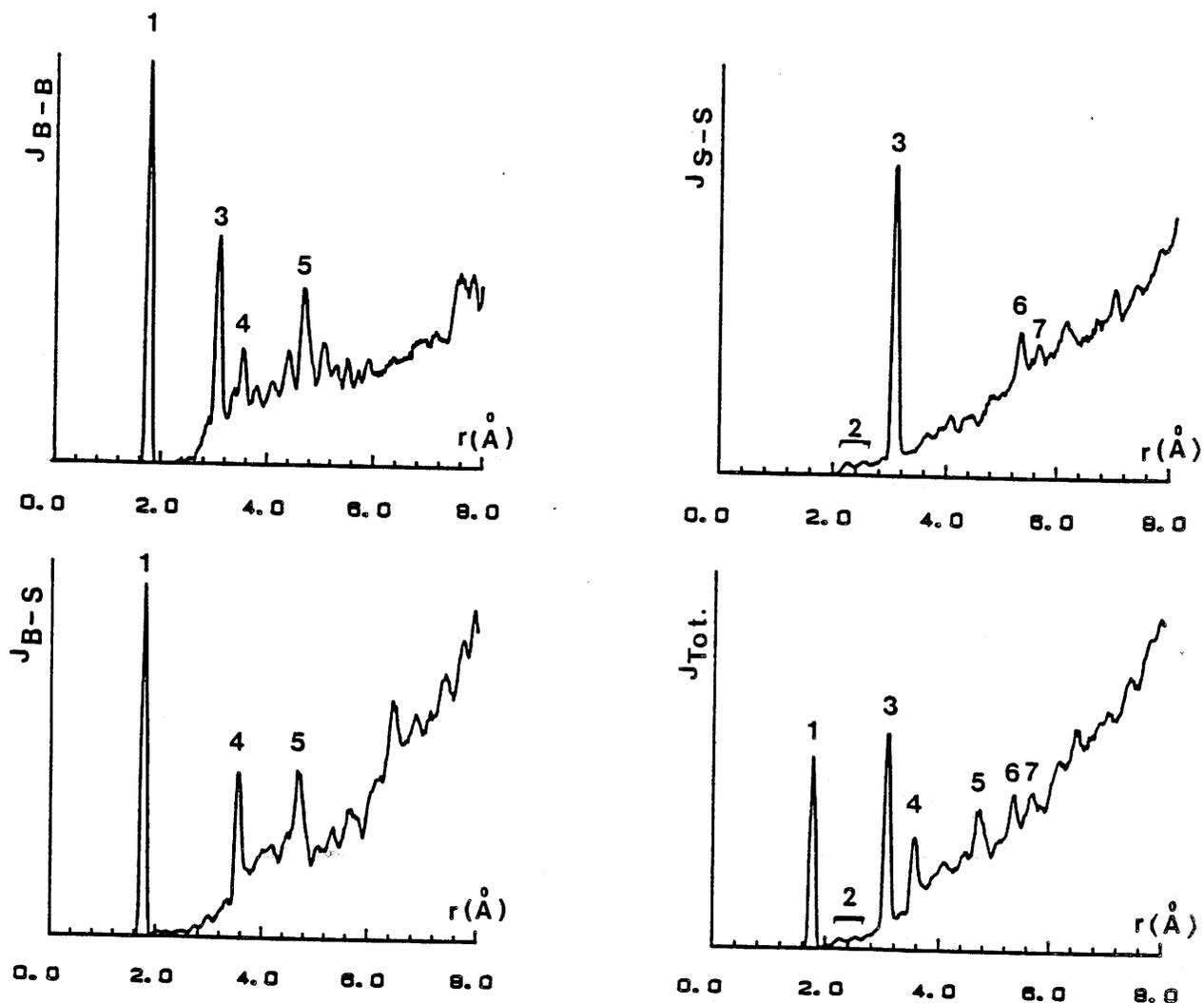


Fig. II.3.10. Représentation des fonctions de distributions radiales partielles et totale du modèle construit par le programme.

- 1 : RDF partielle ( $J_{B-B}(r)$ ) correspondant aux corrélations B-B représentées sur la figure II.3.11.
- 2 : RDF partielle ( $J_{S-S}(r)$ ) correspondant aux corrélations S-S représentées sur la figure II.3.11.
- 3 : RDF partielle ( $J_{B-S}(r)$ ) correspondant aux corrélations B-S représentées sur la figure II.3.11.
- 4 : RDF totale ( $J_{TOT}(r)$ ).

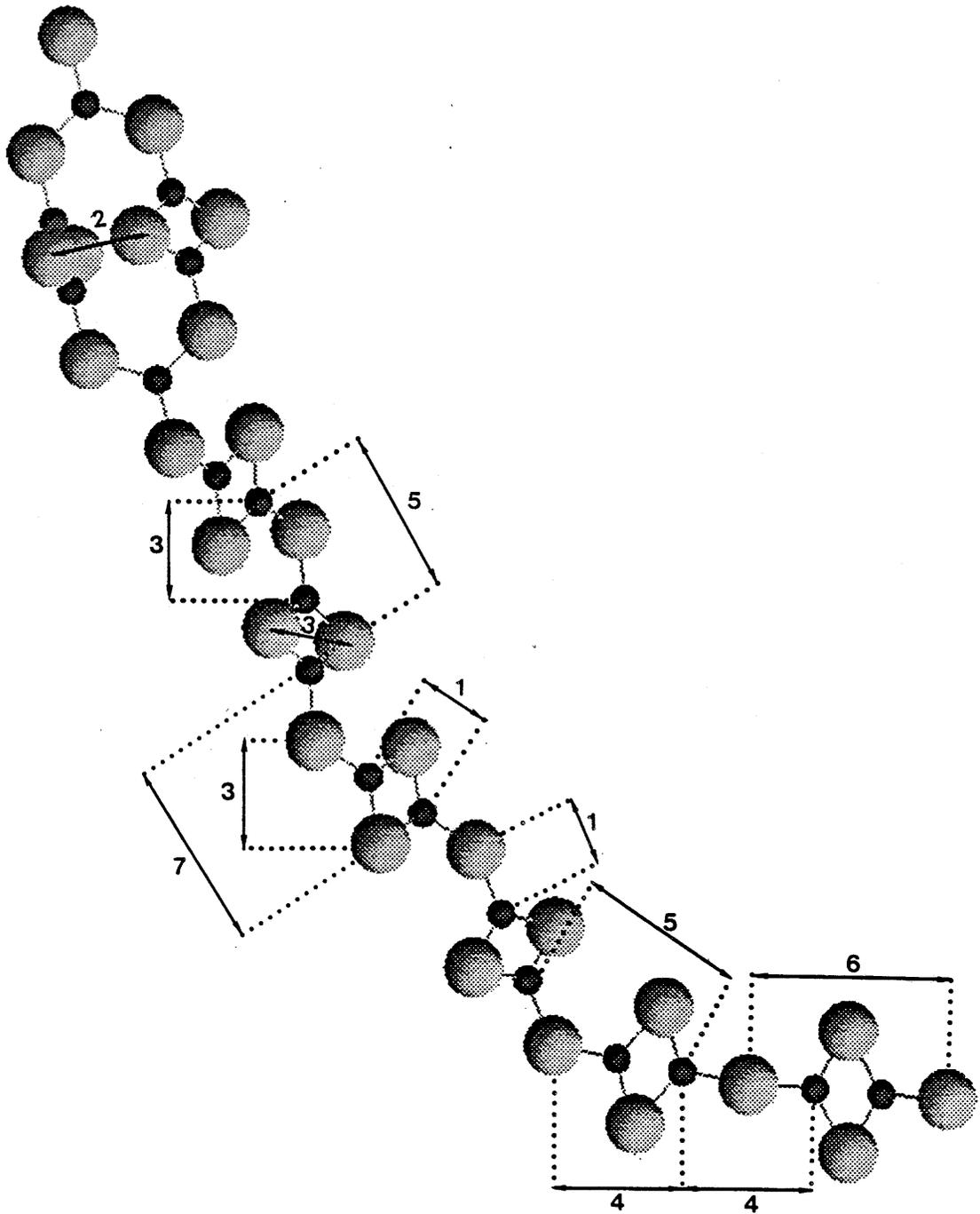


Fig. II.3.11. Représentation des distances intra-chaîne correspondant aux pics représentés sur les fonctions de distributions partielles et totale sur la figure II.3.10.

modélisation structurale permet de déterminer les différentes fonctions de distribution des paires  $J_{i-j}(r)$  et ainsi d'attribuer plus aisément les différentes distances inter-atomiques des chaînes aux pics observés sur la RDF. Malheureusement, comme nous l'avons vu précédemment, nous n'avons pas pu à l'heure actuelle obtenir la RDF expérimentale de  $B_2S_3$  vitreux, de ce fait, nous ne pouvons pas confirmer si la structure hypothétique obtenue par la modélisation est proche de celle du verre.

Puisqu'elles ne contiennent que des contributions intra-chaînes, les RDF théoriques correspondant à des structures satisfaisant le critère de la densité sont similaires. La connaissance de la RDF expérimentale pourrait donc conduire soit à exclure l'hypothèse structurale elle-même (si les RDF expérimentale et du modèle sont nettement différentes), soit à la confirmer globalement, sans toutefois fournir d'information précise sur la disposition relative des chaînes. Dans ce dernier cas, le critère de la densité en lui-même semble de ce fait pratiquement suffisant pour avérer l'hypothèse structurale qui conduit à le satisfaire et qui est caractérisée par un "parallélisme global" des chaînes.

II.4.

DIFFUSION DE NEUTRONS

SUR LES VERRES DU SYSTEME

BINAIRE

$B_2S_3 - Li_2S$

Comme nous l'avons vu au paragraphe II.1., la diffusion de neutrons est l'une des techniques permettant d'obtenir des informations sur la structure des matériaux amorphes. La fonction de distribution radiale de densité électronique (RDF,  $J(r)$ ) déterminée à partir de ces expériences permet d'extraire des informations sur l'ordre à petite et moyenne distances. En effet, elle est définie comme le nombre d'atomes (de nature quelconque) que l'on trouve à des distances comprises entre  $r$  et  $r + dr$  d'un atome origine choisi arbitrairement [1].

$$J(r) = 4\pi r^2 \rho(r) \quad (1)$$

où  $\rho(r)$  est la fonction de densité radiale (Cf § II.1.2.).

La position du premier pic de la RDF donne la longueur de la liaison  $r_1$  entre plus proches voisins. La position du second pic donne la distance  $r_2$  entre seconds voisins. La connaissance de ces deux distances permet de calculer l'angle  $\Theta$  de la liaison (fig. II.4.1.).

$$\Theta = 2 \cdot \sin^{-1}(r_2/r_1) \quad (2)$$

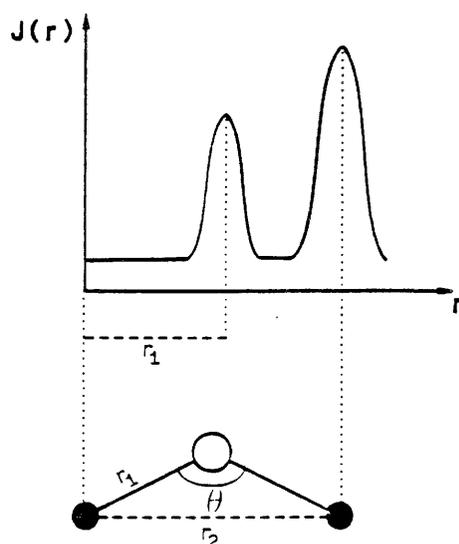


Fig. II.4.1. Illustration schématique de la relation entre les paramètres structuraux de l'ordre à courte distance : longueur  $r_1$  de la liaison entre premiers voisins, distance  $r_2$  entre seconds voisins et l'angle  $\Theta$  entre les liaisons, pour les deux premiers pics de la RDF.

Nous avons réalisé des expériences de diffusion de neutrons sur cinq compositions  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$  (avec  $x=0,55, 0,60, 0,67, 0,71$  et  $0,75$ ) afin de compléter les informations structurales déjà connues sur ces matériaux.

#### I.4.1. RESULTATS.

La figure II.4.2. représente les fonctions totales réduites de distribution des paires  $(T(r)=J(r)/r)$  pour les cinq échantillons étudiés. Nous avons représenté ces fonctions plutôt que les fonctions  $J(r)$  car elles varient linéairement en fonction de  $r$  alors que  $J(r)$  évolue en fonction de  $r^2$ , de ce fait leur lecture est plus aisée que pour les RDF.

Les deux premiers pics que l'on observe pour  $r \leq 1\text{\AA}$  ne sont pas représentatifs de distances inter-atomiques mais sont des artefacts générés par le calcul de la transformée de Fourier (Cf annexe n°1).

Sur le tableau II.4.1. sont représentées toutes les distances que l'on trouve sur ces courbes pour les différentes compositions.

Nous allons, dans cette partie, interpréter ces différentes courbes, proposer des entités structurales, et modifier ou confirmer celles proposées par A. Hojjaji [9].

#### Distance 1,35Å

Le pic à  $1,35\text{\AA}$  est présent pour les cinq compositions. Il est vraisemblablement dû à la contamination des échantillons par l'oxygène.

Certains auteurs [10-11] proposent des distances B-O moyennes de l'ordre de  $1,37\text{\AA}$  dans les triangles  $\text{BO}_3$  et de  $1,47\text{\AA}$  dans les tétraèdres pour les borates ou l'acide métaborique. On peut donc penser que cette distance de  $1,35\text{\AA}$  provient de la liaison bore-oxygène. En effet, les analyses chimiques effectuées sur ces matériaux ont toujours montré une contamination par l'oxygène de l'ordre de 5% massique. De plus le calcul de l'aire de ce pic sur la fonction de distribution radiale a également montré que la quantité d'oxygène correspondante serait également de l'ordre de 5%. Par ailleurs, on peut noter sur les courbes  $S(Q)$

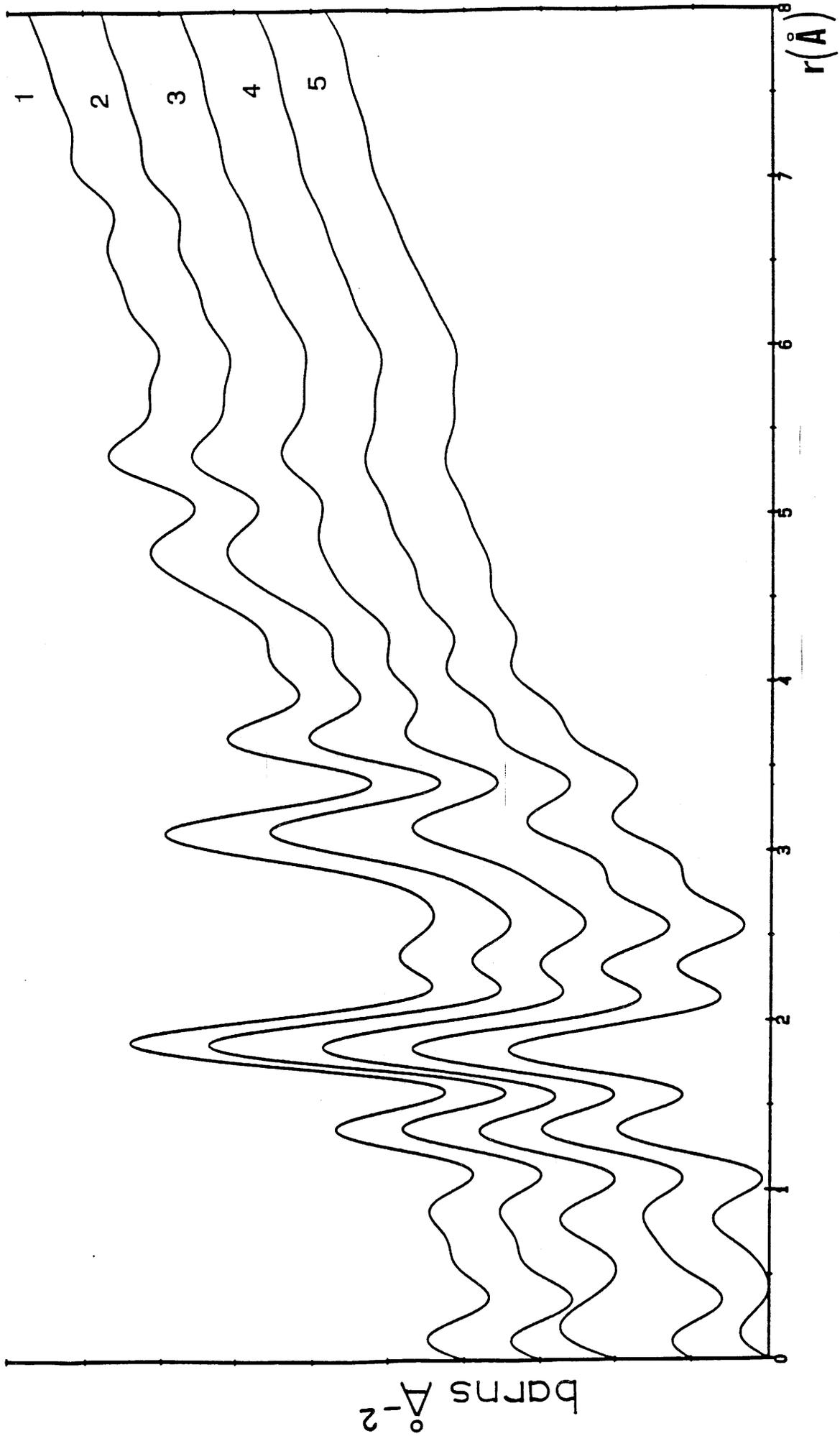


Fig. II.4.2. Fonctions totales réduites de distributions des paires  $T(r)$  des verres binaires de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$  (avec 1:  $x=0,55$ , 2:  $x=0,60$  3:  $x=0,67$  4:  $x=0,71$ , 5:  $x=0,75$ ).

N°	dist (Å)	A	B	C	D	E	Obs
1	1,35	■	■	■	■	■	
2	1,84-1,89	■	■	■	■	■	dp
3	2,30-2,40	■	■	■	■	■	dp
4	2,82			■	■	■	c
5	3,12-3,18	■	■	■	■	■	dp
6	3,70	■	■	■	■		d
7	4,00-4,20	■	■	■	■	■	c+dp
8	4,80	■	■	■			d
9	5,39	■	■	■			d

A : 0,45B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 0,55Li<sub>2</sub>S

B : 0,40B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 0,60Li<sub>2</sub>S

C : 0,33B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 0,67Li<sub>2</sub>S

D : 0,29B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 0,71Li<sub>2</sub>S

E : 0,25B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 0,75Li<sub>2</sub>S

■ : présent,

d : l'intensité du pic décroît lorsque la teneur en Li<sub>2</sub>S croît,

c : l'intensité du pic croît lorsque la teneur en Li<sub>2</sub>S croît,

dp : déplacement du pic.

Tableau II.4.1. Distances inter-atomiques observées sur les fonctions totales réduites de distribution des paires pour les différentes compositions vitreuses.

non corrigées (Cf annexe n°1) une diffusion aux petits angles qui pourrait provenir d'hétérogénéités dues à la présence :

- de microdomaines liés à la contamination par l'oxygène,
- de trous.

### Distances 1,84 - 1,89Å

Les rayons covalents du bore et du soufre sont respectivement égaux à 0,82Å et 1,02Å. On peut donc penser que la distance 1,84Å observée au sommet du pic pour le verre de composition 0,25B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 0,75Li<sub>2</sub>S met en évidence la longueur de la liaison B-S<sup>-</sup> lorsque le bore est en coordinence III.

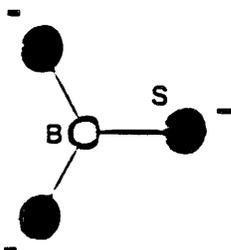


Fig. II.4.3. Représentation de l'entité orthothioborate BS<sub>3</sub><sup>3-</sup>.

Par ailleurs, l'étude par spectroscopie Raman a montré que les triangles BS<sub>3</sub> (soufre pontants) et BS<sub>3</sub><sup>3-</sup> (soufre non pontants) possèdent le même spectre de vibration [4]. La liaison B-S étant en outre particulièrement covalente, on peut donc considérer qu'elle n'est pas affectée par le caractère pontant ou non pontant du soufre. Ainsi, pour les compositions où x est inférieur à 0,75 c'est à dire pour les verres comportant à la fois des soufre pontants et non pontants, la distance 1,84Å représente à la fois les liaisons B<sup>III</sup>-S et B<sup>III</sup>-S<sup>-</sup>.

De plus, on note un déplacement progressif du pic lorsque la teneur en Li<sub>2</sub>S évolue. Sachant que les pourcentages de bore en coordinence III et IV évoluent parallèlement pour ces matériaux, il semble raisonnable d'attribuer ce pic à l'existence de deux distances différentes : B<sup>III</sup>-S (ou B<sup>III</sup>-S<sup>-</sup>) et B<sup>IV</sup>-S ; les intensités relatives différentes des deux pics se traduisant par une position légèrement différente du pic résultant pour chaque composition. A partir des fonctions T(r) expérimentales, nous avons déterminé la position du sommet du pic pour chaque composition étudiée. Ces valeurs sont reportées dans le tableau II.4.2.

$(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$	Distances en Å
0,45 $\text{B}_2\text{S}_3$ 0,55 $\text{Li}_2\text{S}$	1,89
0,40 $\text{B}_2\text{S}_3$ 0,60 $\text{Li}_2\text{S}$	1,88
0,33 $\text{B}_2\text{S}_3$ 0,67 $\text{Li}_2\text{S}$	1,86
0,29 $\text{B}_2\text{S}_3$ 0,71 $\text{Li}_2\text{S}$	1,85
0,25 $\text{B}_2\text{S}_3$ 0,75 $\text{Li}_2\text{S}$	1,84

Tableau II.4.2. Position du second pic observé sur les fonctions totales réduites de distributions des paires des verres de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$ .

Afin de conforter cette hypothèse, on peut avancer les arguments suivants :

i : P. Zum Hebel et al. ont proposé une structure cristalline du composé désigné par " $\text{Li}_6+2x(\text{B}_{10}\text{S}_{18})\text{S}_x$  ( $x \approx 2$ )" sur lequel nous reviendrons au paragraphe II.6. où tous les atomes de bore sont en coordinence IV ; la longueur moyenne de la liaison B-S y est égale à  $1,92\text{Å}$  [12].

ii : Nous pouvons voir sur la figure II.4.4. que l'évolution de la position du pic est linéaire en fonction du taux de modificateur incorporé dans le réseau.

Considérant que les pics observés sont en fait des convolutions de trois composantes ( $\text{B}_{\text{III}}\text{-S}$ ,  $\text{B}_{\text{III}}\text{-S}^-$  et  $\text{B}_{\text{IV}}\text{-S}$ ), nous pouvons donner une estimation de la longueur de la liaison entre les atomes de bore IV et de soufre en utilisant la relation suivante :

$$d_{\text{obs}} = \frac{3.(1,84 \cdot \%B_{\text{III}}) + 4.(d_{\text{B}_{\text{IV}}\text{-S}} \cdot \%B_{\text{IV}})}{3.\%B_{\text{III}} + 4.\%B_{\text{IV}}} \quad (3)$$

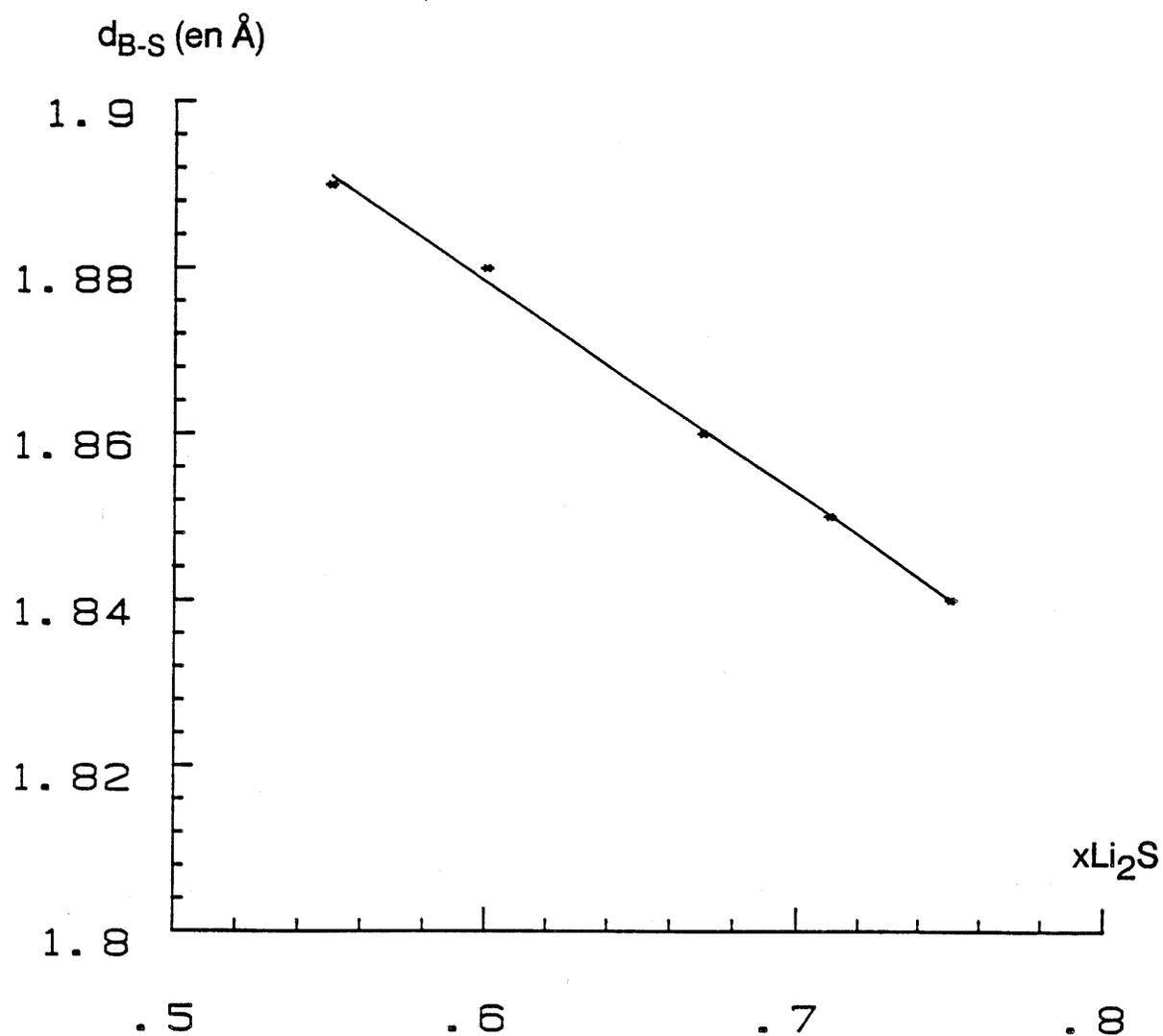


Fig. II.4.4. Evolution de la distance prise au sommet du pic 2 des fonctions  $T(r)$  en fonction du taux  $x$  de  $Li_2S$  dans les verres binaires de composition  $(1-x)B_2S_3 \cdot xLi_2S$ .

En première approximation, nous considérons que les distances entre les atomes de bore en coordinence III et IV et les atomes de soufre pontants ou non pontants donnent deux distributions gaussiennes, l'une centrée sur 1,84Å et l'autre sur la distance que l'on désire calculer, avec des largeurs à mi-hauteur semblables. Sur le tableau ci-dessous sont données les valeurs de la distance  $d_{\text{BIV-S}}$  calculées à partir de la relation (3).

$(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \ x\text{Li}_2\text{S}$	%B <sub>IV</sub>	$d_{\text{obs}}(\text{Å})$	$d_{\text{BIV-S calc}}(\text{Å})$
0,45B <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 0,55Li <sub>2</sub> S	≈ 30	1,89	1,97
0,40B <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 0,60Li <sub>2</sub> S	≈ 25	1,88	1,96
0,33B <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 0,67Li <sub>2</sub> S	≈ 15	1,86	1,95
0,29B <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 0,71Li <sub>2</sub> S	≈ 7	1,85	1,95

Tableau II.4.3. Evaluation de la longueur de la liaison entre les atomes de bore en coordinence IV et les atomes de soufre à partir de la distance observée au sommet du second pic sur les fonctions totales réduites de distributions des paires des verres de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \ x\text{Li}_2\text{S}$ .

L'expression (3) suppose également que la position du pic est une combinaison linéaire de celles des deux pics dont il est la résultante. Nous avons vérifié ce fait a posteriori en réalisant la construction suivante : à partir de la gaussienne obtenue sur la fonction de corrélation des paires  $T(r)$  pour le verre de composition 0,25B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 0,75Li<sub>2</sub>S où tous les atomes de bore sont en coordinence III, nous avons construit deux fonctions gaussiennes, respectivement centrées sur 1,84Å et 1,96Å avec des largeurs à mi-hauteur identiques à celle observée pour le verre précédemment cité. Afin de simuler la distribution des distances entre atomes de bore et de soufre dans le cas du verre de composition 0,45B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 0,55Li<sub>2</sub>S, nous avons calculé deux autres fonctions gaussiennes (courbes 1 et 2, figure II.4.5.) en tenant compte des pourcentages d'atomes de bore en coordinence III et IV ainsi que du nombre de liaisons par atome [3].

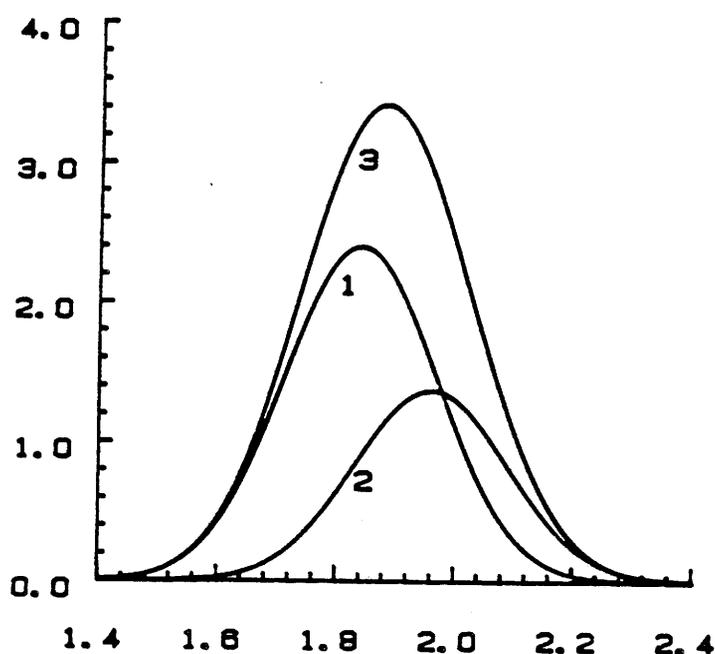


Fig II.4.5. Représentation des deux fonctions gaussiennes 1 et 2 construites respectivement centrées sur  $1.84\text{\AA}$  et  $1.96\text{\AA}$  et de la fonction gaussienne calculée 3 par sommation des deux précédentes afin d'évaluer la distance  $d_{\text{BIV-S}}$ .

La somme de ces deux fonctions gaussiennes (3) donne une fonction non symétrique dont le sommet se trouve à une distance de  $1,89\text{\AA}$ . Ceci est en accord avec ce que nous avons observé expérimentalement et confirme que la distance  $d_{\text{BIV-S}}$  est de l'ordre de  $1,96\text{\AA}$ . Des calculs similaires ont été effectués pour les différentes compositions vitreuses ; dans chaque cas, la distance calculée est semblable à celle observée expérimentalement.

### Distances 2.30-2.40Å

Ce pic de faible intensité est présent pour tous les composés étudiés, on peut noter (fig. II.4.2.) qu'il se déplace progressivement lorsque la teneur en  $\text{Li}_2\text{S}$  évolue. Ceci est lié, comme pour le pic précédent, au fait qu'il est formé par deux composantes, qui peuvent être :

- i) distances O-O liées à la contamination par l'oxygène,
- ii) distances  $\text{S}_4\text{-S}_8$  dans les entités contenant les atomes de bore en coordination IV.

Nous allons dans ce qui suit décrire plus précisément ces deux composantes.

i) Cette contribution pourrait être liée à la contamination des verres par l'oxygène. En effet, nous avons vu auparavant que la distance B-O dans les triangles  $\text{BO}_3$  est égale à  $1,35\text{\AA}$ , ce qui donne une distance O-O de l'ordre de  $2,40\text{\AA}$ . Cette valeur est bien celle que l'on observe au sommet du pic pour le verre le plus modifié.

ii) L'entité structurale proposée par A. Hojjaji (Cf § II.2.), dans le cas du métathioborate (contenant les atomes de bore en coordinence IV) ne semble pas plausible. En effet, des modélisations ont montré que les contraintes y seraient trop importantes et que la distance entre les deux atomes de soufre  $\text{S}_A$  et  $\text{S}_B$  qui relient les cycles  $\text{B}_2\text{S}_2$  (fig. II.4.6.) serait inférieure à  $1\text{\AA}$  ce qui ne semble pas concevable.

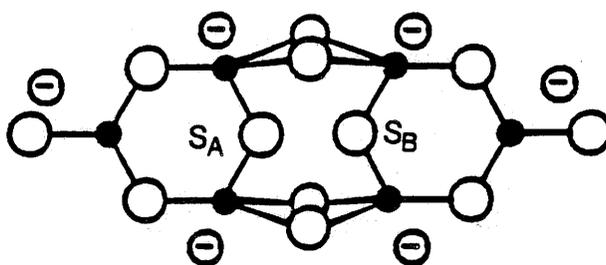


Fig II.4.6. Entité structurale contenant les atomes de bore B<sub>IV</sub> proposée par A. Hojjaji [9]

Les modélisations effectuées ont montré que l'entité qui semble la plus stable est la suivante :

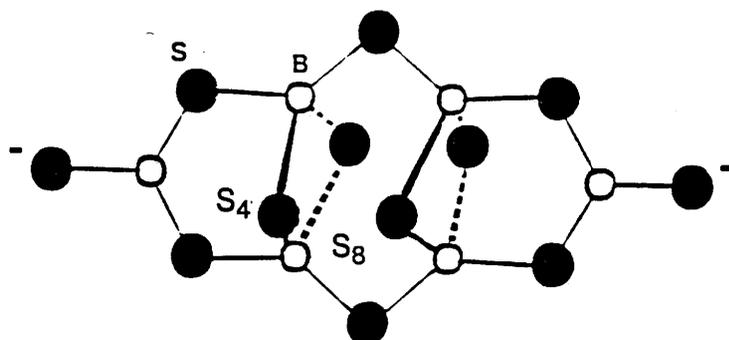


Fig. II.4.7. Entité structurale contenant les atomes de bore B<sub>IV</sub>, tétrathioborate, proposée lors de ce travail .

Elle paraît être en accord avec les informations déduites de la spectroscopie Raman [5]. L'intensité élevée que l'on observe sur les spectres tend en effet à montrer un caractère symétrique de l'entité structurale ce qui est le cas pour celle que nous proposons.

Le calcul des distances inter-atomiques sur cette entité a montré que les soufre S<sub>4</sub> et S<sub>8</sub> sont distants d'environ 2,4Å. La deuxième composante du pic à 2,30-2,40Å que l'on observe pourrait donc être due à cette distance entre les atomes de soufre S<sub>4</sub> et S<sub>8</sub> de cette entité.

### Distance 2,82Å

Cette distance n'est observée que sur les fonctions totales réduites de distributions de paires des verres comportant un fort taux de modificateur, c'est à dire où la quasi-totalité des atomes de soufre sont non pontants et portés par des entités de petites tailles (triangles BS<sub>3</sub><sup>3-</sup> pour x=0,75). On peut donc considérer que ces entités peuvent s'arranger entre elles de manière à former des polyèdres de "S" dont le centre serait occupé par des ions Li<sup>+</sup> et pour lesquels la distance S-S serait 2,82Å. Si l'on considère que ces ions S<sup>-</sup> forment des tétraèdres autour du lithium, puisque le rayon ionique de celui-ci en site tétraédrique est de 0,73Å, la distance Li-S serait donc de 1,73Å, ce qui donne un rayon ionique pour l'ion S<sup>-</sup> de

1,00Å. Par contre, lorsque l'on considère un octaèdre  $[\text{Li}(\text{S}^-)_6]$  la distance Li-S est de 2,00Å et, comme le rayon ionique du lithium en site octaédrique est de 0,88Å, celui de  $\text{S}^-$  est alors de 1,12Å. Cette dernière valeur semble plus convenable que la précédente si l'on prend en compte le fait que le rayon covalent du soufre est égal à 1,02Å. On peut donc raisonnablement penser que pour  $x \geq 0,67$ , c'est à dire lorsque la proportion de triangles  $\text{BS}_3^{3-}$  devient importante, les ions  $\text{S}^-$  forment des octaèdres  $(\text{S}^-)_6$ , dont les arêtes ont une longueur de 2,82Å, autour des ions  $\text{Li}^+$  (fig. II.4.8.).

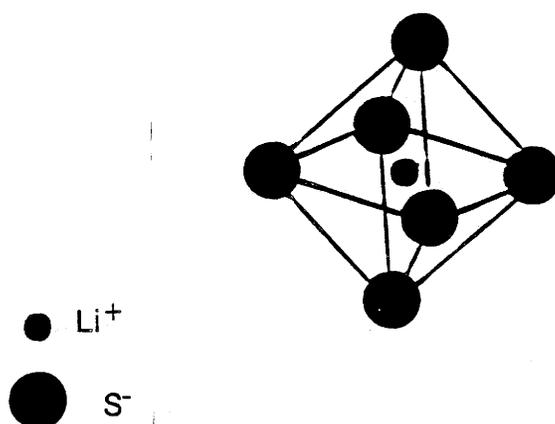


Fig. II.4.8. Représentation de l'octaèdre  $[\text{Li}^+(\text{S}^-)_6]$

Cependant, comme la longueur de diffusion de neutrons du lithium est négative et égale à  $-1,9 \times 10^{-15}$  m, la distance Li-S n'est pas observable sur les fonctions totales réduites de distribution de paires.

### Distances 3,12 - 3,18Å

Ce pic présent pour tout le domaine de compositions résulterait de la contribution des quatre composantes suivantes :

- i) distances S-S dans le triangle  $\text{BS}_3$ ,
- ii) distances entre deux atomes de soufre ( $\text{S}_1\text{-S}_3$ ) et de bore ( $\text{B}_\text{A}\text{-B}_\text{B}$ ) appartenant chacun à deux triangles dans le métathioborate,

- iii) distances S-S dans le tétraèdre  $BS_4$ ,
- iv) distances entre atomes de bore et entre atomes de soufre dans le tétrathioborate.

Nous allons décrire plus précisément ces contributions ci-dessous.

i) Nous avons vu précédemment que la distance entre un atome de bore en coordination III et un ion  $S^-$  (pontant ou non pontant) dans le triangle est égale à  $1,84\text{\AA}$ , on peut donc calculer la distance entre les atomes de soufre.

$$d_{S^-S^-} = \sqrt{3} \times 1,84\text{\AA} = 3,18\text{\AA}$$

En particulier cette distance est bien celle que l'on observe au sommet du pic pour le verre de composition  $0,25B_2S_3$   $0,75Li_2S$ , où les seules entités présentes sont des triangles  $BS_3^{3-}$ .

ii) Pour les verres les moins modifiés on n'a plus les triangles  $BS_3^{3-}$ , on peut avoir des entités tétrathioborates ainsi que des chaînes métathioborates susceptibles de présenter la configuration suivante, qui minimise les répulsions inter-anioniques :

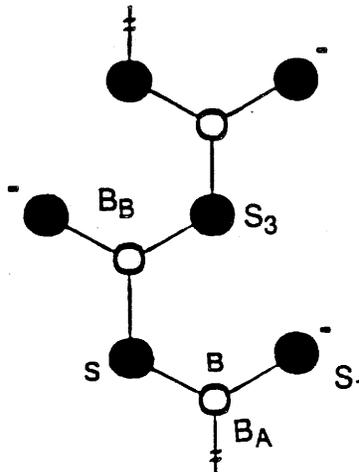


Fig. II.4.9. Représentation des distances  $B_A-B_B$  et  $S_1-S_3$ , dans le métathioborate, composantes du pic à  $3,12-3,18\text{\AA}$ .

Le calcul des distances inter-atomiques entre les atomes de bore ( $B_A$  et  $B_B$ ) et de soufre ( $S_1$  et  $S_3$ ) appartenant à deux triangles  $BS_3$  différents de cette

entité donne les résultats suivants :

$$d_{\text{BA-BB}} = 3,18\text{\AA} \quad d_{\text{S1-S3}} = 3,18\text{\AA}$$

iii) Si l'on considère que le tétraèdre  $\text{BS}_4^-$  est légèrement distordu et que les liaisons B-S égales à  $1,96\text{\AA}$  sont conservées, on peut calculer la distance entre atomes de soufre pour différentes valeurs de  $\alpha$ , qui est l'angle entre l'une des liaisons B-S ( $\text{B-S}_i$ ) et chacune des trois autres (fig. II.4.10.).

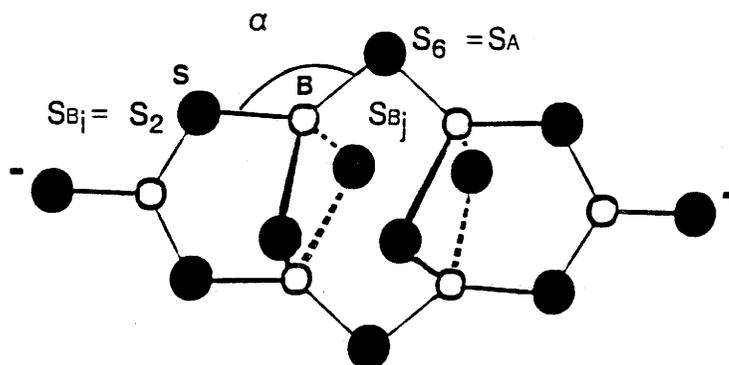


Fig. II.4.10. représentation de l'angle  $\alpha$  dans le tétraèdre  $\text{BS}_4^-$ .

$\alpha$ (en $^\circ$ )	$d_{\text{S}_i\text{-S}_j}$ cal (en $\text{\AA}$ )	$d_{\text{S}_i\text{-S}_j}$ cal (en $\text{\AA}$ )
100	3,00	3,34
105	3,11	3,28
$109^\circ 28'$	3,20	3,20
110	3,21	3,19
115	3,30	3,08

Tableau II.4.4. Variation de la distance entre les atomes de soufre du tétraèdre pour différents angles entre l'une des liaisons B-S et les autres.

La grande amplitude de variation des distances S-S pour une faible distorsion du tétraèdre explique la largeur du pic observé.

Lorsque le taux de  $\text{Li}_2\text{S}$  augmente, cette distance disparaît puisqu'il y a rupture des liaisons et formation de bore tricoordonnés portant les soufre non pontants.

iv) La modélisation réalisée précédemment et les calculs des distances inter-atomiques de l'entité structurale proposée (fig. II.4.11.) ont montré que :

- la distance entre les atomes de bore  $B_C$  et  $B_E$  est de l'ordre de  $3\text{\AA}$ .
- la distance entre les atomes de soufre  $S_4$  et  $S_5$  est également de l'ordre de  $3\text{\AA}$ .

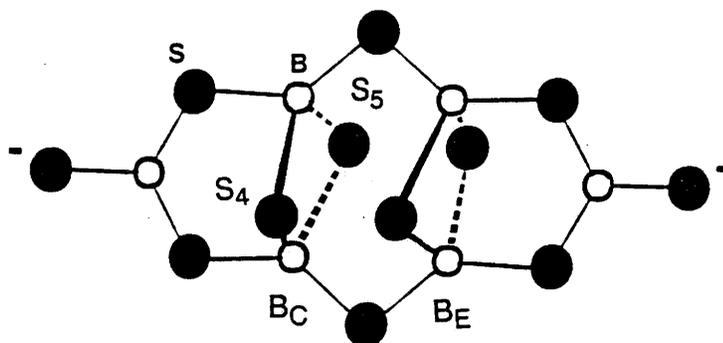


Fig. II.4.11. Représentation des distances  $B_C-B_E$  et  $S_4-S_5$ , dans l'entité tétrathioborate, composantes du pic à  $3,12-3,18\text{\AA}$ .

La convolution de ces quatre composantes explique la présence de ce large pic centré sur  $3,12\text{\AA}$  pour le verre de composition  $0,45\text{B}_2\text{S}_3-0,55\text{Li}_2\text{S}$ . La diminution du taux de bore IV, lorsque la teneur de  $\text{Li}_2\text{S}$  augmente, corrélée à la fragmentation de l'entité proposée, explique, d'une part que le sommet du pic se déplace vers la distance de  $3,18\text{\AA}$  et d'autre part que l'intensité de ce pic décroît sensiblement.

### Distance 3,70Å

Ce pic résulte également de la convolution de plusieurs composantes :

- i) distances  $B_B-S_1$  dans les métathioborates,
- ii) distances  $B_B-S_3$  dans les tétrathioborates,
- iii) distances  $B_A-B_B$  dans les pyrothioborates.

Ces différentes composantes seront détaillées ci-dessous.

i) La première contribution à ce pic provient de la distance entre les atomes de bore  $B_B$  et de soufre  $S_1$  représentés sur la figure II.4.12.

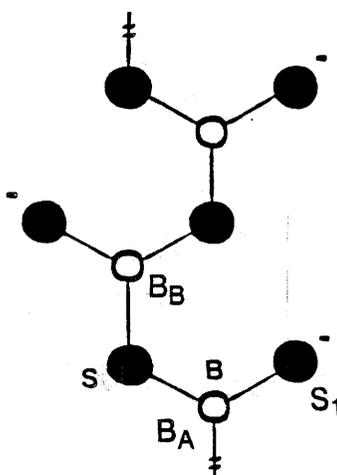


Fig. II.4.12. Représentation de la distance  $B_B-S_1$ , dans les métathioborates, composante du pic à 3,70Å.

Cette distance peut être calculée sachant que la distance entre les atomes de soufre est égale à 3,18Å et que la distance entre les atomes de bore et de soufre est égale à 1,84Å.

$$d_{B_B-S_1} = 3,67\text{Å}$$

Cette distance calculée est en bon accord avec celle que l'on observe au sommet du pic (3,70Å).

ii) La deuxième composante peut être observée sur l'entité structurale présentée ci-dessous :

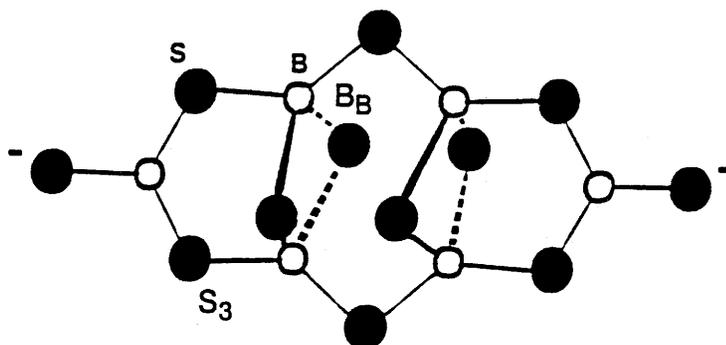


Fig. II.4.13. Représentation des distances  $B_B-S_3$  dans les tétrathioborates, composantes du pic à  $3,70\text{\AA}$ .

Le calcul des distances inter-atomiques a montré que les atomes de bore de type  $B_B$  et de soufre de type  $S_3$  sont distants de  $3,67\text{\AA}$ .

iii) Une autre composante de ce pic peut provenir de la distance entre les deux atomes de bore de l'entité structurale pyrothioborate représentée schématiquement ci-dessous.

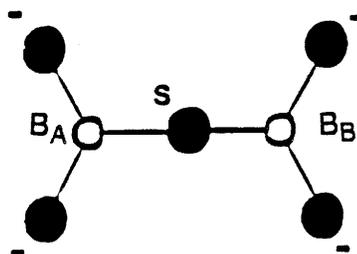


Fig. II.4.14. Représentation de la distance  $d_{B_A-B_B}$  dans le pyrothioborate.

La distance  $d_{\text{BA-BB}}$  dans ce cas est égale à deux fois la distance entre B-S.

$$d_{\text{BA-BB}} = 3,68\text{\AA}$$

La convolution de ces différentes composantes permet d'expliquer l'intensité élevée du pic observée dans les cas où les verres contiennent un faible taux de modificateur. La disparition de ce pic pour les verres les plus modifiés s'explique par le fait que l'addition de  $\text{Li}_2\text{S}$  entraîne la rupture des chaînes ou des entités structurales métathioborate, tétrathioborate et pyrothioborate, pour ne donner que des entités  $\text{BS}_3^{3-}$  lorsque le taux de  $\text{Li}_2\text{S}$  est maximum.

#### Distances 4,00 -4,20\AA

Le sommet de ce pic se déplace vers les petites distances (4,00 -4,20\AA) lorsque le taux de  $\text{Li}_2\text{S}$  augmente. Ceci est vraisemblablement lié à la diminution du taux de bore en coordinence IV suivant la composition des verres. La présence de ce pic dans tout le domaine de compositions pourrait être liée au fait qu'il est composé des contributions suivantes :

- i) distances  $\text{B}_\text{C}-\text{B}_\text{D}$  dans les tétrathioborates,
- ii) distances  $\text{S}_\text{A}-\text{S}_\text{B}$  dans les octaèdres  $\text{LiS}_6$ .

Ces contributions sont décrites plus précisément dans ce qui suit :

i) Le calcul des distances inter-atomiques sur l'entité structurale présentée ci-dessous (fig. II.4.15.) a montré que les atomes de bore  $\text{B}_\text{C}$  et  $\text{B}_\text{D}$  sont distants de 4,24\AA.

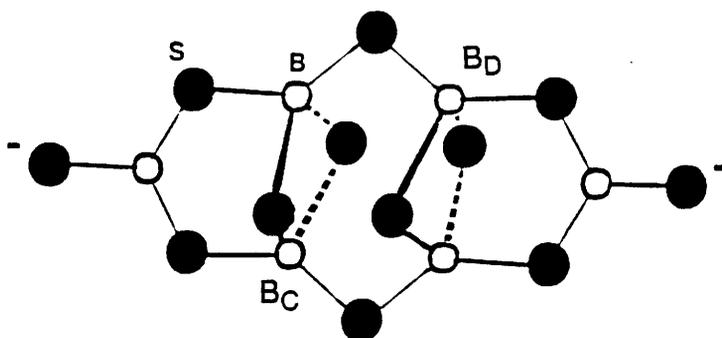


Fig. II.4.15. Représentation des distances  $B_C-B_D$  dans le tétrathioborate, composantes du pic à 4,00-4,20Å.

Ces entités disparaissent au fur et à mesure que le taux de  $Li_2S$  augmente.

ii) Nous avons considéré la présence d'octaèdres  $[Li^+(S^-)_6]$  afin de justifier le pic observé à la distance de 2,82Å pour les verres fortement modifiés. Le calcul de la distance entre les ions  $S_A$  et  $S_B$  dans l'octaèdre (fig. II.4.16.) donne la valeur suivante :

$$d_{S_A-S_B} = 4.00\text{Å}$$

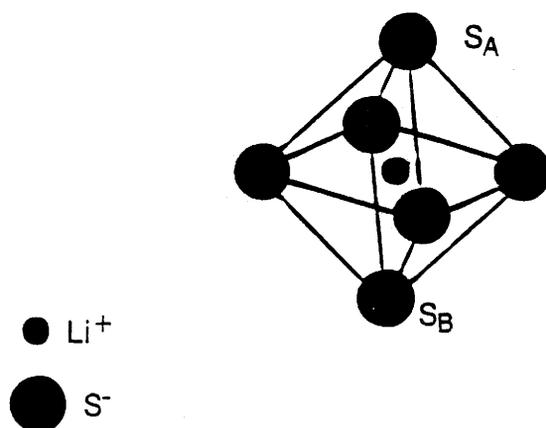


Fig. II.4.16. Représentation des distances  $S_A-S_B$  dans l'octaèdre, composantes du pic à 4,00-4,20Å.

Ces deux composantes, intervenant pour des régimes différents de concentration en  $\text{Li}_2\text{S}$ , peuvent expliquer la présence de ce pic pour tout le domaine de compositions.

### Distance 4,80Å

Ce pic que l'on observe pour les faibles taux de modificateur disparaît totalement pour les verres les plus modifiés. Il est vraisemblablement lié à la présence des entités structurales précédemment reportées et dont les contributions peuvent être :

- i) distances  $\text{B}_\text{A}-\text{S}_5$  dans le métathioborate,
- ii) distances  $\text{B}_\text{B}-\text{S}_{10}$ ,  $\text{B}_\text{B}-\text{S}_7$  et  $\text{B}_\text{B}-\text{S}_1$  dans le tétrathioborate,
- iii) distances  $\text{B}_\text{A}-\text{S}_4$  dans le pyrothioborate.

i) Nous pouvons à partir du métathioborate représenté ci-dessous (fig. II.4.17.) calculer la distance entre les atomes de bore  $\text{B}_\text{A}$  et de soufre  $\text{S}_5$  qui est de 4,80Å.

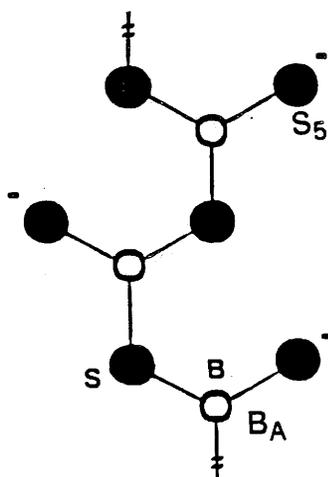


Fig. II.4.17. Représentation des distances  $\text{B}_\text{A}-\text{S}_5$  dans le métathioborate, composantes du pic à 4,80Å.

ii) Le calcul des distances inter-atômiques sur le modèle structural contenant les atomes de bore en coordination IV a montré que différentes composantes peuvent générer ce pic ( $d_{\text{BB-S}_7}=4,60\text{\AA}$ ,  $d_{\text{BB-S}_{10}}=4,90\text{\AA}$  et  $d_{\text{BB-S}_1}=4,90\text{\AA}$ ). Elles sont représentées sur la figure ci-dessous (fig. II.4.18.).

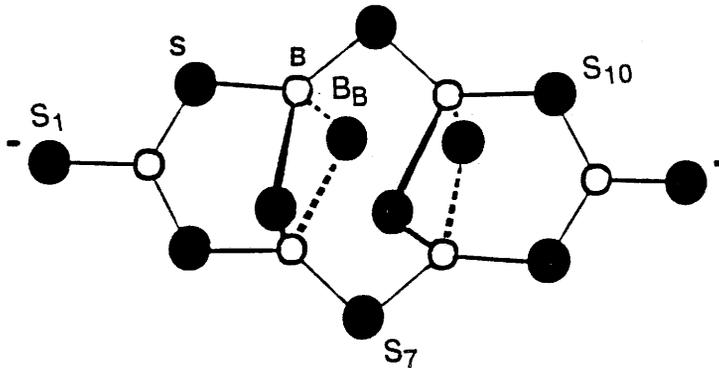


Fig. II.4.18. Représentation des distances  $\text{B}_\text{B}-\text{S}_{10}$ ,  $\text{B}_\text{B}-\text{S}_7$  et  $\text{B}_\text{B}-\text{S}_1$  dans le tétrathioborate.

iii) Une troisième composante pour ce pic peut provenir de la distance entre les atomes de bore  $\text{B}_\text{A}$  et de soufre  $\text{S}_4$  de l'entité, pyrothioborate représentée ci-dessous (fig. II.4.19.) et qui est de  $4,86\text{\AA}$ .

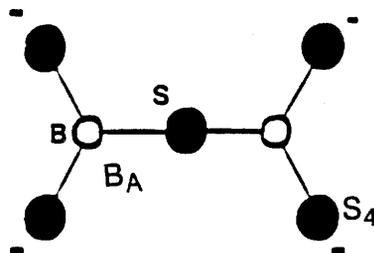


Fig. II.4.19. Représentation de la distance  $\text{B}_\text{A}-\text{S}_4$ , dans le pyrothioborate, composantes du pic à  $4,80\text{\AA}$ .

Ces trois entités structurales contribuent à la présence de ce pic à  $4,80\text{\AA}$  sur les fonctions totales réduites de distribution de paires des verres de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$  avec  $0,55 \leq x \leq 0,67$ .

### Distance $5,39\text{\AA}$

La présence de ce pic intense sur les fonctions totales réduites de distribution des paires dans le cas des verres les moins modifiés conforte les propositions précédentes d'entités structurales de relativement grande ampleur bien définies pour ces compositions.

i) Si l'on se réfère à la figure ci-dessous (fig. II.4.20.), le calcul de la distance entre les atomes de bore et de soufre donne les valeurs suivantes :

$$d_{\text{S}_1-\text{S}_4} = 5,52\text{\AA} \quad d_{\text{B}_A-\text{B}_C} = 5,52\text{\AA} \quad d_{\text{S}_1-\text{S}_5} = 5,52\text{\AA}$$

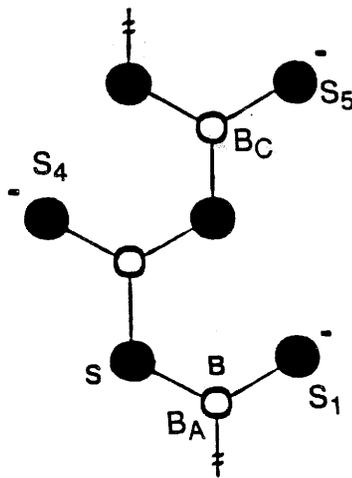


Fig. II.4.20. Représentation des distances  $\text{B}_A-\text{B}_C$ ,  $\text{S}_1-\text{S}_4$  et  $\text{S}_1-\text{S}_5$ , dans le métathioborate, composantes du pic à  $5,39\text{\AA}$ .

ii) Le calcul des distances inter-atomiques sur le modèle structural contenant les atomes de bore tétracoordonnés (fig. II.4.21.) montre que :

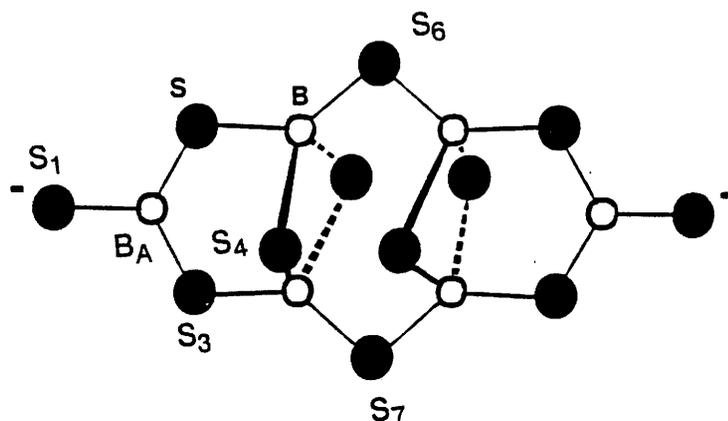


Fig. II.4.21. Représentation des distances  $B_A$ - $S_7$ ,  $S_1$ - $S_4$ ,  $S_3$ - $S_6$  et  $S_6$ - $S_7$  dans le tétrathioborate, composantes du pic à 5,39Å.

- la distance entre les atomes de bore de type  $B_A$  et de soufre de type  $S_7$  est de l'ordre de 5,3Å.

- la distance entre les atomes de soufre de type  $S_1$  et  $S_4$  est également de l'ordre de 5,3Å.

- la distance entre les atomes de soufre de type  $S_3$  et  $S_6$  est de l'ordre de 5,50Å.

- la distance entre les atomes de soufre de type  $S_6$  et  $S_7$  est de l'ordre de 5,50Å.

iii) Une troisième composante pour ce pic peut provenir de la distance entre les atomes de soufre de type  $S_1$  et  $S_4$  ( $d_{S_1-S_4} = 5,52\text{Å}$ ) du pyrothioborate schématisé ci-dessous (fig. II.4.22.).

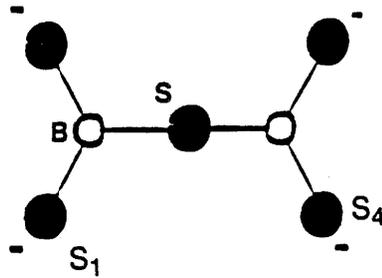


Fig. II.4.22. Représentation de la distance  $S_1-S_4$ , dans le pyrothioborate, composantes du pic à  $5,39\text{Å}$ .

Ces différentes distances calculées à partir des motifs structuraux proposés, contribuent à la présence de ce pic à  $5,39\text{Å}$  sur les fonctions totales réduites de distribution des paires des verres peu modifiés.

Au-delà de cette distance, on observe quelques pics sur les fonctions totales réduites de distribution des paires des verres de composition  $0,45\text{B}_2\text{S}_3\ 0,55\text{Li}_2\text{S}$  et  $0,40\text{B}_2\text{S}_3\ 0,60\text{Li}_2\text{S}$  dont les intensités sont faibles. Ceci est dû au fait que pour ce domaine de distances, les pics sont masqués par les contributions d'inter-chaînes, qui se traduisent par une large distribution de distances. Des modélisations structurales semblables à celle réalisée pour  $\text{B}_2\text{S}_3$  vitreux (cf § II.3), seraient souhaitables afin d'évaluer correctement les contributions des motifs structuraux les plus étendus parmi ceux précédemment cités dans ce domaine des distances relativement grandes des fonctions totales réduites de distribution des paires. Ceci n'a pu être réalisé dans le cadre de ce travail car les algorithmes informatiques qui doivent être développés sont très complexes. De plus, il est nécessaire de faire varier plusieurs paramètres (comme nous l'avons vu dans le cas de la modélisation de  $\text{B}_2\text{S}_3$  vitreux) afin d'obtenir des modèles cohérents avec la densité et la fonction de distribution radiale expérimentale du matériau.

## II.4.2. DISCUSSION.

Nous avons vu sur les fonctions totales réduites de distribution des paires des verres du système  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \text{ xLi}_2\text{S}$  étudiés (fig. II.4.2.) et sur leur interprétation résumée dans le tableau II.4.5., la présence de plusieurs distances bien définies à des valeurs de  $r$  supérieures à  $3,2\text{\AA}$  (distances entre seconds voisins) dans le cas des verres les moins modifiés. L'intensité de ces pics décroît pour devenir quasiment nulle lorsque le taux de modificateur incorporé dans les verres augmente.

Ces faits expérimentaux semblent confirmer les hypothèses formulées par A.Hojjaji, c'est-à-dire la présence de relativement grandes entités structurales comportant les atomes de bore en coordinence IV ainsi que de chaînes comportant les atomes de bore en coordinence III liés à des atomes de soufre pontants ou non pontants pour les verres les moins modifiés. Cette étude confirme également la rupture de ces motifs structuraux par l'addition du modificateur  $\text{Li}_2\text{S}$ . Comme il a été signalé par ailleurs [9] et semble-t'il confirmé lors de cette étude, l'introduction du modificateur  $\text{Li}_2\text{S}$  ( $x=0,50$ ) provoque l'apparition d'atomes de bore en coordinence tétraédrique, mais également crée des atomes de soufre non pontants sur des atomes de bore en coordinence triangulaire (si l'on exclut la possibilité d'avoir un atome de soufre non pontant sur un atome de bore en coordinence IV). Au delà de  $x=0,50$ , les tétraèdres  $\text{BS}_4$  sont remplacés par des triangles  $\text{BS}_3$  comportant de plus en plus d'atomes de soufre non pontants. Pour les forts taux de modificateur ( $x>0,70$ ), les motifs structuraux  $\text{BS}_3^{3-}$  sembleraient s'agencer de manière à former des octaèdres puisque l'on observe sur les fonctions totales réduites de distribution des paires un pic à la distance de  $2,82\text{\AA}$ .

A partir de cette étude, de la composition des verres et des résultats précédemment connus, nous pouvons donner un aperçu des motifs structuraux présents dans ces matériaux en fonction de leur composition.

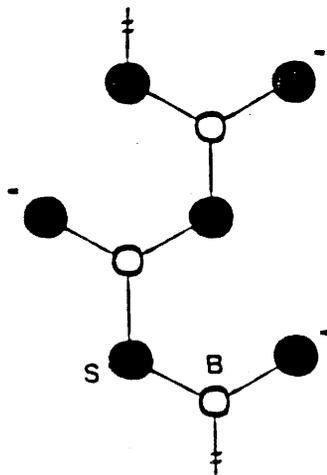
Pour le verre de composition  $0,5\text{B}_2\text{S}_3 \text{ 0,5Li}_2\text{S}$  ( $\text{LiBS}_2$ ), nous savons que 35% des atomes de bore sont en coordinence IV et que chaque atome de bore tricoordonné est lié à un atome de soufre non pontant. Deux types de groupements structuraux sont présents :

N°	dist <sub>obs</sub> (Å)	Nature	dist <sub>cal</sub> (Å)	Observation
1	1,35	B <sup>III</sup> -O		impureté
2	1,84-1,89	B <sup>III</sup> -S B <sup>III</sup> -S <sup>-</sup> B <sup>IV</sup> -S	1,84 1,84 1,96	
3	2,30-2,40	O-O S <sub>4</sub> -S <sub>8</sub>	2,40 2,40	impureté du tétrathioborate.
4	2,82	S-S		de l'octaèdre Li(S <sup>-</sup> ) <sub>6</sub> .
5	3,12-3,18	S-S	3,18	pontant et/ou non pontant du triangle BS <sub>3</sub>
		S <sub>1</sub> -S <sub>3</sub> B <sub>A</sub> -B <sub>B</sub>	3,18 3,18	entre deux triangles dans le métathioborate,
		S <sub>2</sub> -S <sub>6</sub>	3,10-3,20	du tétrathioborate.
		B <sub>C</sub> -B <sub>E</sub> S <sub>4</sub> -S <sub>5</sub>	3,00 3,00	du tétrathioborate.
6	3,70	B <sub>B</sub> -S <sub>1</sub> B <sub>B</sub> -S <sub>3</sub> B <sub>A</sub> -B <sub>B</sub>	3,67 3,67 3,68	du métathioborate, du tétrathioborate, du pyrothioborate.
7	4,00-4,20	B <sub>C</sub> -B <sub>D</sub> S <sub>A</sub> -S <sub>B</sub>	4,24 4,00	du tétrathioborate, de l'octaèdre.
8	4,80	B <sub>A</sub> -S <sub>5</sub> B <sub>B</sub> -S <sub>10</sub> B <sub>B</sub> -S <sub>1</sub> B <sub>B</sub> -S <sub>7</sub> B <sub>A</sub> -S <sub>4</sub>	4,80 4,90 4,90 4,60 4,86	du métathioborate, du tétrathioborate, du pyrothioborate.
9	5,39	S <sub>1</sub> -S <sub>4</sub> B <sub>A</sub> -B <sub>C</sub> S <sub>1</sub> -S <sub>5</sub> B <sub>A</sub> -S <sub>7</sub> S <sub>1</sub> -S <sub>4</sub> S <sub>3</sub> -S <sub>6</sub> S <sub>6</sub> -S <sub>7</sub> S <sub>1</sub> -S <sub>4</sub>	5,52 5,52 5,52 5,30 5,30 5,50 5,50 5,52	du métathioborate, du tétrathioborate, du pyrothioborate.

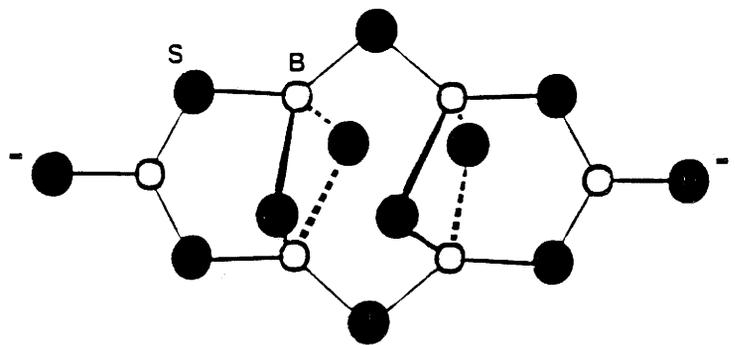
Tableau II.4.5. Valeurs et nature des distances inter-atomiques observées sur les fonctions totales réduites de distribution des paires et calculées.

- les entités de type métathioborate (a) provenant des chaînes, constituées de cycles  $B_2S_2$  liés par des atomes de soufre, initialement présentes dans  $B_2S_3$  vitreux.

- les motifs structuraux de type tétrathioborate (b) originaires des portions ramifiées de  $B_2S_3$ .



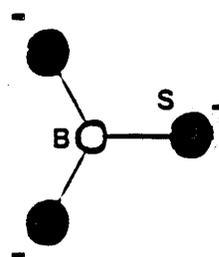
(a) métathioborate



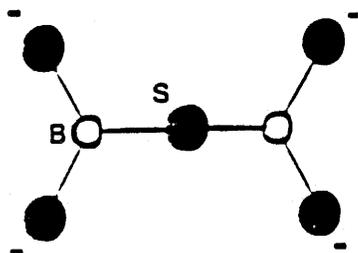
(b) tétrathioborate

Lors de l'introduction du modificateur  $Li_2S$ , le taux d'atomes de bore en coordination IV décroît et simultanément, on observe la disparition des pics dans le domaine où  $r > 3,2 \text{ \AA}$  sur les fonctions totales réduites de distribution des paires. Ceci est lié à la fragmentation des motifs structuraux au profit d'entités telles que des pyrothioborates (c), des orthothioborates (d) et d'entités (e) contenant les atomes de bore en coordination IV dont nous ne pouvons spécifier la nature.

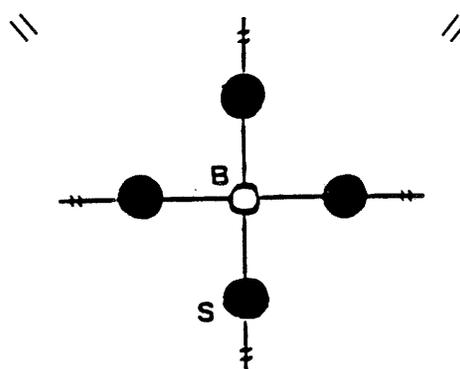
Pour les verres de composition égale ou voisine de  $0,33B_2S_3$   $0,67Li_2S$ , on peut ainsi trouver les motifs structuraux suivants :



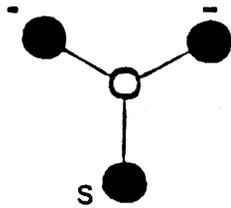
(d) orthothioborate



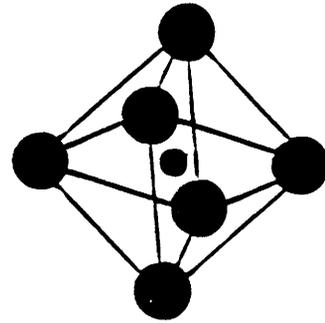
(c) pyrothioborate

(e) entité contenant  
les atomes de bore en  
coordinnence IV

Finalement, pour le verre de composition limite  $0,25\text{B}_2\text{S}_3$   $0,75\text{Li}_2\text{S}$ , où tous les atomes de bore sont en coordinnence III, les seules entités structurales pouvant être présentes sont des orthothioborates. De plus, il semblerait que ceux-ci s'organisent de manière à ce que les ions  $\text{S}^-$  forment des octaèdres (f), cependant ces triangles  $\text{BS}_3^{3-}$  ne peuvent constituer une des faces de ces octaèdres du fait de la présence du lithium en leur centre. Néanmoins certaines des arêtes de ces octaèdres sont nécessairement formées par deux atomes de soufre provenant du même triangle  $\text{BS}_3^{3-}$  alors que d'autres arêtes sont formées par des atomes de soufre provenant de triangles  $\text{BS}_3^{3-}$  indépendants. Ceci conduit alors à la présence de distances  $d_{\text{S}-\text{S}}$  différentes ( $2,82$  ou  $3,18\text{\AA}$ ) que l'on peut observer sur les fonctions totales réduites de distribution des paires expérimentales.



(d) orthothioborate

(f) octaèdre  $\text{Li}(\text{S}^-)_6$ 

### II.4.3. CONCLUSION.

Cette étude par diffusion de neutrons des verres de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$  semble confirmer la présence d'entités structurales contenant les atomes de bore en coordinence IV provenant des portions ramifiées initialement présentes dans  $\text{B}_2\text{S}_3$  vitreux. L'introduction du modificateur  $\text{Li}_2\text{S}$  entraîne la diminution du nombre d'atomes de bore en coordinence IV et simultanément la rupture, avec création d'atomes de soufre non pontants, des chaînes originaires de  $\text{B}_2\text{S}_3$  vitreux.

Cette étude a également permis de donner une estimation des longueurs des liaisons  $\text{B}_{\text{IV}}-\text{S}$  et  $\text{B}_{\text{III}}-\text{S}^-$  (ou  $\text{B}_{\text{III}}-\text{S}$ ) respectivement de l'ordre de  $1,96\text{\AA}$  et  $1,84\text{\AA}$ .

Nous avons également noté la présence d'un phénomène de diffusion aux petits angles qui pourrait être attribué à des micro-domaines de borates, dûs à la contamination des échantillons par l'oxygène, ou à des trous au sein des matériaux. Nous n'avons pas pu trancher en faveur de l'un ou de l'autre car le diffractomètre utilisé,  $\text{D}_4\text{B}$ , ne permet pas une étude correcte de la diffusion aux petits angles.

II.5.SPECTROSCOPIE DEPHOTOELECTRONS XSUR B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> VITREUX.

Pour  $B_2S_3$ , il n'existe, à notre connaissance, aucun travail antérieur reportant les énergies de liaisons des électrons de coeur. Une étude par spectroscopie de photoélectrons X a été réalisée au Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. Dans un premier temps, l'échantillon a été fracturé dans la boîte à gants adaptée au sas d'entrée du spectromètre. Les analyses, réalisées sur la tranche, ont montré la présence de :

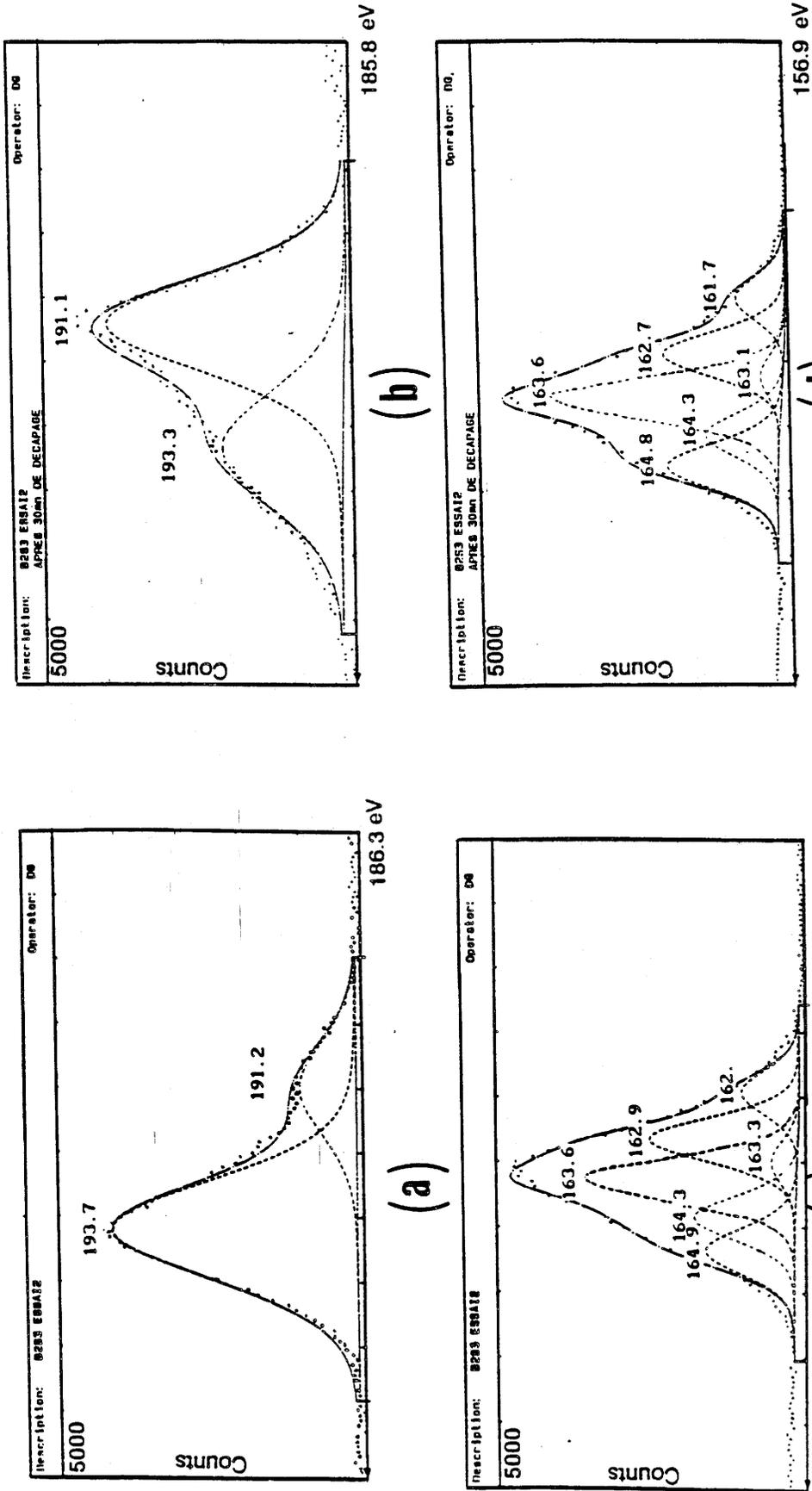
- deux composantes au moins pour le pic  $B_{1s}$  du bore (fig. II.5.1.a),
- trois composantes pour le doublet  $S_{2p_{3/2-1/2}}$  du soufre (fig. II.5.1.c),
- une composante pour le pic  $C_{1s}$  du carbone de contamination,
- une composante pour le pic  $O_{1s}$  de l'oxygène.

Le tableau II.5.1. rassemble les énergies de tous les pics observés et les pourcentages atomiques déterminés après déconvolution des spectres.

Nous avons remarqué une présence importante d'oxygène à la surface de l'échantillon malgré la fracture de celui-ci dans la boîte à gants. De ce fait, un décapage de la surface à l'aide d'un faisceau d'argon ionisé a été réalisé. Après 30 minutes de décapage (quelques nm), le taux d'oxygène diminue au profit du soufre et la composante du pic  $B_{1s}$  du bore aux hautes énergies (193,7eV) diminue au profit de celle aux plus basses énergies (191,2eV) (fig. II.5.1.b).

Cette composante du pic  $B_{1s}$  (193,7eV) peut donc raisonnablement être associée à l'oxygène de contamination ; son énergie de liaison correspond d'ailleurs à celle du bore de  $B_2O_3$ . Cependant, il était extrêmement difficile d'interpréter les résultats car après 30 minutes de décapage, cette composante représente encore près de 40% de la totalité des atomes de bore présents dans le matériau.

Récemment, le Laboratoire LPCM s'est équipé d'une nouvelle chambre de préparation dans laquelle l'échantillon peut être fracturé sous ultravide ( $10^{-9}$ - $10^{-10}$  mbar). Les analyses montrent cette fois que le pourcentage atomique d'oxygène présent dans le matériau est de l'ordre de 4% (tab. II.5.3.) ce qui est en accord avec les pourcentages déterminés par analyses chimiques (cf § I.1.). Ainsi, les énergies de liaisons associées aux niveaux de coeur  $B_{1s}$  et  $S_{2p_{3/2-1/2}}$  ont pu être déterminées de façon précise.



Spectres obtenus pour l'échantillon fracturé dans la boîte à gants.

- a: Pics B<sub>1s</sub> de B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> avant décapage,
- b: Pics B<sub>1s</sub> de B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> après décapage,
- c: Pics S<sub>2p3/2-1/2</sub> de B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> avant décapage,
- d: Pics S<sub>2p3/2-1/2</sub> de B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> après décapage.

Fig. II.5.1.

**B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> vitreux avant décapage**

B <sub>1s</sub>	191,2 (2,07)	18%	35%
	193,7 (2,15)	82%	
S <sub>2p</sub> <sub>3/2-1/2</sub>	162,0 - 163,3 (0,96) (0,94)	13%	11,8%
	162,9 - 164,3 (0,95) (0,94)	39%	
	163,6 - 164,9 (0,94) (0,98)	48%	
O <sub>1s</sub>	533,2 (2,25)		43,2%
C <sub>1s</sub>	284,6		10%

**B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> vitreux après 30 minutes de décapage**

B <sub>1s</sub>	191,1 (2,1)	62%	34%
	193,3 (2,4)	38%	
S <sub>2p</sub> <sub>3/2-1/2</sub>	161,7 - 163,1 (0,96) (0,94)	12%	37,5%
	162,7 - 164,3 (0,95) (0,94)	35%	
	163,6 - 164,8 (0,94) (0,98)	53%	
O <sub>1s</sub>	533,2 (2,25)		25,5%
C <sub>1s</sub>	284,6		4%

Tableau II.5.1. Energies de liaisons (eV) (largeur à mi-hauteur) et pourcentages relatifs des éléments dans B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> fracturé dans la boîte à gants avant décapage et après décapage.

On note d'après le spectre représenté à la figure II.5.2., la présence de deux composantes pour le pic  $B_{1s}$ , dont une très minoritaire qui correspond vraisemblablement à un bore environné par l'oxygène de contamination et la seconde très majoritaire qui correspond à l'existence d'un seul type de bore (coordinence III sans soufre non pontants) dans le matériau, que l'on se base sur la structure de H.Y. Chen ou bien celle de H. Diercks (cf § II.2.).

L'examen du doublet du pic  $S_{2p_{3/2-1/2}}$  (fig. II.5.3.) montre l'existence de trois types d'atomes de soufre, respectivement à des énergies de 162,6-164,2, 163,3-164,5 et 163,8-165,1 eV. De fait, lorsque l'on considère la structure cristalline de  $B_2S_3$  proposée par H.Y. Chen [7], on dénombre trois types d'atomes de soufre : ceux appartenant aux cycles  $B_2S_2$  pour lesquels l'angle entre les deux liaisons B-S est de  $60^\circ$  et ceux reliant les différents cycles  $B_2S_2$  pour lesquels l'angle entre les deux liaisons B-S peut être soit de  $120^\circ$  soit de  $180^\circ$ , dans des proportions indiquées au tableau II.5.2.. Par contre, lorsque l'on considère la structure cristalline proposée par H. Diercks pour  $B_2S_3$  [8], on dénombre seulement deux types d'atomes de soufre, ceux appartenant aux cycles  $B_2S_2$  pour lesquels l'angle entre les deux liaisons B-S est de  $60^\circ$  et ceux appartenant aux cycles  $B_3S_3$  ou reliant les deux types de cycles, pour lesquels l'angle entre les liaisons B-S est de l'ordre de  $120^\circ$ , dans des proportions indiquées au tableau II.5.2..

	Chen	Diercks
B-S-B $60^\circ$	38%	17%
B-S-B $120^\circ$	57%	83%
B-S-B $180^\circ$	5%	---

Tableau II.5.2. Pourcentage des différents types d'atomes de soufre dans les deux structures cristallines de  $B_2S_3$  proposées par H.Y. Chen [7] et H. Diercks [8].

On peut donc raisonnablement penser, compte tenu des pourcentages des différents types d'atomes de soufre déterminés à partir de la déconvolution du spectre (fig. II.5.3. et tableau II.5.3.) que la structure de  $B_2S_3$  vitreux est constituée par des chaînes similaires à celles proposées par H.Y. Chen, confirmant ainsi cette hypothèse formulée au paragraphe II.2..

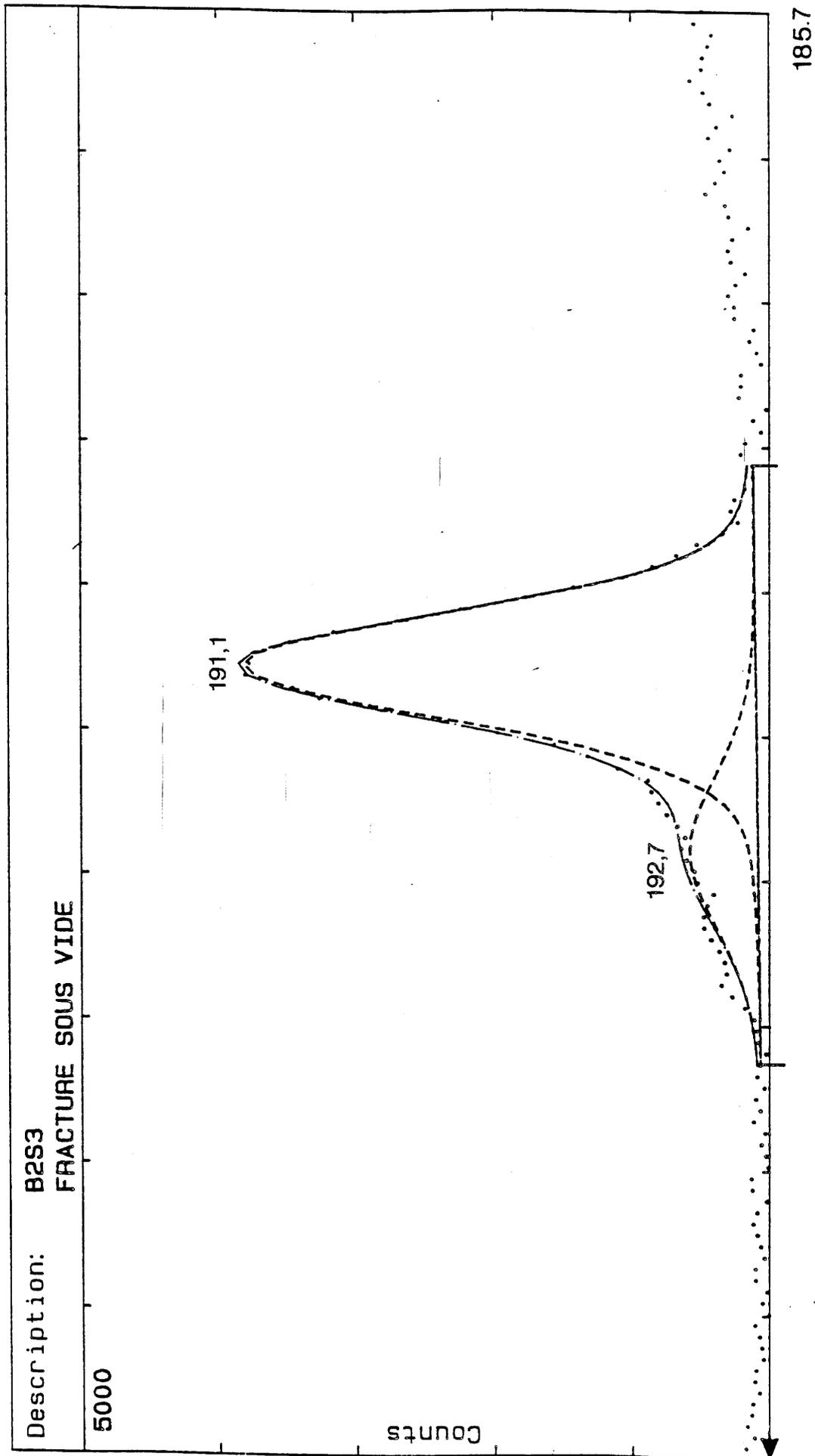


Fig. II.5.2. Pics B<sub>1s</sub> de B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> obtenus pour l'échantillon fracturé dans la chambre de préparation.

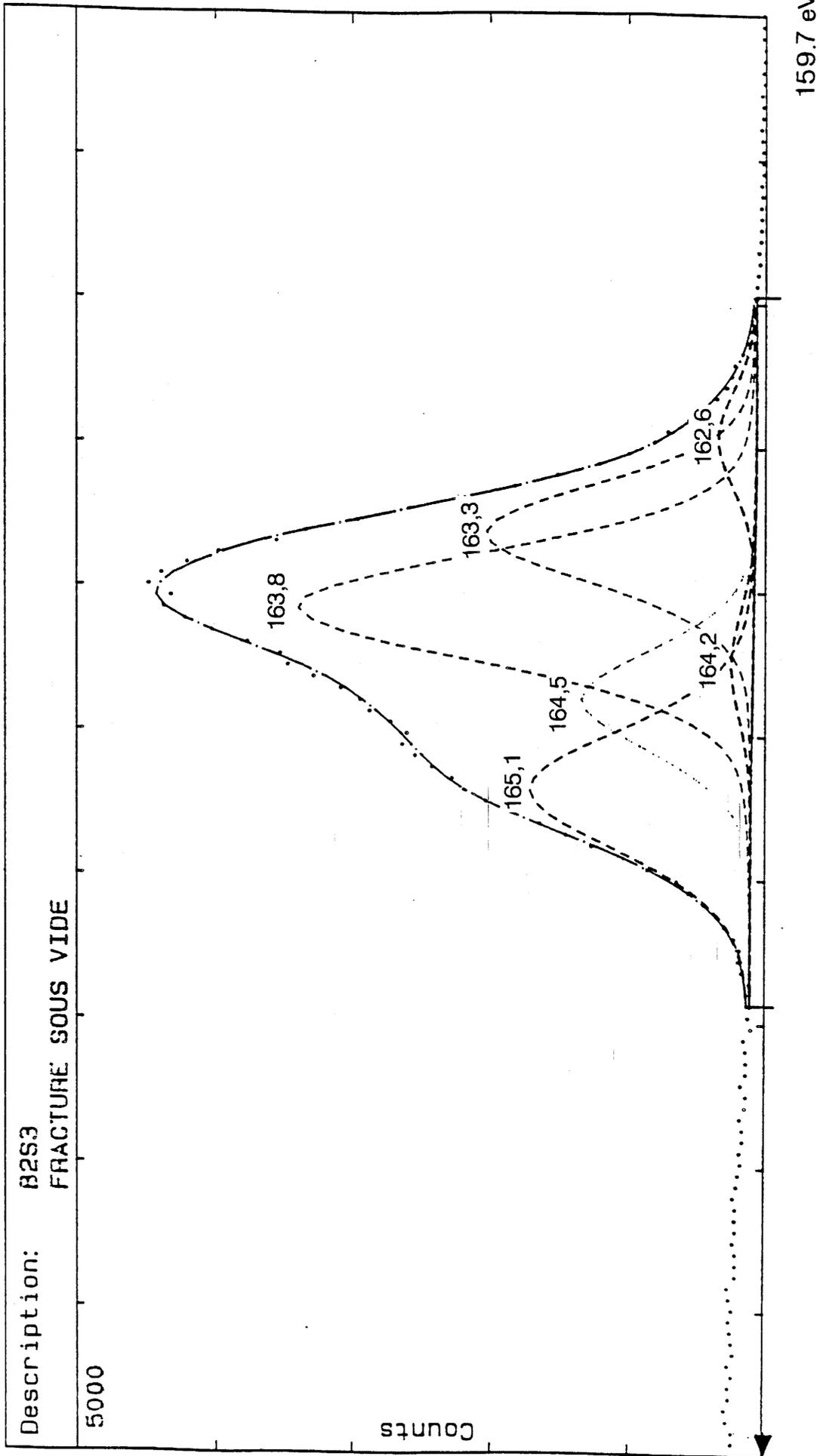


Fig. II.5.3. Pics  $S_{2p_{3/2-1/2}}$  de  $B_2S_3$  obtenus pour l'échantillon fracturé dans la chambre de préparation.

**B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> vitreux**

B <sub>1s</sub>	191,1 (1,05)	84%	
	192,7 (1,55)	16%	32%
S <sub>2p</sub> <sub>3/2-1/2</sub>	162,6 - 164,2 (0,80) (0,88)	5%	
	163,3 - 164,5 (0,81) (0,94)	35%	59%
	163,8 - 165,1 (0,94) (0,98)	60%	
O <sub>1s</sub>	533,3 (1,31)		4%
C <sub>1s</sub>	284,6		5%

Tableau II.5.3. Energies de liaisons (eV) (largeur à mi-hauteur) et pourcentages relatifs des éléments dans B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> fracturé dans la chambre de préparation.

II.6.

CRISTALLISATION

DES VERRES DU SYSTEME

BINAIRE

$B_2S_3 - Li_2S$

Les verres binaires ont été cristallisés afin d'identifier la ou les phases cristallines correspondantes. Une étape ultérieure pourrait consister à déterminer leur structure, sur poudre ou monocristal afin de comparer les éléments obtenus aux hypothèses structurales formulées pour les verres.

### II.6.1. TRAVAUX ANTERIEURS.

F. Chopin (1966) a identifié plusieurs phases du système  $B_2S_3$ - $Li_2S$  et plus récemment, P. Zum Hebel et al. ont proposé une structure cristalline du composé désigné par " $Li_{6+2x}(B_{10}S_{18})S_x$   $x \approx 2$ " [12-13]. Nous allons donc, dans un premier temps, revenir sur les résultats obtenus par ces différents auteurs avant de les comparer à ceux obtenus lors de ce travail.

#### II.6.1.1. Travaux de F. Chopin.

Les phases de formule  $Li_2B_4S_7$ ,  $Li_4B_6S_{11}$ ,  $LiBS_2$  et  $Li_3BS_3$  ont été mises en évidence. Elles ont été préparées à partir des éléments B, S et  $Li_2S$  dans des tubes de silice protégés par un dépôt de carbone. Les distances réticulaires et les intensités relatives correspondantes sont reportées dans le tableau II.6.1. Il est à noter que paradoxalement  $LiBS_2$  n'a pas pu être obtenue pure mais a quand même été indexée dans le système monoclinique (pseudo-quadratique) avec les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a &= b = 8,72\text{\AA} \\ c &= 21,40\text{\AA} \\ \beta &= 90^\circ \end{aligned}$$

Cette phase se distingue des autres métathioborates alcalins  $NaBS_2$  et  $KBS_2$  dont la symétrie est rhomboédrique et qui sont caractérisés par un groupement anionique  $B_3S_6^{3-}$  de nature cyclique [13].  $LiBS_2$  n'est pas non plus isotype du borate de lithium  $LiBO_2$  dont la structure comporte des chaînes de composition  $(BO_2)_n^{n-}$ .

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{S}_7$		$\text{Li}_4\text{B}_6\text{S}_{11}$		$\text{LiBS}_2$		$\text{Li}_3\text{BS}_3$	
d[Å]	I[rel]	d[Å]	I[rel]	d[Å]	I[rel]	d[Å]	I[rel]
8,03	F	12,90	f	10,7	f	5,24	f
7,20	f	8,16	F	6,80	F	5,00	tf
6,50	m	7,97	fm	6,17	tf	4,40	m
6,10	fm	7,40	f	5,36	m	3,77	TF
5,16	fm	6,42	fm	4,37	mF	3,39	m
5,12	fm	5,26	f	3,66	tf	3,22	m
4,48	fm	5,22	fm	3,40	m	3,20	tf
4,00	mF	4,42	fm	3,17	mF	3,14	f
3,60	tf	4,08	m	3,09	m	3,068	m
3,47	tf	3,97	tf	2,96	f	2,940	F
3,241	m	3,84	tf	2,758	fm	2,870	f
3,170	fm	3,70	tf	2,689	TF	2,759	f
3,143	m	3,25	fm	2,606	tf	2,580	f
2,884	fm	3,21	fm	2,560	tf	2,476	tf
2,748	f	3,150	f	2,455	F	2,379	fm
2,732	f	2,970	fm	2,375	fm	2,201	f
2,668	TF	2,916	f	2,335	fm	2,134	f
2,579	f	2,750	f	2,270	mF	2,015	fm
2,551	fm	2,700	TF	2,195	m	1,977	fm
2,509	fm	2,650	m			1,947	f
2,474	f	2,600	mF			1,926	f
2,460	f	2,560	f			1,889	f
2,405	f	2,480	f			1,830	f
2,348	fm	2,450	fm			1,799	f
2,319	fm	2,375	f			1,707	f
2,279	fm	2,345	f			1,673	f
2,268	fm	2,300	m				
2,238	fm	2,260	fm				
2,161	f	2,200	f				
2,044	f	2,115	f				
2,022	f	2,050	f				
1,697	f	2,020	f				
1,663	f						
1,604	m						
1,569	f						

Tableau II.6.1. Spectres de diffraction des rayons X des différentes phases mentionnées par F. Chopin [13].

### II.6.1.2. Travaux de P. Zum Hebel et al.

Ces auteurs ont préparé le composé de formule " $\text{Li}_{6+2x} (\text{B}_{10}\text{S}_{18})\text{S}_x$  ( $x \approx 2$ )" par réaction des différents éléments à  $750^\circ\text{C}$  dans un tube de silice dont les parois ont été préalablement protégées par un dépôt de carbone [12]. De plus, ils ont obtenu des monocristaux par refroidissement très lent du produit placé dans un creuset en graphite lui-même introduit dans un tube en acier inoxydable protégé et scellé sous vide dans un tube de silice entre  $500$  et  $550^\circ\text{C}$ . Il cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace  $\text{C2/c}$  avec les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a &= 20,996\text{\AA} \\ b &= 21,157\text{\AA} \\ c &= 16,197\text{\AA} \\ \text{et } \beta &= 128,53^\circ \end{aligned}$$

Ces auteurs mentionnent la présence de macro-tétraèdres de composition  $(\text{B}_{10}\text{S}_{20})$  (fig.II.6.1) à sommets communs formant ainsi un réseau "polymérique" de thioborate  $(\text{B}_{10}\text{S}_{18})^{6-}_n$  (fig.II.6.2). Ces macro-tétraèdres (de type adamantane) sont constitués exclusivement par des tétraèdres  $\text{BS}_4$  élémentaires à sommets communs, pour lesquels les distances B-S et S-S moyennes sont respectivement de  $1,92\text{\AA}$  et  $3,12\text{\AA}$ . P. Zum Hebel et al. précisent cependant que seuls trois sites pour le lithium ont pu être localisés. Afin de tenir compte des analyses chimiques, de la densité et des estimations du volume spécifique, les auteurs ont été amenés à introduire dans les tunnels formés par la structure un total de dix ions  $\text{Li}^+$  et deux ions  $\text{S}^{2-}$  par unité formulaire, ces derniers ayant un facteur d'occupation de 0,2 et les lithium étant délocalisés.

Par ailleurs, les auteurs précisent que les analyses du lithium, du bore et du soufre ont été réalisées sur le produit obtenu lors de la première étape de la préparation et non sur le monocristal ; d'autre part, ces mêmes auteurs ont déterminé la structure du composé cristallisé  $\text{Ag}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$  où l'on trouve également les enchaînements de macrotétraèdres  $(\text{B}_{10}\text{S}_{18})^{6-}_n$  (3). De plus, nous avons pu préparer et cristalliser le verre de composition  $0,625\text{B}_2\text{S}_3$   $0,375\text{Li}_2\text{S}$  qui correspond à  $\text{Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ . Dès que l'on s'écarte de cette composition, les matériaux obtenus ne sont plus homogènes. Il semblerait donc que le monocristal n'ait pas

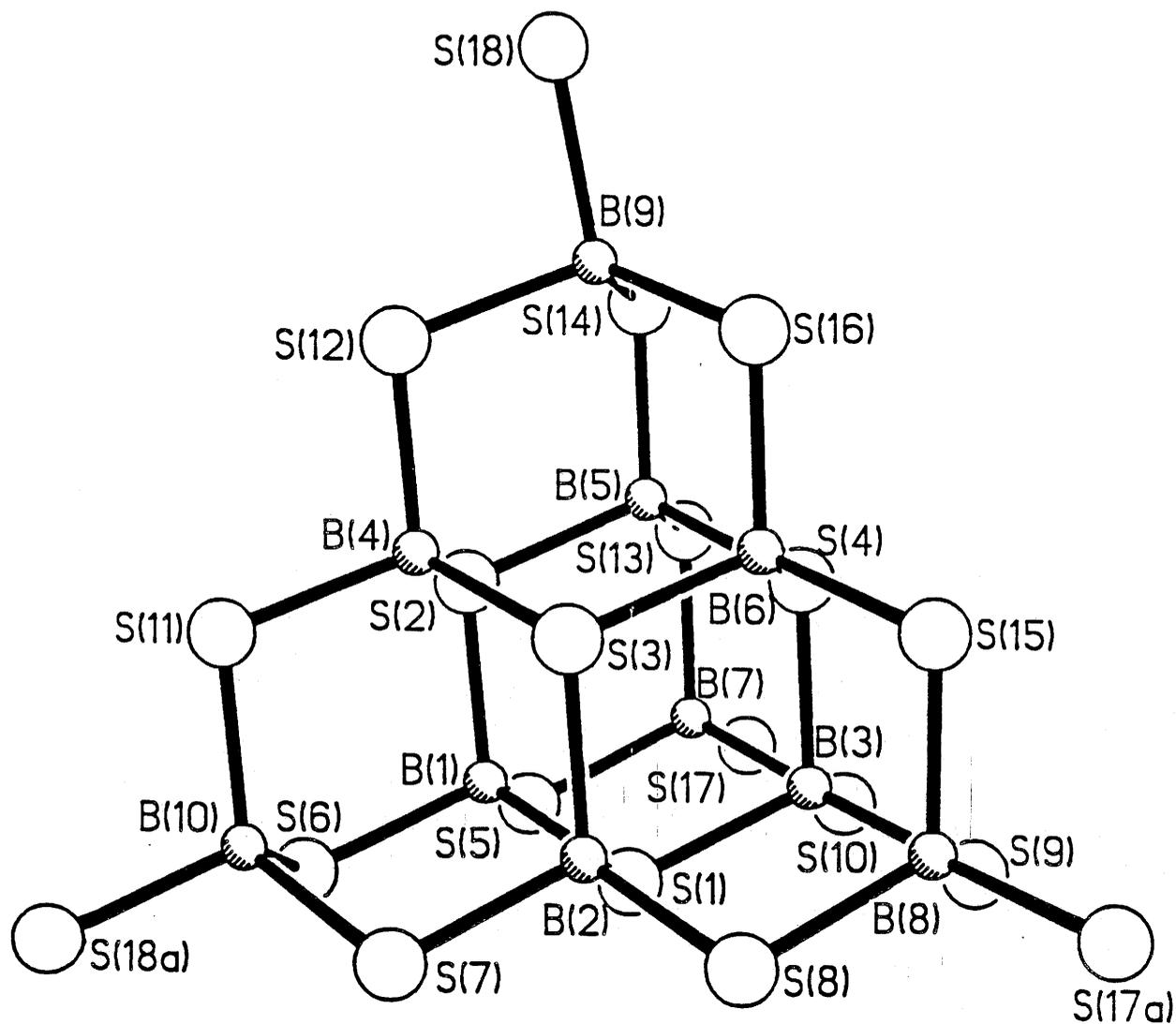


Fig. II.6.1. Structure du macrotétraèdre [B<sub>10</sub>S<sub>20</sub>] fragment de la structure polymérique [B<sub>10</sub>S<sub>16</sub>S<sub>4</sub>/2<sup>6-</sup>]<sub>n</sub> selon P. Zum Hebel [12].

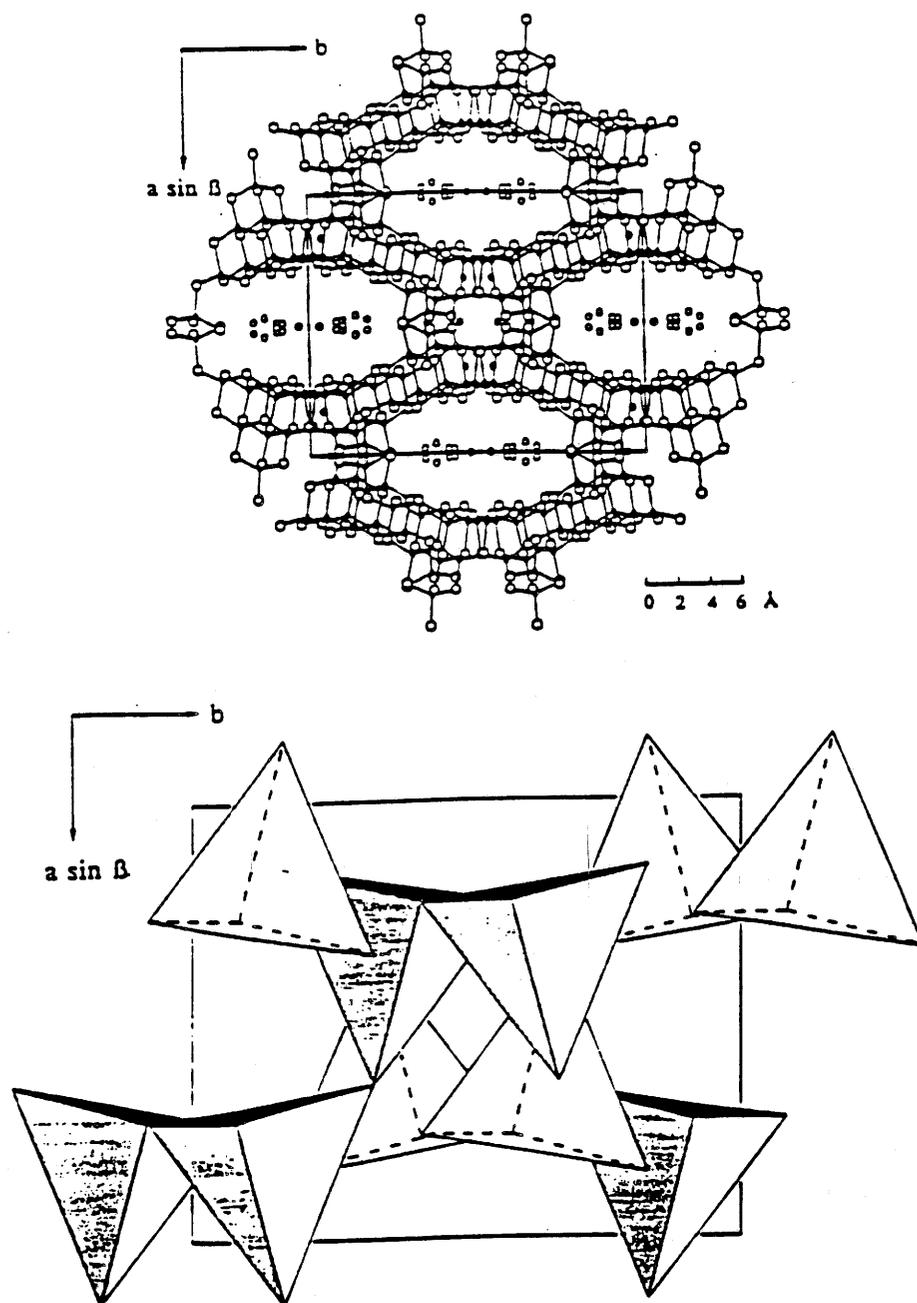


Fig. II.6.2. Projection en parallèle à [001] d'une maille de  $\text{Li}_{6+2x}[\text{B}_{10}\text{S}_{16}]\text{S}_x$  ( $x \approx 2$ ) selon P. Zum Hebel [12].

la composition chimique annoncée, mais en fait la composition  $\text{Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ .

Par ailleurs, si l'on se réfère au tableau II.6.2., on peut constater que les spectres de diffraction X de  $\text{Li}_{6+2x}(\text{B}_{10}\text{S}_{18})\text{S}_x$  (avec  $x \approx 2$ ) proposés par P. Zum Hebel et al. et de  $\text{Li}_4\text{B}_6\text{S}_{11}$  proposés par F. Chopin sont similaires. On peut donc raisonnablement penser que ces deux composés sont identiques et ont pour composition  $\text{Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ , les entités tétraédriques de type adamantane paraissant relativement stables.

## II.6.2. CRISTALLISATION DES VERRES BINAIRES.

Nous avons cristallisé les verres binaires de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$  (avec  $x = 0,375, 0,55, 0,67$  et  $0,75$ ). Les spectres obtenus pour  $x = 0,375$  ( $\text{Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ ) et  $0,75$  ( $\text{Li}_3\text{BS}_3$ ) sont représentés sur les figures II.6.3.a et b et sont quasiment identiques à ceux présentés par F. Chopin pour les composés  $\text{Li}_4\text{B}_6\text{S}_{11}$  et  $\text{Li}_3\text{BS}_3$  (le premier étant vraisemblablement plutôt  $\text{Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$ ) (tableau II.6.1. et II.6.2.). Pour les compositions intermédiaires  $x = 0,55$  et  $x = 0,67$  ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{S}_7$ ), les spectres obtenus révèlent un mélange des deux phases précédentes. Dans aucun cas, nous n'avons observé les phases  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{S}_7$  et  $\text{LiBS}_2$  présentées par F. Chopin.

La cristallisation des verres binaires ne semble donc conduire qu'aux deux phases  $\text{Li}_6\text{B}_{10}\text{S}_{18}$  et  $\text{Li}_3\text{BS}_3$ . Cependant, si la structure de la première phase paraît connue, celle de la seconde ne l'est pas, en effet, nous n'avons pu lors de ce travail synthétiser un monocristal de cette composition afin de réaliser une étude structurale plus complète. De plus, nous n'avons pas pu trouver une phase de structure connue isotype de  $\text{Li}_3\text{BS}_3$  qui aurait pu nous donner des informations afin de tenter une détermination structurale sur poudre.

La détermination de la structure de cette phase est particulièrement souhaitable pour apporter un appui supplémentaire à l'existence, dans le verre de même composition, d'octaèdres à faces communes dont la présence a été postulée pour l'établissement d'un modèle de conduction ionique (cf § III.5.).

$\text{Li}_{6+2x}[\text{B}_{10}\text{S}_{18}]\text{S}_x$				$\text{Li}_4\text{B}_6\text{S}_{11}$	
h k l	$2\theta[^\circ]$	$d[\text{Å}]$	I[%]	$d[\text{Å}]$	I[rel]
1 1 0	6,81	12,90	30	12,90	f
2 0 0	10,76	8,22	40		
0 2 1	10,89	8,12	100	8,16	F
2 0 -2	11,11	7,97	20	7,97	fm
2 2 -1	11,87	7,45	20		
1 1 1	11,92	7,41	5	7,40	f
1 3 -1	13,72	6,43	5	6,42	fm
2 2 -2	13,92	6,32	5		
1 3 1	16,81			5,26	f
1 3 -2	16,98	5,24	15	5,22	fm
3 1 -3	17,22	5,15	15		
4 2 -1	19,94	4,45	10		
2 4 0	19,95			4,42	fm
4 0 0	21,62	4,10	5		
0 4 2	21,87	4,00	20	4,08	m
				3,97	tf
5 1 -1	23,72			3,84	tf
1 5 -2	23,94	3,710	5	3,70	tf
5 1 0	27,45	3,241	10		
1 5 2	27,68	3,227	5	3,25	fm
1 5 3	27,86	3,187	10	3,21	fm
5 1 -5	28,33	3,152	20	3,150	f
6 2 -1	29,97			2,970	fm
2 6 1	30,08	2,966	5		
6 2 -5	30,75	2,915	5	2,916	f
				2,750	f
0 6 3	33,07	2,705	40	2,700	TF
6 0 -6	33,77			2,650	m
6 2 0	33,79	2,650	10		
2 6 -4	34,36	2,606	10	2,600	mF
7 1 -1	34,50	2,598	10	2,560	f
2 0 4	36,17	2,490	5	2,480	f
5 7 -2	36,72			2,450	fm
5 7 -3	36,85	2,436	5		
				2,375	f
1 7 3	38,93	2,317	5	2,345	f
1 7 -4	39,12	2,312	10	2,300	m
1 1 -6	39,69			2,260	fm
7 1 -7	39,85	2,261	5		
2 8 2	41,00			2,200	f

Tableau II.6.2. Spectres obtenus pour la phase  $\text{Li}_{6+2x}[\text{B}_{10}\text{S}_{18}]\text{S}_x$  ( $x \approx 2$ ) par P. Zum Hebel [12] et la phase  $\text{Li}_4\text{B}_6\text{S}_{11}$  par F. Chopin [13].

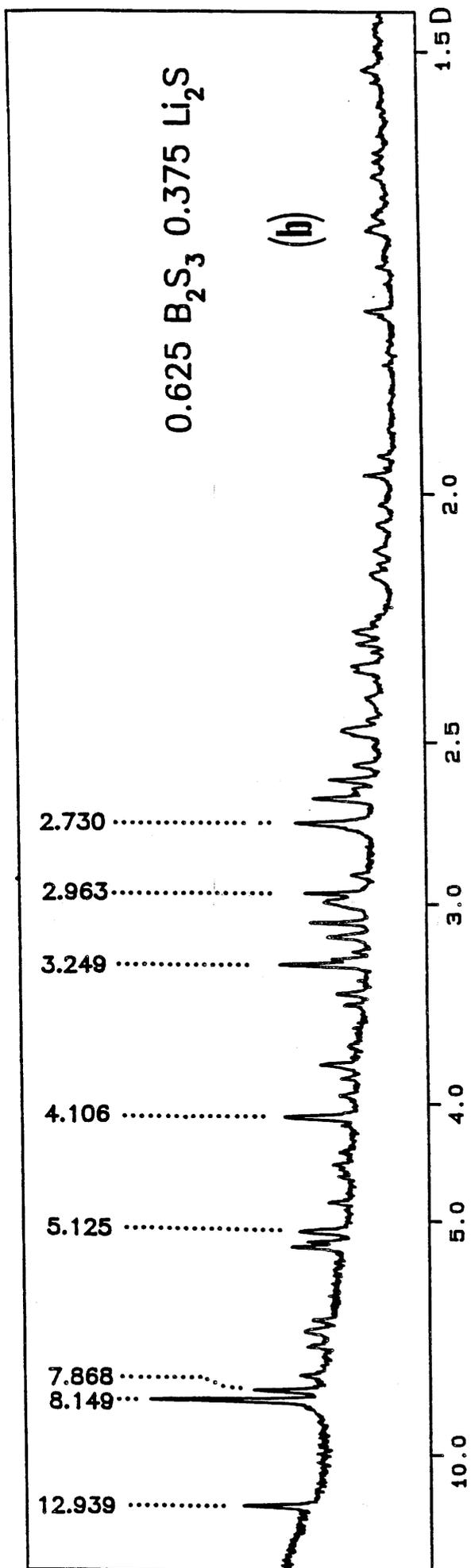
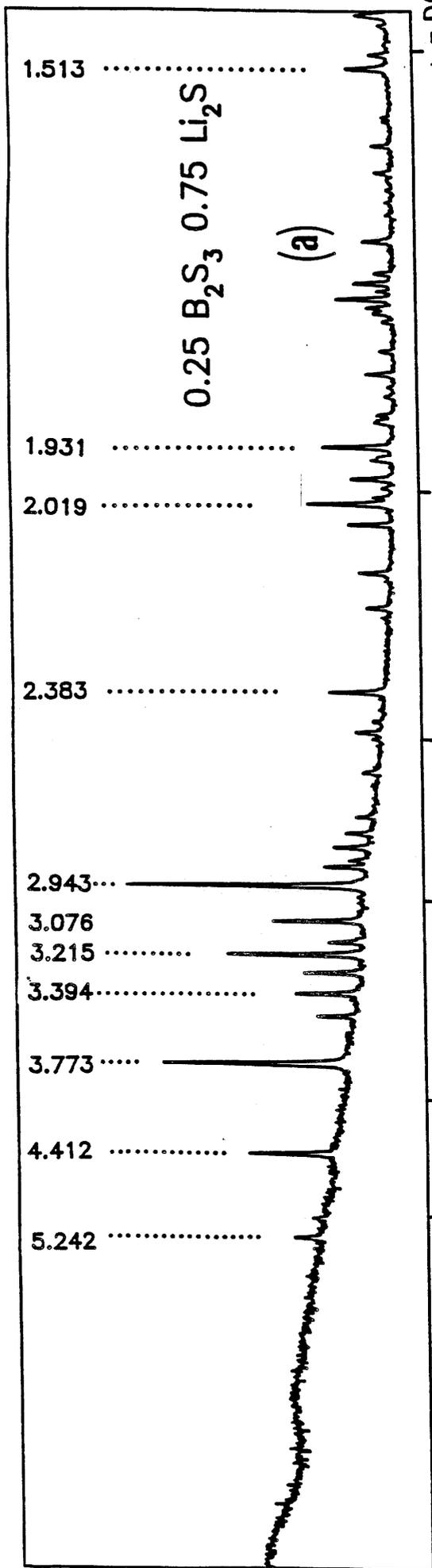


Fig. II.6.3. Spectres X obtenus pour les phases Li<sub>6</sub>B<sub>10</sub>S<sub>18</sub> et Li<sub>3</sub>BS<sub>3</sub> lors de ce travail.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] S.R. Elliott, Physics of amorphous materials second edition, Longman Scientific & Technical (1990).
- [2] J. Zarzycki, Le verre et l'état vitreux, Masson (1982).
- [3] K.S. Suh, A. Hojjaji, G. Villeneuve, M. Ménétrier et A. Levasseur, J. Non Crystal. Solids, 128 (1991), 13-17.
- [4] M. Ménétrier, A. Hojjaji, A. Levasseur, M. Couzi et K.J. Rao, (en cours de parution).
- [5] R. Berger, M. Haddad, Y. Servant, M. Ménétrier et A. Levasseur, (en cours de parution).
- [6] D.E. Hintenlang et D.J. Bray, J. Non Crystal. Sol., 69 (1985), 243-248.
- [7] H.Y. Chen, Ph.D. Thesis, University of Kansas (1969).
- [8] H. Diercks et B. Krebs, Angewandte Chemie International Edition English, 16 (1977), 313.
- [9] A.Hojjaji, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (1990).
- [10] K.M. Kriz et P.J. Bray, J. Non Crystalline Solids, 6 (1971) 27.
- [11] W.H. Zachariasen, Acta Cryst., 16 (1963) 385.
- [12] P. Zum Hebel, B. Krebs, M. Grüne et W. Müller-Warmuth, Solid State Ionics, 43 (1990) 133.
- [13] F. Chopin, Thèse de doctorat ès Sciences Physiques, Université de Bordeaux (1966).

CHAPITRE III

CONDUCTIVITE IONIQUE

III.1.

ETUDE DE L'INFLUENCE DU RECUIT

ET DE LA VITESSE DE TREMPÉ

SUR LA CONDUCTION IONIQUE

DES VERRES BINAIRES

Comme nous l'avons vu au chapitre I nous avons préparé des verres de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$  avec  $0.63 \leq x \leq 0.70$  en utilisant deux méthodes de préparation. La première, que nous avons appelée de "type 1" (§ I.1.4.1.), nous permet d'obtenir des verres pour lesquels la vitesse de trempe est plus élevée que pour celle que nous avons appelée de "type 2" (§ I.1.4.2.).

Pour mémoire, nous rappellerons que les verres obtenus par la deuxième méthode peuvent être refondus et coulés comme lors de la première méthode. Nous obtenons alors des verres dont les caractéristiques (conductivité ionique, température de transition vitreuse et densité) sont identiques à celles des matériaux préparés par la première méthode.

Ceci nous a donc permis d'étudier l'influence du recuit mais surtout de la vitesse de trempe sur la conduction ionique de ces matériaux.

### **III.1.1. INFLUENCE DU RECUIT.**

Cette étude a été réalisée sur les verres de composition :  $0,36\text{B}_2\text{S}_3$   $0,64\text{Li}_2\text{S}$ ,  $0,33\text{B}_2\text{S}_3$   $0,67\text{Li}_2\text{S}$  et  $0,31\text{B}_2\text{S}_3$   $0,69\text{Li}_2\text{S}$ . Les recuits ont été effectués "in-situ" dans la cellule de mesure de conductivité ionique et dans les creusets utilisés pour les expériences de calorimétrie différentielle (détermination de  $T_g$ ). Les échantillons ont été portés à des températures inférieures de  $50^\circ\text{C}$  à  $T_g$  pendant trois heures afin de diminuer les contraintes mécaniques.

Après ce traitement thermique, aucune évolution significative de la conductivité ionique ou de la température de transition vitreuse n'est observée. Les contraintes mécaniques ne semblent donc pas être un facteur important pour la conductivité ionique et la température de transition vitreuse.

### **III.1.2. INFLUENCE DE LA VITESSE DE TREMPÉ.**

L'ensemble des mesures effectuées sur les trois compositions déjà mentionnées au paragraphe précédent est réuni dans le tableau ci-dessous.

	0,36B <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 0,64Li <sub>2</sub> S		0,33B <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 0,67Li <sub>2</sub> S		0,31B <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 0,69Li <sub>2</sub> S	
Méthode de préparation des verres	type 1	type 2	type 1	type 2	type 1	type 2
Ea (eV)	0,356	0,382	0,372	0,387	0,376	0,387
logσ <sub>0</sub> ((Ωcm) <sup>-1</sup> xK)	4,8	5,0	5,1	5,1	5,2	5,2
logσ <sub>25°C</sub> (Ωcm) <sup>-1</sup>	-3,70	-3,97	-3,65	-3,90	-3,62	3,87
Tg °C	232	215	220	205	205	188
Densité	1,84	1,85	1,82	1,83	1,80	1,82

Tableau III.1.1. : Conductivité ionique (énergie d'activation, facteur préexponentiel et conductivité à température ambiante), température de transition vitreuse et densité pour trois compositions vitreuses obtenues par deux méthodes de préparation (pour le type 1 la vitesse de trempe est plus élevée que pour le type 2).

On constate à partir des valeurs reportées au tableau III.1.1. une sensible augmentation de la température de transition vitreuse avec la vitesse de trempe. Ces résultats sont similaires à ceux observés par C.T. Moynihan et al. [1] dans les verres As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et par A. Pradel [2] dans les verres du système SiS<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>S. Cette augmentation de Tg traduit l'augmentation de l'excès d'entropie du verre due à la trempe rapide.

Les résultats des mesures de conductivité ionique montrent que le facteur préexponentiel σ<sub>0</sub> (ou logσ<sub>0</sub>) ne semble pas affecté par la vitesse de trempe, alors que l'on note une importante variation de l'énergie d'activation (Ea). Cette diminution de Ea entraîne une légère augmentation de la conductivité ionique à température ambiante.

Ces résultats sont similaires à ceux proposés par Tomozawa et al. sur des silicates. Ces auteurs mentionnent une augmentation de la conductivité ionique sans toutefois préciser le rôle de  $\sigma_0$  et de  $E_a$  [3]. On peut considérer qu'une vitesse de trempe élevée entraîne un plus grand désordre entre les entités structurales présentes dans ces matériaux, sans toutefois accroître le volume libre global puisque la densité ne semble pas significativement modifiée. Ceci peut faciliter la mobilité des ions  $\text{Li}^+$  et donc expliquer cette augmentation de la conductivité ionique.

III.2.

EVOLUTION DE LA TEMPERATURE

DE TRANSITION VITREUSE

EN FONCTION DE LA

COMPOSITION POUR LES

VERRES DU SYSTEME

$B_2S_3-Li_2S-LiI$

Les verres binaires de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$  (avec  $0.55 \leq x \leq 0.75$ ) et ternaires de composition  $(1-y)[(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}] \cdot y\text{LiI}$  ont été caractérisés par calorimétrie différentielle (DSC) de manière à déterminer l'évolution de  $T_g$  avec la composition.

### III.2.1. INFLUENCE DU MODIFICATEUR.

Les températures de transition vitreuse  $T_g$  sont présentées dans le tableau III.2.1. et sur la figure III.2.1..

$(1-x)\text{B}_2\text{S}_3, x\text{Li}_2\text{S}$	$T_g$ en °C
0.45 $\text{B}_2\text{S}_3$ , 0.55 $\text{Li}_2\text{S}$	310
0.40 $\text{B}_2\text{S}_3$ , 0.60 $\text{Li}_2\text{S}$	260
0.37 $\text{B}_2\text{S}_3$ , 0.63 $\text{Li}_2\text{S}$	239
0.36 $\text{B}_2\text{S}_3$ , 0.64 $\text{Li}_2\text{S}$	232
0.33 $\text{B}_2\text{S}_3$ , 0.67 $\text{Li}_2\text{S}$	220
0.31 $\text{B}_2\text{S}_3$ , 0.69 $\text{Li}_2\text{S}$	205
0.28 $\text{B}_2\text{S}_3$ , 0.72 $\text{Li}_2\text{S}$	183
0.27 $\text{B}_2\text{S}_3$ , 0.73 $\text{Li}_2\text{S}$	170
0.25 $\text{B}_2\text{S}_3$ , 0.75 $\text{Li}_2\text{S}$	163

Tableau III.2.1. Variation de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) obtenue pour les verres de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$  par DSC.

On remarque une importante diminution de  $T_g$  (Tab. III.2.1. ou fig. III.2.1.) lorsque la teneur en sulfure alcalin augmente. Des études précédentes ont montré que le nombre d'atomes de bore en coordinence IV ( $\text{B}_{IV}$ ) décroît

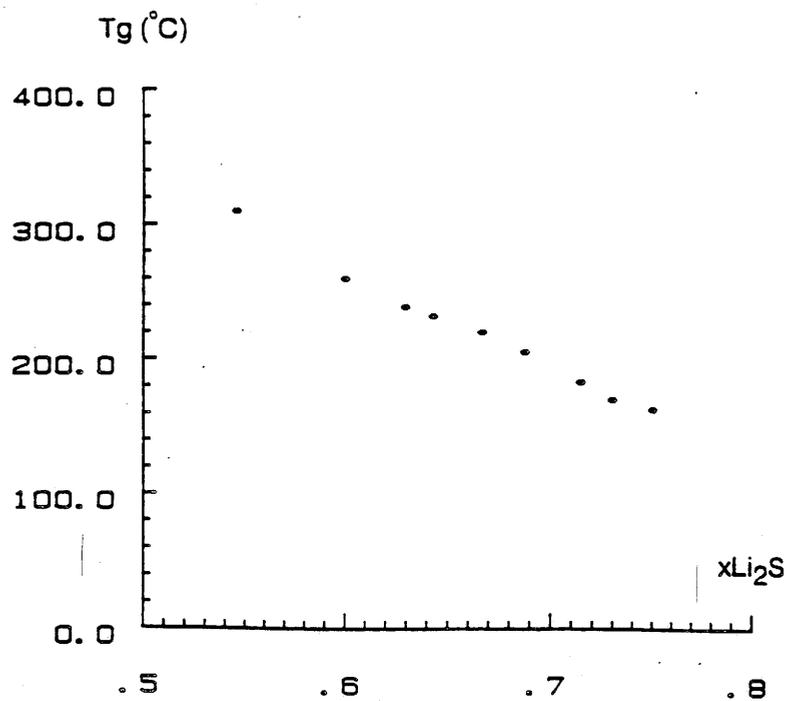


Fig. III.2.1. Evolution de Tg en fonction du taux x de Li<sub>2</sub>S dans les verres binaires de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \text{ xLi}_2\text{S}$ .

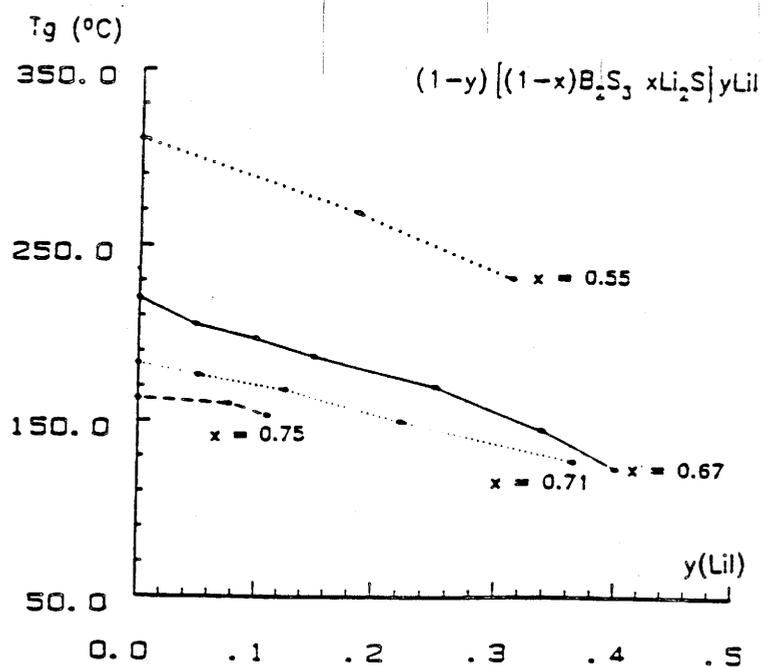


Fig. III.2.2. Evolution de Tg en fonction du taux y de LiI dans les verres ternaires de composition  $(1-y)[(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \text{ xLi}_2\text{S}] \text{ yLiI}$ .

avec l'addition du modificateur  $\text{Li}_2\text{S}$  [4,5]. Nous avons vu également que ceci est corrélé avec la fragmentation des entités structurales en des segments de plus en plus petits, terminés par des atomes de soufre non pontants, la cohésion de ces entités étant assurée par les ions  $\text{Li}^+$ .

Cette forte diminution de la température de transition vitreuse peut donc s'expliquer par une augmentation de la "flexibilité" du réseau par fragmentation des entités structurales.

### III.2.2. INFLUENCE DU SEL DOPANT.

L'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du taux de  $\text{LiI}$  ( $y$ ) est représentée sur la figure III.2.2. pour quatre valeurs de  $x$  (teneur en modificateur  $\text{Li}_2\text{S}$ ). On peut noter d'après cette figure que l'influence du sel "dopant"  $\text{LiI}$  est relativement moins importante que celle de  $\text{Li}_2\text{S}$  dans le cas des verres binaires. L'influence de  $\text{LiI}$  est par ailleurs plus importante pour les verres ternaires contenant un faible taux de  $\text{Li}_2\text{S}$ . Lorsque le verre binaire de base est relativement peu modifié ( $x=0,55$ ), il contient, comme nous l'avons vu au paragraphe II.4., des entités structurales constituées par des liaisons B-S covalentes, de tailles relativement importantes, ce qui confère une certaine rigidité au matériau. De ce fait l'addition de  $\text{LiI}$  entre ces différentes entités peut faciliter leur mouvement les unes par rapport aux autres et donc abaisser la température de transition vitreuse  $T_g$ .

Par contre, lorsque le taux de  $\text{Li}_2\text{S}$  est maximum ( $x=0,75$ ), le verre binaire est extrêmement modifié et contient uniquement des entités triangulaires  $\text{BS}_3^{3-}$ . Celles-ci sont plus mobiles les unes par rapport autres que celles présentes dans les verres les moins modifiés, en raison, d'une part de leur petite taille, mais également du caractère ionique des liaisons qui existent entre elles via les ions  $\text{Li}^+$ . Ainsi nous pouvons voir sur la figure III.2.2. que l'addition de  $\text{LiI}$  n'a pas beaucoup d'influence sur la température de transition vitreuse pour  $x = 0,75$ . En fait les ions  $\text{I}^-$  ont un rôle structural qui n'est pas fondamentalement différent de celui des triangles  $\text{BS}_3^{3-}$ . En effet, le motif  $\text{BS}_3^{3-}$  peut être contenu dans une sphère de rayon  $3,1\text{\AA}$  (le rayon ionique du soufre  $\text{S}^-$  est de  $1,27\text{\AA}$  d'après S.S. Batsanov [6] et la longueur de la liaison  $\text{B-S}^-$  est de  $1,84\text{\AA}$  d'après l'étude par diffusion de neutrons) alors que l'ion  $\text{I}^-$  a un rayon ionique de  $2,1\text{\AA}$  d'après R.D. Shannon [7].

III.3.

EVOLUTION DE LA DENSITE

EN FONCTION DE LA

COMPOSITION POUR LES

VERRES DU SYSTEME

$B_2S_3$ - $Li_2S$ - $LiI$

Les verres binaires de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$  (avec  $0.55 \leq x \leq 0.75$ ) et ternaires de composition  $(1-y)[(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}] \cdot y\text{LiI}$  ont fait l'objet de mesures de densité par la méthode de la poussée d'Archimède.

### III.3.1. INFLUENCE DU MODIFICATEUR.

Les densités sont présentées dans le tableau III.3.1.

x	densité observée	$C_{\text{Li}}$ $10^{-2} \text{mol.cm}^{-3}$	$d_{\text{Li-Li}}$ Å
0,55	1,91	2,68	4,44
0,60	1,89	3,04	4,26
0,64	1,84	3,28	4,15
0,67	1,82	3,50	4,06
0,69	1,80	3,64	4,00
0,71	1,78	3,78	3,96
0,75	1,76	4,13	3,85

Tableau III.3.1. Densité expérimentale, concentration en ions  $\text{Li}^+$  et distance entre les ions  $\text{Li}^+$  ( $d_{\text{Li}^+-\text{Li}^+}$ ) dans les verres de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$ .

La distance moyenne entre les ions  $\text{Li}^+$  est calculée à partir de leur concentration en considérant qu'ils occupent un volume sphérique (fictif) et que ces sphères sont en empilement compact, la distance moyenne étant ainsi le double du rayon de ces sphères. Le volume moyen de ces sphères est donc égal au volume moyen d'un atome (donné par :  $v_{\text{at}} = (1/\text{concentration}) \times (1/n)$ ) affecté du coefficient 0,73 qui rend compte des espaces vides laissés par l'empilement compact de ces sphères fictives.

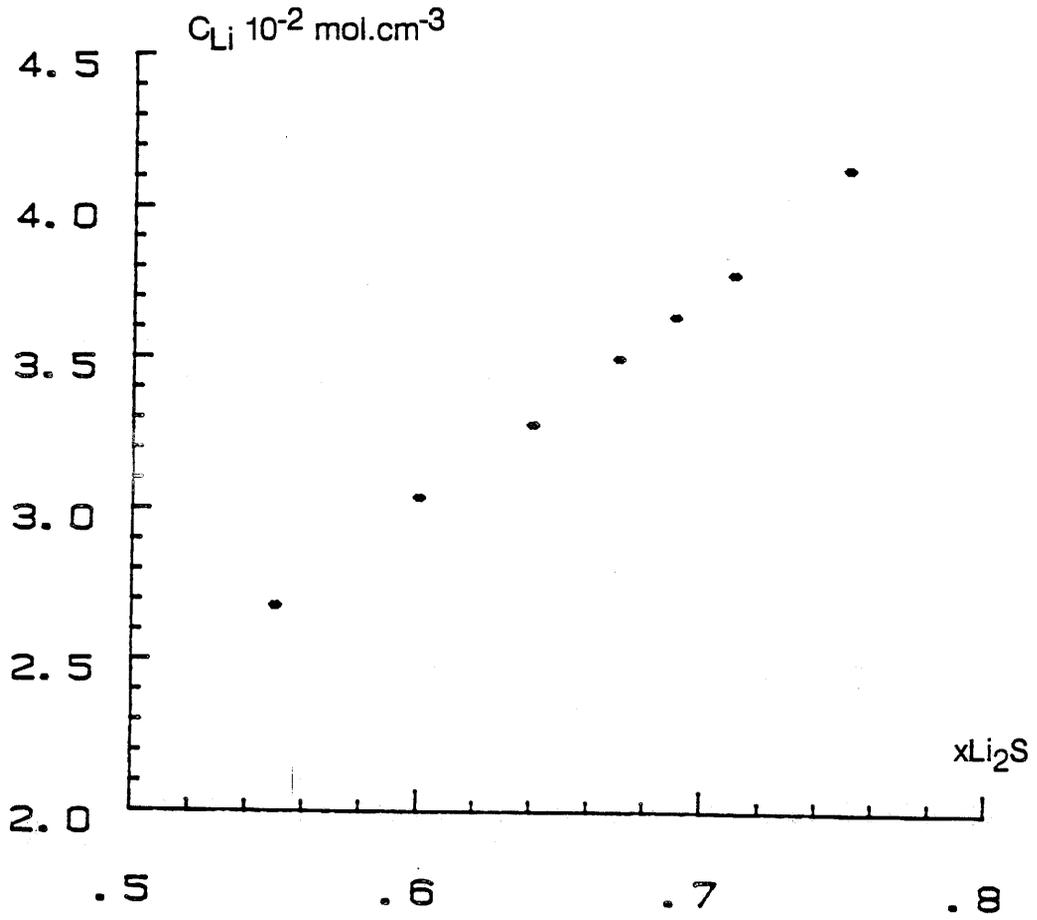


Fig. III.3.1. Variation de la concentration en ions lithium  $C_{Li+}$  dans les verres binaires de composition  $(1-x)B_2S_3 \cdot xLi_2S$ .

On aura donc la relation suivante :

$$d_{\text{Li}^+-\text{Li}^+} = 2 \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \times \frac{0,73}{C_{\text{Li}} \times 6,02 \cdot 10^{23}}}$$

Comme nous pouvons le voir sur le tableau III.3.1., le réseau devient de moins en moins dense lorsque le taux de modificateur augmente. L'introduction de  $\text{Li}_2\text{S}$  se traduit cependant par une augmentation de la concentration en ions  $\text{Li}^+$  (fig. III.3.1.) et donc par une diminution de leur distance moyenne.

### III.3.2. INFLUENCE DU SEL DOPANT.

L'évolution de la densité en fonction de  $y$  dans les deux séries de verres de composition  $(1-y)(0,33\text{B}_2\text{S}_3 \ 0,67\text{Li}_2\text{S}) \ y\text{LiI}$  et  $(1-y)(0,29\text{B}_2\text{S}_3 \ 0,71\text{Li}_2\text{S}) \ y\text{LiI}$  est présentée dans les tableaux III.3.2.a. et b.

$y$	densité observée	densité calculée	$C_{\text{Li}}$ $10^{-2} \text{mol.cm}^{-3}$	$d_{\text{Li-Li}}$ Å
0,0	1,82	1,82	3,50	4,06
0,143	2,08	2,08	3,41	4,10
0,25	2,25	2,26	3,29	4,15
0,40	2,47	2,50	3,12	4,22

Tableau III.3.2.a. Densités expérimentale et calculée, concentration en ions  $\text{Li}^+$  et distance entre les ions  $\text{Li}^+$  ( $d_{\text{Li}^+-\text{Li}^+}$ ) dans les verres de composition  $(1-y)[0,33\text{B}_2\text{S}_3 \ 0,67\text{Li}_2\text{S}] \ y\text{LiI}$ .

y	densité observée	densité calculée	$C_{Li}$ $10^{-2} \text{mol.cm}^{-3}$	$d_{Li-Li}$ Å
0,0	1,78	1,78	3,78	3,96
0,05	1,83	1,87	3,65	4,01
0,125	1,94	2,00	3,53	4,05
0,222	2,14	2,17	3,48	4,07

Tableau III.3.2.b. Densités expérimentale et calculée, concentration en ions  $Li^+$  et distance entre les ions  $Li^+$  ( $d_{Li^+ - Li^+}$ ) dans les verres de composition  $(1-y)[0,29B_2S_3 \ 0,71Li_2S] \ yLiI$ .

On peut remarquer que la densité des verres croît rapidement avec le taux de  $LiI$  ; ceci est dû à la présence des ions  $I^-$  relativement lourds. En fait, la densité expérimentale est très proche de la valeur calculée à partir de la relation (2), où l'on utilise les masses et les volumes molaires du verre binaire correspondant et de  $LiI$  cristallisé :

$$\text{densité}_{\text{cal}} = \frac{yM_{LiI} + (1-y)M_{\text{bin}}}{yV_{LiI} + (1-y)V_{\text{bin}}} \quad (2)$$

Ce calcul considère que, par rapport au verre binaire, lorsqu'on ajoute une certaine masse de  $LiI$  on introduit un volume égal à celui qu'occuperait cette quantité de  $LiI$  dans  $LiI$  cristallisé.

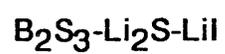
Ceci laisse donc à penser que les molécules de  $LiI$  occupent un espace similaire à celui qu'elles prendraient dans  $LiI$  cristallisé, c'est à dire que la présence de  $LiI$  ne semble pas entraîner d'augmentation sensible du volume libre des verres, par rapport à celui du binaire. De plus, on peut noter que la concentration  $C_{Li^+}$  en ions  $Li^+$  décroît très légèrement avec l'addition du sel dopant et donc que la distance entre les ions  $Li^+$ ,  $d_{Li^+ - Li^+}$  augmente encore moins sensiblement.

III.4.

ETUDE DE LA CONDUCTIVITE

IONIQUE

DES VERRES DU SYSTEME



Pour les matériaux étudiés, la dépendance de la conductivité ionique avec la température est décrite par la loi d'Arrhénius :

$$\sigma = \sigma_0/T \exp(-E_a/kT)$$

Cette loi est vérifiée dans le cas de nos échantillons pour des températures comprises entre l'ambiante et 80°C, au delà, quelquefois, les résultats ne suivent plus cette loi du fait d'une qualité insuffisante de la pastille. Chaque composition vitreuse est caractérisée par  $E_a$ ,  $\sigma_0$  et  $\sigma_{25^\circ\text{C}}$  ; cette dernière ne sera pas utilisée lors de la discussion car la conductivité à une température (arbitraire) n'a pas de signification par elle-même.

### III.4.1. INFLUENCE DU MODIFICATEUR.

#### III.4.1.1. Conductivité ionique.

Les résultats des mesures de conductivité ionique sont présentés sur les figures III.4.1.a, b et c.

L'énergie d'activation (fig. III.4.1.a.) croît avec le taux de modificateur, tout comme le facteur préexponentiel (fig. III.4.1.b.), de telle manière que la conductivité ionique à température ambiante croît elle aussi. Ce type de comportement n'a que très rarement été observé ; S. Susman et al. [8] l'ont montré dans le système  $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$  et S.W. Martin et al. l'ont également noté dans le système  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  [9] ; en effet une augmentation de  $\sigma$  est généralement associée à une faible diminution de  $E_a$  [2].

Dans le cas du système  $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$ , on observe la décroissance du nombre d'atomes de bore en coordinence IV et l'apparition d'atomes de soufre non pontants liés à des atomes de bore en coordinence III lorsque le taux de modificateur augmente. Les ions  $\text{Li}^+$  sont plus liés aux atomes de soufre non pontants car la charge négative est plus localisée que pour les tétraèdres  $\text{BS}_4^-$  (Cf. § II.4.).

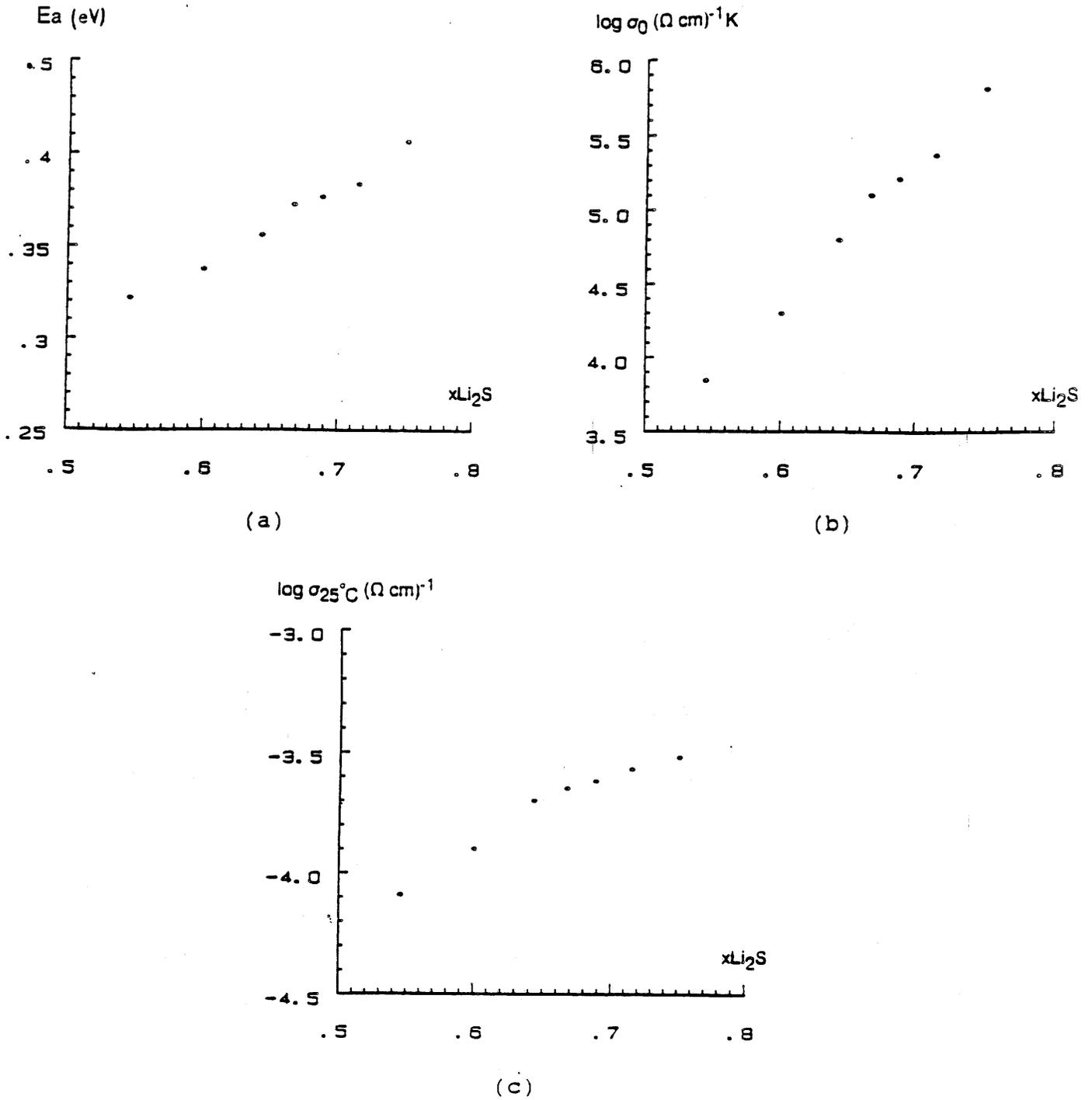


Fig. III.4.1. Variation de  $E_a$ (a),  $\log \sigma_0$ (b) et de  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$ (c) en fonction du taux  $x$  de  $\text{Li}_2\text{S}$  dans les verres binaires de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$ .

Afin de décrire la forte augmentation du facteur préexponentiel (fig. III.4.1.b.), nous allons nous placer dans le contexte du modèle simple, initialement proposé par O.L. Anderson et D.A. Stuart et très généralement adopté, qui considère des sauts indépendants des ions et conduit à l'expression de la conductivité suivante [10-11] :

$$\sigma = [(Ze)^2 \lambda^2 \mu_0 / 6kT] N_0 \exp[-(E_c + E_m)/kT] \quad (2)$$

où

- $Ze$  est la charge de l'ion mobile,
- $\lambda$  est la distance de saut de des ions  $\text{Li}^+$ ,
- $\mu_0$  est la fréquence de vibration de  $\text{Li}^+$  dans son site,
- $N_0$  est la concentration totale en ions  $\text{Li}^+$ ,
- $E_m$  est l'énergie d'activation de mobilité,
- $E_c$  est l'énergie de création d'un ion mobile.

L'énergie d'activation inclut les deux termes de dissociation et de mobilité, alors que le facteur préexponentiel dépend linéairement de la concentration totale en ions  $\text{Li}^+$  et de plusieurs facteurs relatifs au mécanisme de saut. Dans le cas des verres de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$ , l'évolution de  $\sigma_0$  n'est pas linéaire en fonction de la concentration totale  $N_0$  en ions  $\text{Li}^+$  (elle est quasiment exponentielle). Ceci implique (si l'on se réfère au modèle choisi) que d'importants changements dans les autres paramètres mentionnés précédemment, tels que la distance de saut  $\lambda$  et la fréquence de vibration  $\mu_0$  doivent survenir. Par ailleurs, nous avons vu dans la partie III.3.1. que la distance  $d_{\text{Li}^+ - \text{Li}^+}$  décroît lorsque le taux de  $\text{Li}_2\text{S}$  augmente, ceci entraînerait une diminution de la distance de saut  $\lambda$  et donc une diminution du facteur préexponentiel. Si l'on se réfère au modèle considéré, une augmentation de  $\sigma_0$  (ou  $\log \sigma_0$ ) nécessite donc une augmentation importante de la fréquence de vibration  $\mu_0$ , ce qui semble concevable compte-tenu du fait que d'importantes modifications structurales interviennent dans ces verres en fonction de leur teneur en  $\text{Li}_2\text{S}$  [4,5].

Par ailleurs, J. Kennedy et al. ont publié des résultats concernant la conductivité ionique de verres du système  $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$  [12]. Ceux-ci sont présentés dans le tableau III.4.1. et dans la figure III.4.2. et sont sensiblement différents de ceux que nous avons présentés précédemment [13].

$(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$	$\text{Log } \sigma_{25^\circ\text{C}}$	$\text{Log } \sigma_0$	$E_a \text{ (eV)}$
0,50 $\text{B}_2\text{S}_3$ 0,50 $\text{Li}_2\text{S}$	-5,22	5,05	0,46
0,40 $\text{B}_2\text{S}_3$ 0,60 $\text{Li}_2\text{S}$	-4,79	5,17	0,44
0,33 $\text{B}_2\text{S}_3$ 0,67 $\text{Li}_2\text{S}$	-4,06	5,41	0,42
0,30 $\text{B}_2\text{S}_3$ 0,70 $\text{Li}_2\text{S}$	-4,02	5,69	0,43
0,25 $\text{B}_2\text{S}_3$ 0,75 $\text{Li}_2\text{S}$	-4,51	5,10	0,42

Tableau III.4.1. Variations de  $\text{Log } \sigma_{25^\circ\text{C}}$ ,  $\text{Log } \sigma_0$  et  $E_a \text{ (eV)}$  dans les verres de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$  selon J. Kennedy [12].

Les énergies d'activation et les facteurs préexponentiels (fig. III.4.2.) sont supérieurs à ceux que nous avons obtenus ce qui donne une conductivité ionique à température ambiante inférieure de plus d'un ordre de grandeur pour certaines compositions. Les auteurs donnent peu de détails sur la préparation des verres. Ils mentionnent qu'ils ont été préparés dans des tubes de silice dont les parois intérieures ont été protégées par un dépôt de carbone, mais ne précisent pas si des analyses chimiques ont été effectuées sur les matériaux obtenus. Nous pouvons donc penser que les écarts observés peuvent être dûs à une contamination de leurs échantillons soit par l'oxygène et/ou  $\text{H}_2\text{S}$  pouvant provenir du  $\text{B}_2\text{S}_3$  commercial utilisé (Cf § I.1.1.). La contamination peut également provenir d'une réaction des produits avec le tube de silice car comme nous l'avons vu au paragraphe I.1.3., la technique des dépôts de carbone n'est pas totalement fiable.

#### II.4.1.2. "Decoupling index".

L'évolution de la conductivité ionique dans les verres peut être visualisée au moyen du terme de "decoupling index",  $R_\tau$ , proposé par C.A. Angell en 1983 [14-15]. Ce paramètre peut être considéré comme représentant la capacité des ions  $\text{Li}^+$  à diffuser, à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), indépendamment des mouvements du réseau.  $R_\tau$  est égal au rapport entre le temps de relaxation structural  $\tau_s$  et le temps de relaxation de la conductivité  $\tau_\sigma$ .

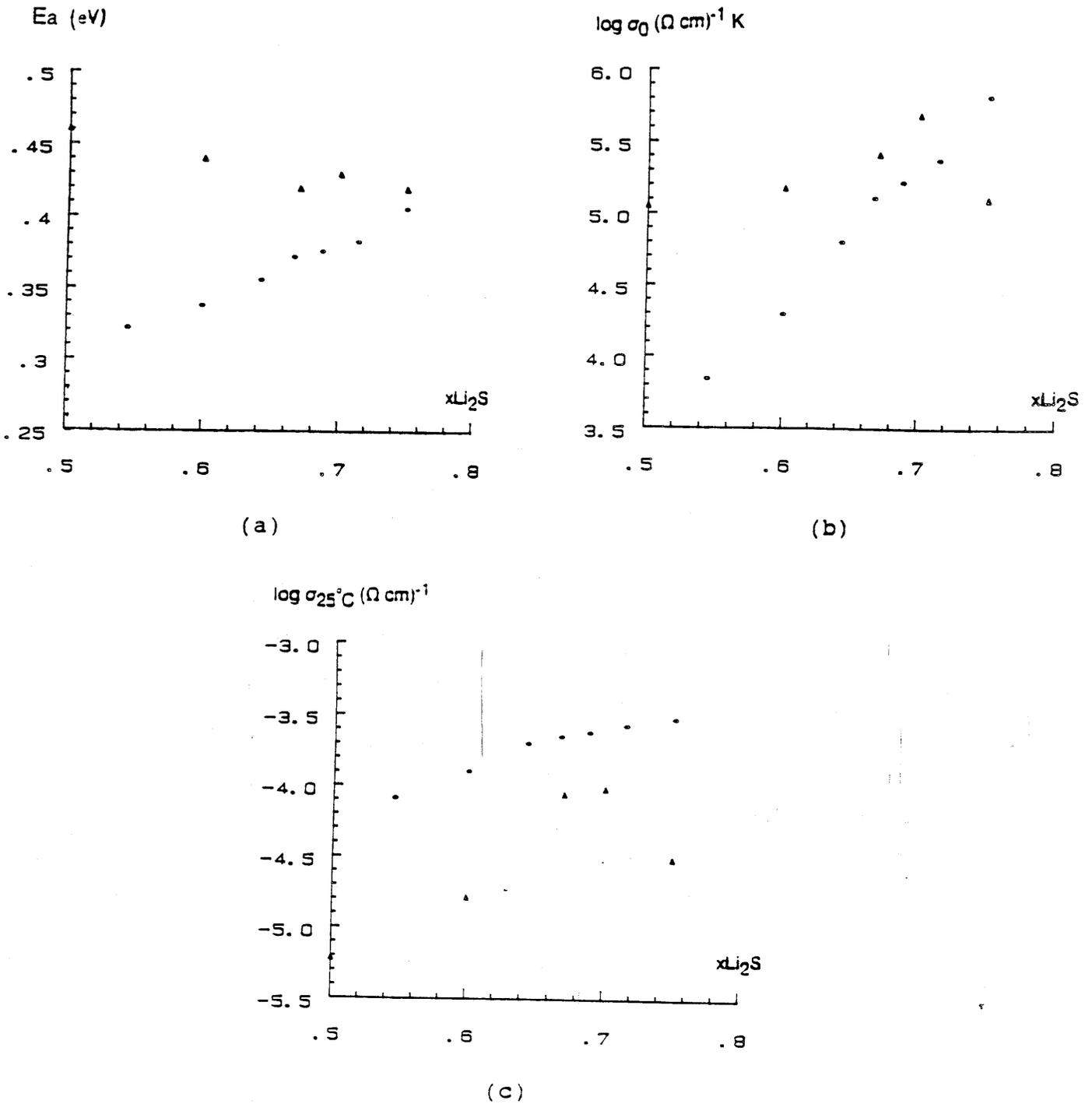


Fig. III.4.2. Variation de  $E_a$ (a),  $\log \sigma_0$ (b) et de  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$ (c) en fonction du taux  $x$  de  $\text{Li}_2\text{S}$  dans les verres binaires de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$ .

▲ : Selon J. Kennedy [12],

\* : Ce travail.

Pour les verres conducteurs ioniques,  $R_T$  est généralement supérieur à  $10^8$  ; par contre pour les polymères il est plus faible et de l'ordre de 1. Pour les verres, C.A. Angell a considéré que, en première approximation  $\tau_s$  est égal à 200s à  $T = T_g$  alors que  $\tau_\sigma$  est égal à  $9 \cdot 10^{-13} / \sigma(T_g)$  (en secondes) [14]. L'évolution du decoupling index calculé de cette manière pour les verres de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$  est représentée sur la figure III.4.3.

On observe un maximum marqué de  $R_T$  pour la composition  $x=0,67$ , ce qui doit correspondre à une structure vitreuse "optimale", pour laquelle le mouvement des ions  $\text{Li}^+$  à  $T_g$  serait le plus découplé de celui de la matrice elle-même. Pour les teneurs en  $\text{Li}_2\text{S}$  les plus faibles, les sites possibles doivent être en trop petite quantité pour permettre aux ions  $\text{Li}^+$  de passer de l'un à l'autre sans l'aide de mouvements locaux de la matrice. Par contre, pour les verres les plus modifiés, les entités structurales deviennent trop petites et si faiblement liées les unes aux autres que leurs mouvements (locaux) à la température de transition vitreuse ne peuvent être ignorés vis à vis de ceux des ions  $\text{Li}^+$ .

#### III.4.1.3. Conclusion.

Le principal résultat qui ressort de cette étude de la conductivité ionique dans les verres de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$  est l'augmentation inusuelle de l'énergie d'activation lorsque le taux de modificateur augmente. Ceci est attribué à la particularité du bore qui peut se trouver en coordinence III ou IV. Un tel changement de coordinence est également connu dans les verres de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$ . A notre connaissance, aucune mesure de conductivité n'a été effectuée (à l'exception des verres du système  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  étudiés par S.W. Martin [9]) dans le domaine où  $x > 0,5$ , c'est-à-dire où le nombre de bore en coordinence IV diminue.

#### III.4.2. INFLUENCE DU SEL DOPANT.

Les résultats des mesures de conductivité ionique sont présentés sur les figures III.4.4.a, b et c pour quatre séries de verres de composition  $(1-y)[(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}] \cdot y\text{LiI}$  (avec  $x=0,55, 0,67, 0,71, 0,75$ ). On peut noter un brusque changement dans l'évolution de  $\sigma_0$  pour les différentes valeurs de  $x$ , ainsi

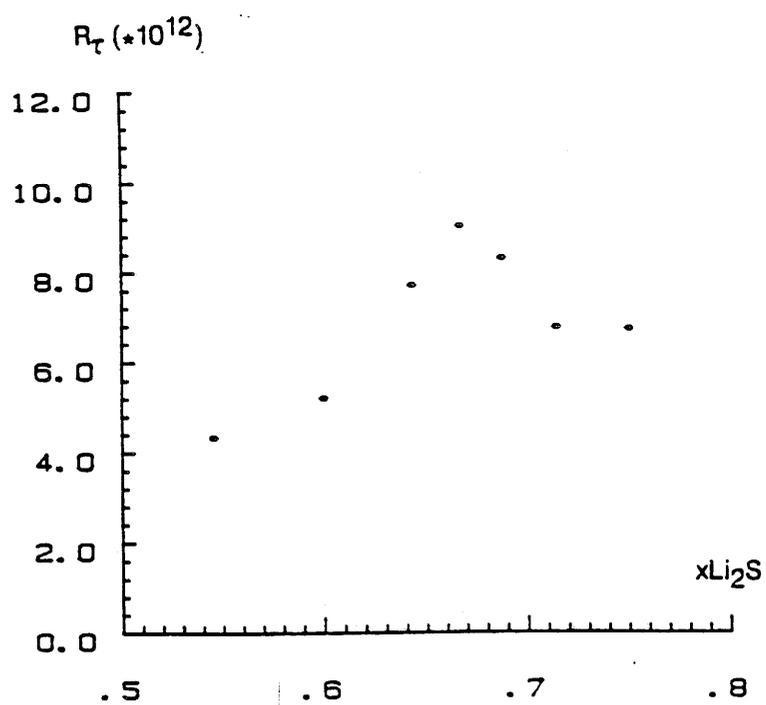


Fig. III.4.3. Variation du "decoupling index" en fonction du taux  $x$  de  $\text{Li}_2\text{S}$  dans les verres binaires de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$ .

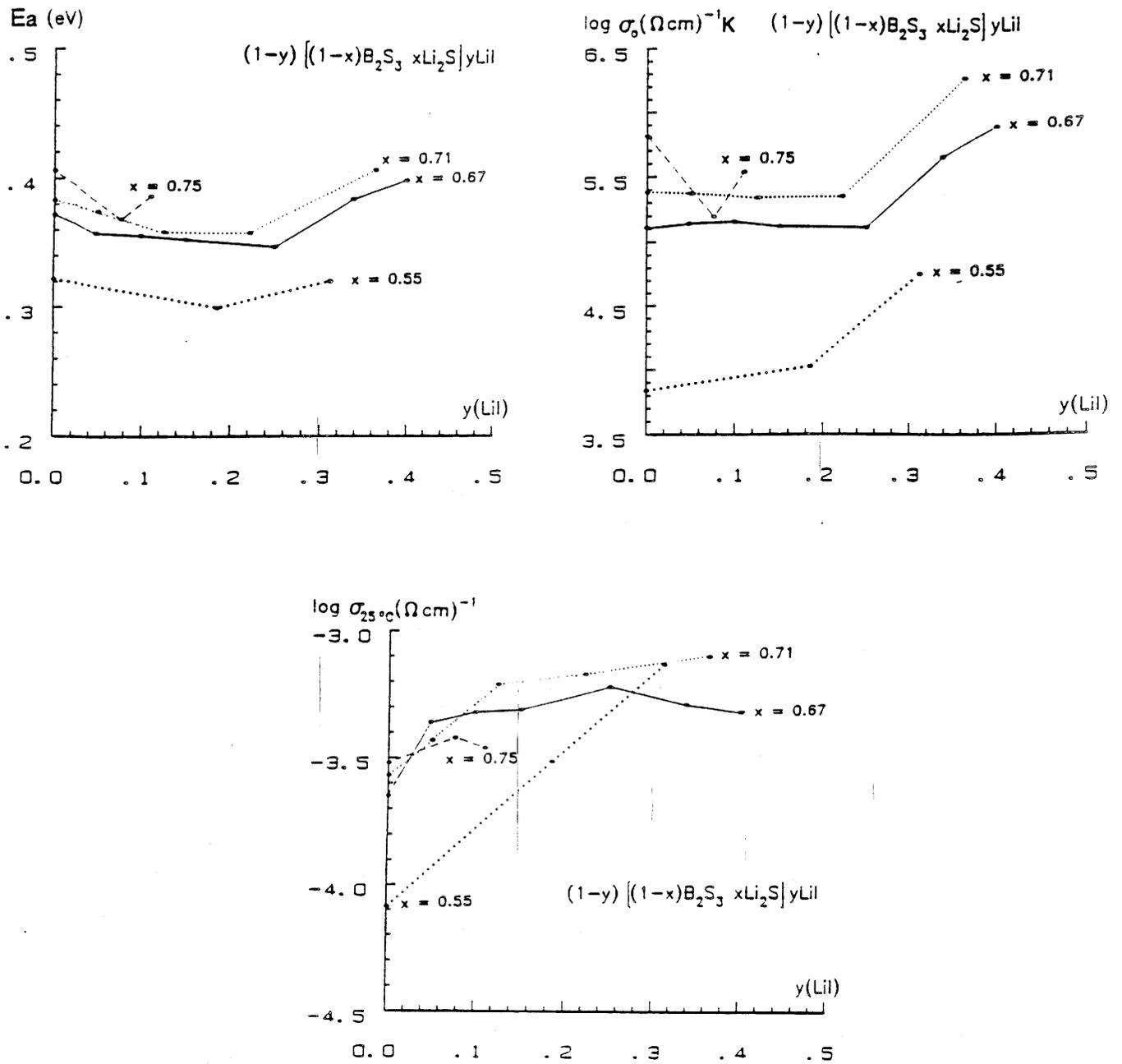


Fig. III.4.4. Variation de  $E_a$ (a),  $\log \sigma_0$ (b) et de  $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$ (c) en fonction du taux  $y$  de LiI pour quatre séries de verres ternaires de composition  $(1-y)[(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}]y\text{LiI}$ .

que la présence d'un minimum faiblement marqué pour l'énergie d'activation.

Afin de discuter ces données, nous allons considérer les principes du modèle d'Anderson et Stuart. Ces auteurs considèrent que tous les ions sont des porteurs mobiles. Ils s'attachent à déterminer l'énergie d'activation du processus. Selon eux, cette énergie résulte de deux contributions :

- l'une d'origine électrostatique : l'ion mobile doit vaincre l'énergie coulombienne afin de s'extraire de l'attraction de l'anion auquel il est lié.
- l'autre, provenant de la déformation élastique du verre lors du passage de l'ion dans la fenêtre de diffusion séparant les deux sites.

Si ce concept est relativement simple, l'expression analytique utilisée l'est moins, et l'on trouve différentes formes de cette expression dans la littérature.

La contribution électrostatique a pour expression :

$$E_c = 1/\gamma [ZZ_0e^2/(r+r_0) - 2ZZ_0e^2/\lambda] \quad (3)$$

où  $r$  et  $r_0$  sont respectivement les rayons de l'ion  $\text{Li}^+$  et de l'anion auquel il est lié,  $Z$  et  $Z_0$  sont leurs charges respectives,  $\lambda$  est la distance de saut et  $\gamma$  est un "paramètre de covalence" lié à la déformabilité de l'anion et assimilable à la constante diélectrique  $\epsilon_r$ , comme proposé à l'origine par O.L. Anderson et D.A. Stuart [10].

Dans le cas des verres à base de  $\text{B}_2\text{S}_3$ , l'ion alcalin peut-être lié indifféremment à un groupement  $\text{BS}_4^-$  ou un atome de soufre non pontant, suivant la valeur de  $x$ . Plus précisément, pour la composition  $0,45\text{B}_2\text{S}_3$   $0,55\text{Li}_2\text{S}$  environ 30% des atomes de bore sont en coordinence IV et 70% d'atomes de soufre sont pontants, alors que pour  $x=0,75$ , tous les atomes de soufre sont non pontants. Lorsque l'on ajoute du LiI, un nouveau type d'anion apparaît dans le matériau ou plus précisément en remplace certains provenant du verre binaire de base. Le rayon de l'entité  $\text{BS}_4^-$  (qui est le contre-anion de  $\text{Li}^+$ ) est difficile à estimer, mais cependant, nous pouvons considérer qu'il est plus important que celui de l'ion  $\text{I}^-$  ( $2,1\text{\AA}$ ) et a fortiori que de celui du soufre  $\text{S}^-$ .

Par conséquent, pour un ion lithium associé à un ion  $\text{I}^-$ , l'énergie coulombienne  $E_c$  est plus faible que celle d'un ion  $\text{Li}^+$  associé à un atome de soufre non pontant, mais elle est supérieure à celle d'un  $\text{Li}^+$  associé à un groupement  $\text{BS}_4^-$ .

Ainsi, puisque le taux de bore  $B_{IV}$  décroît de 30 à 0% lorsque  $x$  varie de 0,5 à 0,75 et que dans le même temps, le nombre d'atomes de soufre non pontants augmente pour atteindre 100% pour  $x = 0,75$ , on peut attendre une diminution de l'énergie coulombienne  $E_c$  avec l'addition du sel dopant ; cet effet étant plus important pour le verre le plus modifié ( $x=0,75$ ) que pour celui le moins modifié ( $x=0,55$ ).

Le second terme dans le modèle d'Anderson et Stuart est l'énergie de déformation de réseau  $E_s$ , requise pour élargir la fenêtre de diffusion par lequel l'ion  $Li^+$  doit passer, pour atteindre une autre position au voisinage d'un oxygène non pontant. Cette dernière est plus difficile à quantifier ; cependant D.K. Mc Elfresh a modifié le terme  $E_s$  originellement proposé par O.L. Anderson et D.A. Stuart, ce qui a conduit à l'équation suivante [16] :

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

où  $r_D$  est le rayon initial de la fenêtre de diffusion,  $G$  le module de cisaillement et  $\lambda$  la distance de saut.

Comme la partie coulombienne de l'énergie d'activation décroît lorsque  $y$  augmente, le minimum de l'énergie d'activation observé (fig. III.4.4.a.) ne pourrait résulter que d'une augmentation simultanée de l'énergie de déformation avec  $y$ . Il est donc nécessaire de considérer quels paramètres pourraient varier en ce sens. Nous avons vu au paragraphe III.3.2., sur la base des mesures de densité des séries de verres ternaires ( $x=0,67$  et  $0,71$ ) que la distance de saut  $\lambda$ , ne varie pas significativement. On peut par ailleurs considérer que le module de cisaillement  $G$  varie comme le rapport  $p\rho/M$  (où  $p$  est le nombre d'atomes présents par mole de verre,  $M$  est sa masse molaire et  $\rho$  sa densité) [17]. L'évolution de ce rapport est représenté pour les deux séries de verres ternaires dans les tableaux III.4.2.a et b.

$y$	0,0	0,143	0,25	0,40
$p\rho/M$	9,67	9,03	8,52	7,76

Tableau III.4.2.a. : Variation du rapport  $p\rho/M$  dans les verres de composition  $(1-y)[0,33B_2S_3 \ 0,67Li_2S] \ yLiI$ .

y	0,0	0,05	0,125	0,222
pp/M	9,54	9,13	8,72	8,46

Tableau III.4.2.b. : Variation du rapport pp/M dans les verres de composition  $(1-y)[0,29B_2S_3 \ 0,71Li_2S] \ yLiI$ .

Ainsi, G diminuerait lorsque y augmente, ce qui ne va pas dans le sens d'une augmentation de Es. Seule une évolution importante du diamètre de la fenêtre de diffusion pourrait donc entraîner une augmentation de Es. Cependant, une évaluation de ce paramètre est particulièrement délicate dans le contexte du modèle d'Anderson et Stuart. En effet, ces derniers ont considéré (dans leur modèle) que la fenêtre de diffusion était formée par des atomes d'oxygène pontants ; ceci a clairement été illustré par S.W. Martin et C.A. Angell [18]. Or, dans le cas présent, les verres binaires sont fortement modifiés ( $0,5 < x \leq 0,75$ ) de telle sorte que la proportion de soufre pontants est relativement faible. Comme nous pouvons le voir sur la figure III.4.5., elle décroît de 67,5 à 0%, ce qui veut dire que les fenêtres de diffusion sont formées principalement par des atomes de soufre non pontants ( ou des ions  $I^-$  dans le cas des verres ternaires). En fait, considérant la forte ionicité de ces verres, un modèle semblable à ceux existant pour les solides ioniques cristallins, pour lequel les fenêtres de diffusion seraient formées par des ions et non des atomes neutres devrait être plus convenable pour l'évaluation de l'énergie d'activation. La description d'un tel modèle fait l'objet de la cinquième partie de ce chapitre.

Nous venons donc de voir que l'existence du minimum de l'énergie d'activation en fonction du taux de Lil ne peut être expliquée par les modèles existants. Cependant, une explication différente basée sur des observations expérimentales peut être la suivante :

La limite du domaine vitreux, lors de l'addition de Lil dans chaque verre binaire, est la teneur maximale de sel "dopant" pour laquelle on n'observe pas de pic de diffraction aux rayons X. Lorsque l'on va au-delà de cette limite, les pics de diffraction de Lil apparaissent sur le spectre du matériau, ce qui indique que le verre est saturé par Lil et que celui-ci commence à cristalliser. Cependant, avant

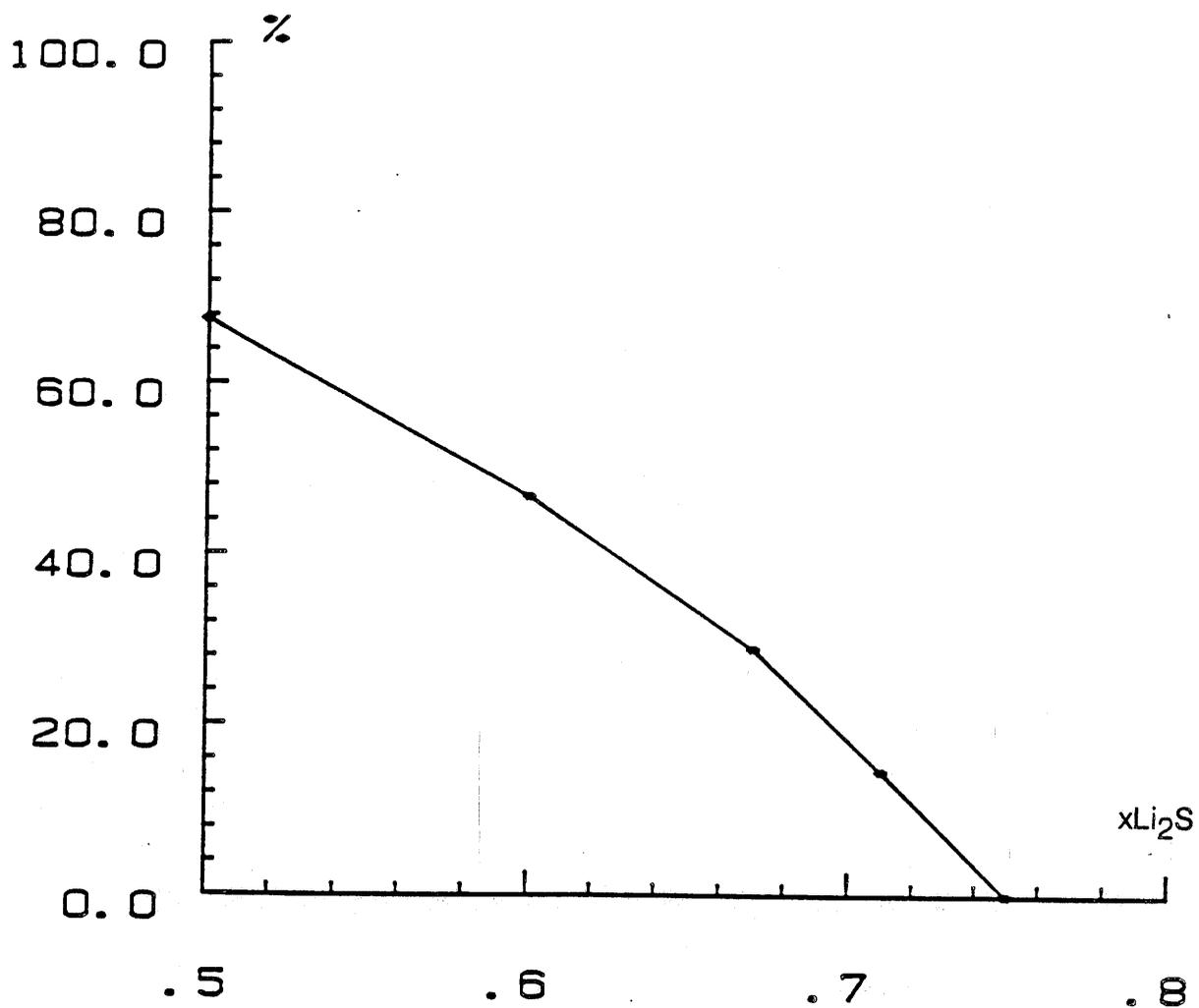


Fig. III.4.5. Variation du pourcentage d'atomes de soufre pontants (par rapport au nombre total d'atomes de soufre) en fonction du taux  $x$  de  $\text{Li}_2\text{S}$  dans les verres binaires de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$ .

d'atteindre cette limite, des petits agrégats de Lil peuvent se former sans toutefois être détectés par diffraction des rayons X. Ceci devrait donc conduire à l'existence de deux régimes différents en fonction de la teneur en Lil pour les verres ternaires.

- Pour les faibles concentrations en Lil, ce dernier est parfaitement "dissout" dans le verre, ainsi les ions  $I^-$  prennent place entre les entités structurales préexistantes dans le verre binaire. Comme nous l'avons vu dans la partie II.2., Lil ne modifie pas la nature des entités structurales, mais un effet a cependant été observé sur les spectres Raman dû à des interactions répulsives exercées par les ions  $I^-$  sur les atomes de soufre non pontants [5]. Dans ce domaine de composition, l'énergie d'activation décroît avec l'addition de Lil, principalement en raison d'une diminution des interactions coulombiennes  $E_c$  ; elle semble plus prononcée pour les verres les plus modifiés ( $x=0,71$  et  $0,75$ ) où les variations de  $T_g$  sont les moins importantes et qui ne comportent pas de  $B_{IV}$  (Cf § II.4.). Dans le même temps, on n'observe pas de variation significative du facteur préexponentiel, ce qui est en accord avec l'absence de variation de la distance  $Li^+ - Li^+$  (tableaux III.3.2.a et b).

- Pour les concentrations élevées de Lil, nous considérons que des agrégats de Lil sont présents dans le verre, avec un diamètre inférieur à  $100\text{\AA}$  donc non détectables par diffraction de rayons X. Cependant, leur présence n'a pas pu être démontrée expérimentalement. Dans ce domaine de composition,  $E_a$  et  $\sigma_0$  augmentent considérablement (fig. III.4.4.a et b), nous pouvons penser que ces agrégats sont des domaines moins bons conducteurs avec une énergie d'activation élevée (cela pourrait être du Lil cubique qui est un mauvais conducteur).

Dans le cas des verres à l'argent, certains auteurs ont considéré également que l'ajout de AgI se traduit par l'apparition de cluster avant la cristallisation [2]. Cependant, dans ce cas, il s'agit de la forme  $\alpha$ , fortement conductrice, ce qui entraîne un effet bénéfique pour la conductivité.

L'augmentation simultanée du facteur préexponentiel est moins simple à interpréter ; elle pourrait provenir de la conduction dans les agrégats de Lil eux-mêmes. Un comportement semblable a par ailleurs été observé sur les données obtenues sur les verres mixtes préparés à partir d'un mélange de  $B_2S_3-Li_2S$  et de silice, où  $E_a$  et  $\sigma_0$  augmentent avec l'addition de  $SiO_2$  (conduisant dans ce cas à une diminution de la conductivité à température ambiante) [19]. Une telle

augmentation de  $\sigma_0$  pourrait donc aussi être due à la présence d'un mécanisme de conduction différent (avec par exemple une fréquence de vibration élevée) intervenant à l'interface.

III.5.

MODELE DE CONDUCTION

DANS LES VERRES DU SYSTEME

$B_2S_3$ - $Li_2S$ - $LiI$

LES PLUS MODIFIES

Lorsque l'on se place dans le contexte du modèle d'Anderson et Stuart, proposé pour des matériaux amorphes [10], on s'aperçoit que :

=> L'ion mobile se déplace d'un site à un autre à travers une fenêtre de diffusion formée par des atomes d'oxygène pontants.

=> Lorsque l'on considère les expressions données par ces auteurs pour le calcul de l'énergie d'activation, si la distance intersite est inférieure à  $5\text{\AA}$ , la position la plus stable pour l'ion, du point de vue coulombique, se trouve paradoxalement au centre de la fenêtre de diffusion. En effet, la variation de l'énergie coulombienne, notée  $E_b$  par Anderson et Stuart, est donnée par la relation suivante :

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

où  $Z$  et  $Z_0$  sont les valences des ions considérés,  
 $e$  est la charge de l'électron,  
 $r$  est le rayon de l'ion mobile,  
 $r_0$  est le rayon de l'oxygène,  
 $\lambda$  est la distance de saut.

Cette relation peut être réécrite sous la forme suivante :

$$\Delta E_b = -\beta.E_b \quad (2)$$

avec 
$$E_b = \frac{ZZ_0e^2}{r+r_0}$$

et 
$$\beta = \frac{\lambda - 2(r+r_0)}{\lambda}$$

Or, si l'on considère que  $r=1\text{\AA}$ ,  $r_0=1,4\text{\AA}$  et  $\lambda < 5\text{\AA}$ , on s'aperçoit que  $\beta$  et  $\Delta E_b$

deviennent négatifs, c'est à dire que le centre de la fenêtre de diffusion devient la position la plus stable pour l'ion.

Dans le cas des verres les plus modifiés du système  $B_2S_3-Li_2S$ , nous avons vu d'une part qu'il y a peu ou pas d'atomes de soufre pontants (cf fig. III.4.5.) et d'autre part, d'après les mesures de densité, que la distance moyenne entre les ions lithium  $d_{Li-Li}$  est inférieure à  $4\text{\AA}$ . Dans ce cas précis, le modèle d'Anderson et Stuart n'est donc pas valable ; en fait la situation est plutôt "analogue" à celle des cristaux ioniques. Les calculs d'énergies dans les cristaux ioniques sont bien connus [20], par contre, pour les solides amorphes la méconnaissance de leur structure rend ceux-ci plus délicats. Cependant, l'étude par diffusion de neutrons nous ayant donné des éléments de la structure locale pour le verre de composition  $0,25B_2S_3\ 0,75Li_2S$ , nous avons pu développer les calculs pour ce matériau.

### III.5.1. MODELE.

Dans les cristaux ioniques, les anions forment des polyèdres autour des cations et généralement ces derniers migrent vers les lacunes à travers une face de ces polyèdres [21]. Par ailleurs, ces lacunes portent une charge virtuelle, de signe opposé à celle du cation, responsable d'une polarisation du réseau. Ainsi, lorsque l'on calcule toutes les énergies, on s'aperçoit que cette énergie de polarisation, dont l'ordre de grandeur est similaire à celui des interactions coulombiennes, entraîne un maximum d'énergie lorsque le porteur se trouve au centre de la face. Ces calculs d'énergies dans les cristaux ioniques ont donc servi de base pour la détermination de l'énergie d'activation du mouvement des ions lithium dans le verre de composition  $0,25B_2S_3\ 0,75Li_2S$  [22]. L'étude par diffusion de neutrons ayant permis de mettre en évidence la présence d'octaèdres  $[Li(S^-)_6]$  dans ce dernier, nous avons envisagé que deux de ces polyèdres partagent une face et qu'un ion lithium, initialement présent dans l'un des octaèdres, migre dans le second (vacant) à travers la fenêtre de diffusion formée par les trois ions  $S^-$  de la face partagée. Pour le calcul de l'énergie d'activation du mouvement de cet ion lithium, nous avons ainsi considéré deux domaines, l'un constitué par le dioctaèdre (I) et le second par le reste du matériau amorphe formant alors un continuum (II). Le domaine I (dioctaèdre) est considéré dans son état fondamental ( $E_G^T$ ) lorsque l'ion lithium est dans l'un des deux octaèdres, il est considéré dans son état excité ( $E_S^T$ ) lorsque l'ion lithium est au centre de la face partagée. A partir de ces deux configurations (fig. III.5.1. et 2.) et de la détermination des distances entre anions,

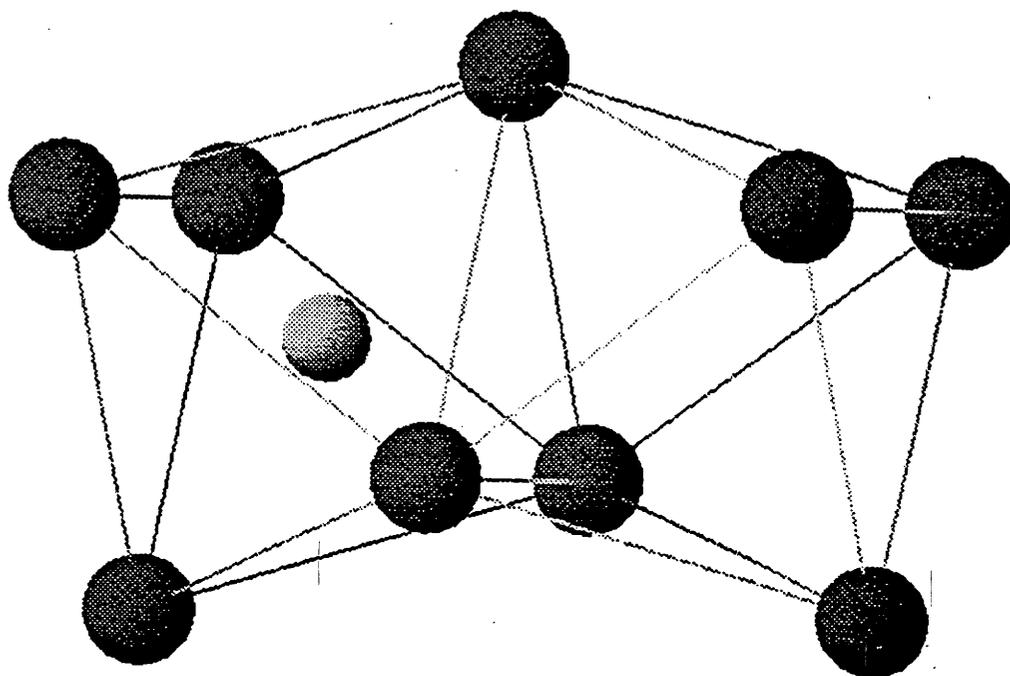


Fig. III.5.1. Représentation de la configuration de l'état fondamental (pour plus de clarté de la figure les sphères représentées n'ont pas des rayons proportionnels aux rayons ioniques).

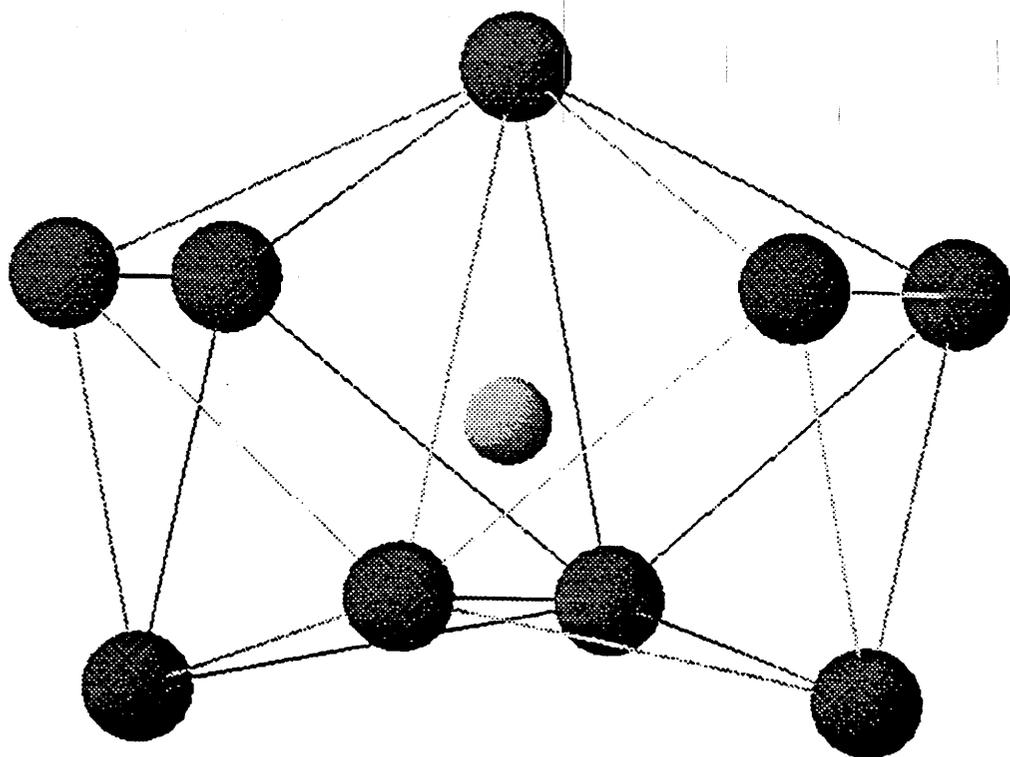


Fig. III.5.2. Représentation de la configuration de l'état excité (pour plus de clarté de la figure les sphères représentées n'ont pas des rayons proportionnels aux rayons ioniques).

cation et lacune(s) nous avons pu évaluer les différentes énergies. Pour l'état fondamental, ces énergies sont de trois types :

- i) Energie coulombienne  $E_G^C$  liée aux interactions attractives et répulsives entre les ions.
- ii) Energie de polarisation  $E_G^P$  liée à la charge virtuelle de la lacune.
- iii) Energie de répulsion  $E_G^R$  liée aux recouvrements des nuages électroniques des différents ions.

L'énergie totale pour l'état fondamental  $E_G^T$  sera donc donnée par la relation suivante :

$$E_G^T = E_G^C + E_G^P + E_G^R \quad (3)$$

Pour l'état excité, les énergies seront calculées de manière analogue ; cependant, comme le lithium se trouve au centre de la fenêtre de diffusion formée par les trois ions de la face partagée, celle-ci se dilate entraînant ainsi une compression du domaine II. Ceci se traduit, pour l'état excité, par une énergie supplémentaire de contrainte  $E_S^S$  que nous avons quantifiée au moyen d'une relation donnée par D.K. Mc Elfresh [16].

L'énergie totale pour l'état excité  $E_S^T$  sera donc donnée par la relation suivante :

$$E_S^T = E_S^C + E_S^P + E_S^R + E_S^S \quad (4)$$

En ce qui concerne les interactions entre les ions du domaine I et ceux du domaine II, leur différence entre les états fondamental et excité a été traduite par l'énergie de contrainte  $E_S^S$ .

Enfin, les interactions entre les ions du domaine II eux mêmes ont été considérées comme non affectées par le déplacement de l'ion  $Li^+$ .

A partir des relations (3) et (4) nous pouvons donc calculer la variation de l'énergie  $\Delta E$  liée à la migration du cation au centre de la fenêtre de diffusion.

$$\Delta E = E_S^T - E_G^T \quad (5)$$

Cette énergie, comme nous le verrons lors des calculs est fonction de  $\delta r$  (l'élargissement de la fenêtre de diffusion lors du passage du cation) et devra être minimisée de manière à déterminer l'énergie d'activation du mouvement du porteur de charge.

Lorsque l'on considère un octaèdre  $\text{LiS}_6$ , chaque ion  $\text{S}^-$  doit être affecté d'une charge formelle  $-1/6$ . Ceci entraîne une charge globale de  $-1/2$  pour le dioctaèdre  $[\text{Li}^+(\text{S}^{-1/6})_9]$ , en raison de l'existence de la lacune. Toutefois, cette charge est présente dans les deux états (fondamental et excité) et influe donc peu sur le résultat final.

Nous allons dans ce qui suit donner les détails des calculs des différentes énergies.

### III.5.2. CALCUL DES ENERGIES.

Les composantes de ces énergies proviennent, comme nous l'avons vu précédemment, des interactions de type coulombien, polarisation, répulsif et de contrainte ; cependant, avant de développer précisément le calcul de ces différentes énergies nous allons décrire les deux configurations.

Nous avons vu au paragraphe II.4. que la distance  $d_{\text{S}^--\text{S}^-}$  dans les octaèdres peut être comprise entre  $2,82\text{\AA}$  et  $3,18\text{\AA}$ . Ceci implique que la distance  $r$  entre les ions  $\text{S}^-$  et  $\text{Li}^+$ , que nous allons considérer pour les calculs d'énergies, sera comprise entre  $2,00\text{\AA}$  et  $2,25\text{\AA}$ . Cette distance  $r$  nous permet de définir les distances inter-ions dans les deux configurations, comme nous pouvons le voir sur les figures III.5.3. et 4..

#### III.5.2.1. Energies coulombiennes.

Les interactions coulombiennes varient comme  $1/r$  et sont les plus importantes.

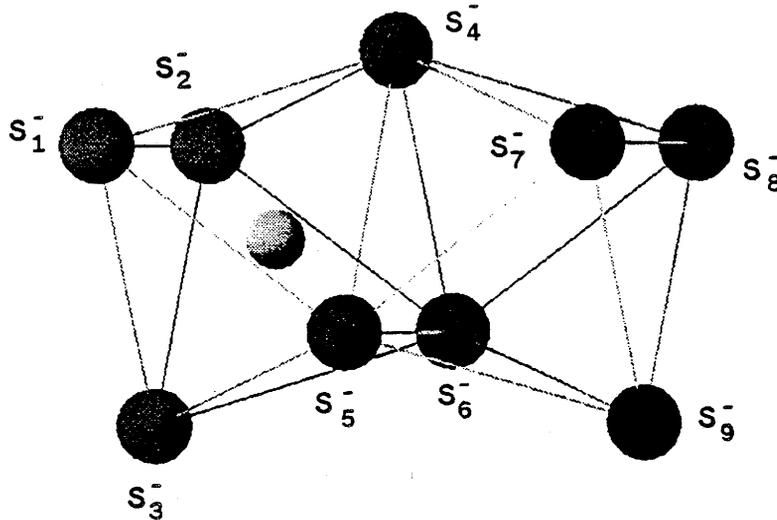


Fig. III.5.3. Représentation de la configuration de l'état fondamental et des distances inter-ions.

Dans cette configuration, si l'on considère que la distance  $Li^+ - S^-$  est égale à  $r$ , les distances inter-ions seront :

► Le lithium et la lacune voient :

6 atomes de soufre à  $r$  (1,2,3,4,5 et 6)  
3 atomes de soufre à  $(\sqrt{11}/\sqrt{3})r$  (7,8 et 9)

► Le lithium et la lacune sont distants de  $(2/\sqrt{3})r$

► Pour les atomes de soufre nous devons différencier ceux qui appartiennent à la fenêtre de diffusion des autres.

Chaque atome de la face partagée (4,5 et 6) voit :  
6 atomes de soufre à  $\sqrt{2}r$   
2 atomes de soufre à  $2r$

Chacun des six autres atomes (1,2,3,7,8 et 9) voit :  
4 atomes de soufre à  $\sqrt{2}r$   
1 atome de soufre à  $2r$   
1 atome de soufre à  $(4/\sqrt{3})r$   
2 atomes de soufre à  $(\sqrt{22}/\sqrt{3})r$

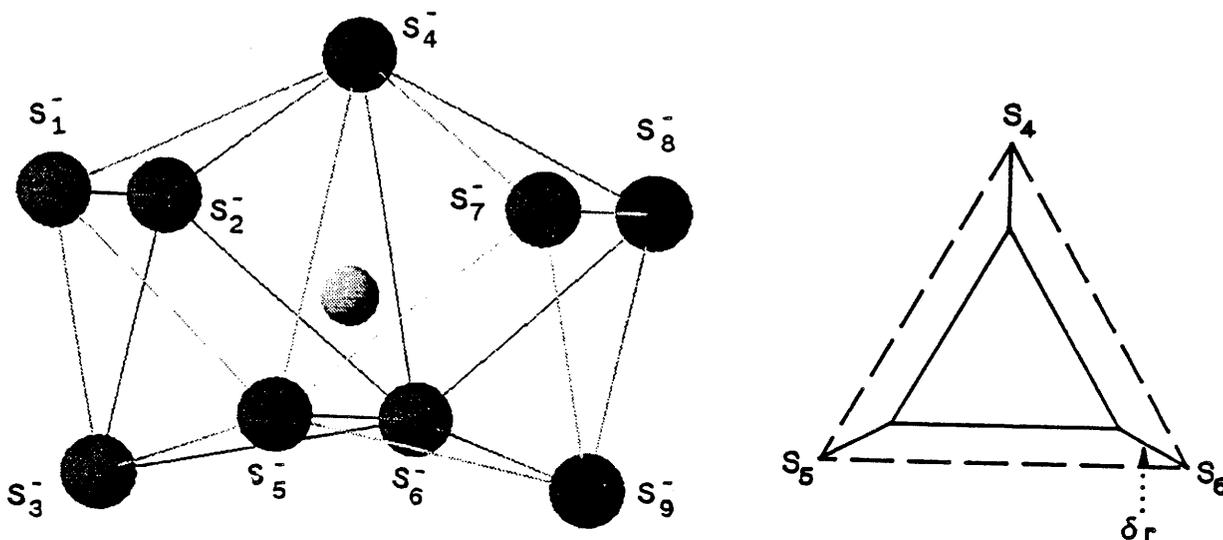


Fig. III.5.4. Représentation de la configuration de l'état excité et des distances inter-ions.

Dans cette configuration, si l'on considère l'élargissement  $\delta r$  de la fenêtre de diffusion, les distances inter-ions seront :

► Le lithium au centre de la fenêtre voit :

6 atomes de soufre à  $\sqrt{2}r$  (1,2,3,7,8 et 9)  
3 atomes de soufre à  $(\sqrt{2}/\sqrt{3} + \delta)r$  (4,5 et 6)

► Les lacunes au centre des deux octaèdres voient :

3 atomes de soufre à  $r$  (1,2 et 3 ou 7,8 et 9)  
3 atomes de soufre à  $[1 + 2(\sqrt{2}/\sqrt{3})\delta + \delta^2]^{1/2}r$  (4,5 et 6)  
3 atomes de soufre à  $(\sqrt{11}/\sqrt{3})r$  (7,8 et 9 ou 1,2 et 3)

► Le lithium et la lacune sont distants de  $(1/\sqrt{3})r$

► Pour les atomes de soufre nous devons différencier ceux qui appartiennent à la fenêtre de diffusion des autres.

Chaque atome de la face partagée (4,5 et 6) voit :  
4 atomes de soufre à  $[2 + (\sqrt{2}/\sqrt{3})\delta + \delta^2]^{1/2}r$   
2 atomes de soufre à  $[4 + 4(\sqrt{2}/\sqrt{3})\delta + \delta^2]^{1/2}r$   
2 atomes de soufre à  $\sqrt{3}(\sqrt{2}/\sqrt{3} + \delta)r$

Chacun des six autres atomes (1,2,3,7,8 et 9) voit :  
2 atomes de soufre à  $\sqrt{2}r$   
1 atome de soufre à  $(4/\sqrt{3})r$   
2 atomes de soufre à  $(\sqrt{22}/\sqrt{3})r$   
2 atomes de soufre à  $[2 + (\sqrt{2}/\sqrt{3})\delta + \delta^2]^{1/2}r$   
1 atome de soufre à  $[4 + 4(\sqrt{2}/\sqrt{3})\delta + \delta^2]^{1/2}r$

i) Etat fondamental.

L'énergie coulombienne pour l'état fondamental  $E_G^C$  est la somme des interactions attractives et répulsives. En effet, le cation au centre de l'octaèdre interagit avec six anions à une distance  $r$  et avec trois anions à une distance  $l_1 r$  ( $l_1 = \sqrt{11}/\sqrt{3}$ ) ; alors que les répulsions entre ces mêmes anions sont déterminées à partir des distances  $l_2 r, l_3 r, l_4 r, l_5 r$  définies ci-dessous.

$$\begin{array}{lll} \text{avec} & l_2 = \sqrt{2} & l_3 = 2 \\ & l_4 = (\sqrt{22}/\sqrt{3}) & l_5 = (4/\sqrt{3}) \end{array}$$

A partir de ces distances entre les différents ions dans le dioctaèdre (fig. III.5.3), et sachant que l'énergie coulombienne a pour expression  $E^C = q_a q_c / r$ , nous obtenons l'expression suivante :

$$E_G^C = (6q_c q_a / r) \{1 + 1/2l_1\} + (q_a^2 / 2r) \{6[4/l_2 + 1/l_3 + 2/l_4 + 1/l_5] + 3[6/l_2 + 2/l_3]\} \quad (6)$$

où  $q_a$  et  $q_c$  sont respectivement les charges des anions et du cation.

ii) Etat excité.

La configuration de l'état excité, comme nous avons pu le voir sur la figure III.5.4., est caractérisée par l'élargissement  $\delta r$  de la face partagée par les deux octaèdres, formée par les ions 4, 5 et 6. Dans ce cas aussi, l'énergie coulombienne  $E_S^C$  est la somme des interactions attractives et répulsives. Le cation au centre de la face interagit avec six anions à une distance  $l_2 r = \sqrt{2}r$  et avec trois anions à une distance  $l_6 r = (\sqrt{2}/\sqrt{3} + \delta)r$  ; alors que les répulsions entre ces mêmes anions sont déterminées à partir des distances  $l_2 r, l_4 r, l_7 r$  et  $l_8 r$  ( $l_2$  et  $l_4$  ont été définies précédemment).

$$\text{où } l_7 = [2 + (\sqrt{2}/\sqrt{3})\delta + \delta^2]^{1/2} \quad \text{et} \quad l_8 = [4 + 4(\sqrt{2}/\sqrt{3})\delta + \delta^2]^{1/2}$$

ainsi l'énergie  $E_S^C$  devient :

$$E_S^C = (q_c q_a / r) \{3/l_6 + 6/l_2\} + (3q_a^2 / r) \{2/l_2 + 2/l_4 + 1/l_5 + 2/l_8 + 4/l_7 + 1/\sqrt{3}l_6\} \quad (7)$$

### III.5.2.2. Energies de polarisation.

Ces calculs sont réalisés à partir des expressions développées initialement par N.F. Mott et M.J. Littleton [23] et révisées par A.B. Lidiard [24]. Nous considérons qu'un dipôle  $\mu$ , induit sur un ion par la charge  $q_D$  d'un défaut, a pour moment :

$$\mu = (1/4\pi).(1-1/\epsilon).(\alpha+\alpha_{\pm}).(q_D/r_{ad}^2) \quad (8)$$

où  $\epsilon$  est la constante diélectrique statique  
et  $\alpha$ , la polarisabilité de déplacement est donnée par la relation suivante :

$$\alpha = |q_D q_i / P| \quad (9)$$

où  $q_D$  et  $q_i$  sont respectivement les charges du défaut et de l'ion et  $P$  est la constante de force donnée par la relation suivante :

$$P = 4B[(1/\rho^2)-(2/(r\rho))] \exp(-r/\rho) \quad (10)$$

où  $B$  et  $\rho$  sont des paramètres de répulsion, liés au recouvrement des nuages électroniques. Ces paramètres seront également utilisés pour évaluer l'énergie de répulsion  $E^R$  (§ III.5.2.3.).

$\Rightarrow \alpha_+$  et  $\alpha_-$  sont les polarisabilités des ions sur lesquels le dipôle est induit.

$\Rightarrow r_{ad}$  est la distance du défaut à l'ion sur lequel le dipôle est induit.

Pour simplifier l'expression de  $\mu$  on peut réécrire :

$$\mu = M_{\pm} q_D / r_{ad}^2 \quad (11)$$

$$\text{avec } M_{\pm} = (1/4\pi).(1-1/\epsilon).(\alpha+\alpha_{\pm})$$

De plus, ce dipôle agit comme un défaut d' sur les autres défauts et en particulier sur le défaut qui l'a induit ; on aura ainsi des interactions de type dipôle - monopole qui se traduiront par une énergie égale à :

$$E = \mu q_d / r_{ad}^2 \quad (12).$$

Par ailleurs, nous avons négligé les interactions entre dipôles car elles sont de faible intensité (interactions de type van der Waals).

i) Etat fondamental.

Pour la configuration de l'état fondamental, le seul défaut est la lacune de charge virtuelle  $q_v$ , l'expression de l'énergie de polarisation sera donc la suivante :

$$E_G^P = -q_v^2 \sum_{i=1}^n (1/4\pi)(1-1/\epsilon)(\alpha + \alpha_{\pm})(1/r_{iv}^4) \quad (13)$$

où  $n$  est le nombre d'ions dans le dioctaèdre ( $n=10$ ),  
 $r_{iv}$  est la distance entre la lacune et l'ion  
 $\epsilon$  est la constante diélectrique statique  
 $\alpha_+$  et  $\alpha_-$  sont les polarisabilités des ions  $Li^+$  et  $S^-$ .

ii) Etat excité.

L'énergie de polarisation pour la configuration de l'état excité est complexe car chaque défaut (deux lacunes et le lithium en position interstitielle) induit un dipôle sur chaque anion du dioctaèdre ; ainsi, pour chaque anion, on aura un dipôle résultant  $\mu_r$  égal à la somme vectorielle des différents dipôles induits. De plus, les dipôles résultants interagissent à leur tour avec chaque défaut avec une énergie  $-\mu_r \cdot v / r_{di}^2$  où  $\mu_r$  est le dipôle résultant et  $r_{di}$  la distance entre ce dernier et le défaut. Du fait de la symétrie du dioctaèdre, les deux lacunes induisent des dipôles de forces identiques. Ces dernières agiront sur trois anions se trouvant à des distances  $r$ , trois autres à des distances  $l_9$  ( $l_9 = [1 + 2(\sqrt{2}/\sqrt{3})\delta + \delta^2]^{1/2}$ ) et les trois dernières à des distances  $l_1 r$ .

Le cation en position interstitielle considéré comme un défaut, induit également des dipôles sur trois anions se trouvant à des distances  $l_6 r$  et sur six

anions se trouvant à des distances  $l_2r$ . Afin de calculer ces différentes interactions, nous avons tout d'abord déterminé les divers angles  $\alpha_i$  entre les directions des dipôles et l'axe passant par les centres des octaèdres (fig. III.5.5.).

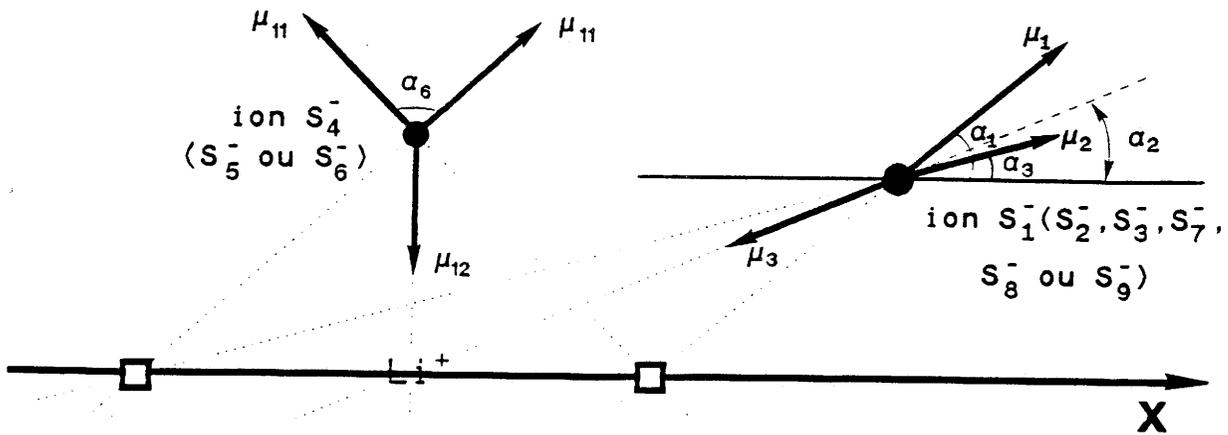


Fig. III.5.5. Représentation des angles entre les différents dipôles induits par les défauts et l'axe Ox passant par le centre des octaèdres et de la face partagée.

Nous allons tout d'abord calculer les interactions sur les ions autres que ceux formant la face partagée.

$$\alpha_1 = \text{Arctg}((\sqrt{2}/\sqrt{3})/(1/\sqrt{3}))$$

$$\alpha_2 = \text{Arctg}((\sqrt{2}/\sqrt{3})/(2/\sqrt{3}))$$

$$\alpha_3 = \text{Arctg}((\sqrt{2}/\sqrt{3})/(3/\sqrt{3}))$$

Les dipôles  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  et  $\mu_3$  respectivement induits par les deux lacunes  $V_1$  et  $V_2$  et par le cation seront :

$$\begin{aligned} \mu_1 &= -M_- q_v 1/r^2 \\ \mu_2 &= -M_- q_v 1/(l_1 r)^2 \\ \mu_3 &= -M_+ q_c 1/(l_2 r)^2 \end{aligned}$$

Nous allons donc calculer le dipôle résultant induit par ces trois défauts.

$$\mu_4 = -[\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2\cos(\alpha_1 - \alpha_3)]^{1/2}$$

$\mu_4$  est donc la somme des moments dipolaires induits par les deux lacunes sur les ions  $S^-$ .

$$\begin{aligned}\mu_5 &= \mu_4\cos\alpha_1 + \mu_2\cos\alpha_3 \\ \alpha_4 &= \text{Arcos}(\mu_5/\mu_4)\end{aligned}$$

$\mu_5$  est la projection de  $\mu_4$  sur l'axe perpendiculaire à la face partagée et  $\alpha_4$  est l'angle entre  $\mu_4$  et  $\mu_5$ .

Le dipôle résultant  $\mu_6$  sera donc :

$$\mu_6 = -[\mu_4^2 + \mu_3^2 + 2\mu_4\mu_3\cos(\alpha_4 - \alpha_2)]^{1/2}$$

Comme ce dipôle résultant interagit à son tour avec les différents défauts (interaction dipôle - monopole), il est nécessaire de calculer l'angle  $\alpha_5$  que fait ce dipôle  $\mu_6$  avec l'axe  $Ox$ .

$\mu_7$  est la projection de  $\mu_6$  sur cet axe ; de ce fait,  $\alpha_5$  l'angle entre  $\mu_6$  et  $\mu_7$  est égal à :

$$\begin{aligned}\mu_7 &= \mu_6\cos\alpha_4 + \mu_3\cos\alpha_2 \\ \alpha_5 &= \text{Arcos}(\mu_7/\mu_6)\end{aligned}$$

L'énergie résultante pour les six ions  $S^-$  sera donnée par la relation :

$$E_S^{P1} = 6(\mu_8 + \mu_9 + \mu_{10}) \quad (14)$$

où

$$\begin{aligned}\mu_8 &= -(q_V/r^2)\mu_6\cos(\alpha_5 - \alpha_1) \\ \mu_9 &= -(q_V/(l_1r)^2)\mu_6\cos(\alpha_3 - \alpha_5) \\ \mu_{10} &= -(q_V/(l_2r)^2)\mu_6\cos(\alpha_5 - \alpha_2)\end{aligned}$$

Nous allons maintenant déterminer les interactions sur les trois ions formant la fenêtre de diffusion.

Les dipôles induits par les trois défauts seront les suivants :

Du fait de la symétrie de la disposition des ions, chaque lacune induira un dipôle  $\mu_{11} = -M_{qV} \cdot 1 / (l_{9r})^2$  alors que le cation induira un dipôle  $\mu_{12} = -M_{qC} \cdot 1 / (l_{6r})^2$

Le dipôle résultant  $\mu_{13}$  lié aux interactions des lacunes avec les ions  $S^-$  sera donné par la relation suivante :

$$\mu_{13} = -[\mu_{11}^2 + \mu_{12}^2 + 2\mu_{11}\mu_{12}\text{Cos}\alpha_6]^{1/2}$$

où  $\alpha_6$  est l'angle entre les deux dipôles induits par les deux lacunes :

$$\alpha_6 = \text{Arctg}(1/\sqrt{3}l_6)$$

Le dipôle résultant sera donc :

$$\mu_{14} = -[\mu_{13}^2 + \mu_{12}^2 + 2\mu_{13}\mu_{12}]^{1/2}$$

L'énergie de polarisation résultante pour les trois ions  $S^-$  de la face sera donnée par la relation :

$$E_S^{P2} = 3(2\mu_{15} + \mu_{16}) \quad (15)$$

où

$$\mu_{15} = -(q_V / (l_{9r})^2) \mu_{14} \text{Cos}(\alpha_6/2) \quad \text{et} \quad \mu_{16} = -(q_V / (l_{6r})^2) \mu_{14}$$

L'énergie de polarisation  $E_S^P$  pour la configuration de l'état excité sera donc :

$$E_S^P = E_S^{P1} + E_S^{P2} \quad (16)$$

### III.5.2.3. Energies de répulsion.

Ces énergies, dues aux interactions liées aux recouvrement des nuages

électroniques des différents ions, peuvent être représentées par  $E^R = B \exp(-r/\rho)$  où  $B$  et  $\rho$  sont des paramètres (déjà mentionnés au paragraphe III.5.2.2.) estimables à partir de mesures de propriétés élastiques [25]. De plus, nous avons considéré que ces paramètres sont les mêmes pour les interactions entre seconds voisins, ces dernières étant en tout état de cause relativement faibles comparées à celles entre premiers voisins.

i) Etat fondamental.

A partir de l'expression précédente et des distances inter-ions (fig. III.5.3.), l'énergie de répulsion pour l'état fondamental sera donnée par la relation suivante :

$$E_G^R = 6B \exp(-r/\rho) + 21B \exp(-\sqrt{2}r/\rho) \quad (17)$$

ii) Etat excité.

Cette énergie pour l'état excité aura pour expression :

$$E_S^R = 3B \exp(-\frac{1}{6}r/\rho) + 6B \exp(-\frac{1}{2}r/\rho) + \frac{1}{2}(6B \exp(-\sqrt{3}\frac{1}{6}r/\rho) + 24B \exp(-\frac{1}{7}r/\rho) + 12B \exp(-\frac{1}{2}r/\rho)) \quad (18)$$

III.5.2.4. Energie de contrainte.

Cette énergie n'est prise en compte que pour l'état excité car il y a déplacement des ions 4, 5 et 6 de la face partagée lors du passage du cation. L'évaluation de cette énergie est réalisée à partir des expressions données par D.K. Mc Elfresh et al. [16]. Lorsque l'on se réfère à la figure III.5.4., le rayon de cette région du dioctaèdre augmente de  $((\sqrt{2}/\sqrt{3})r + r_a)$  à  $((\sqrt{2}/\sqrt{3}) + \delta)r + r_a$  où  $r_a$  est le rayon de l'anion. Ainsi l'expression de cette énergie est :

$$E_S^S = \pi G(r/\sqrt{3}) [ \{ ((\sqrt{2}/\sqrt{3}) + \delta)r + r_a \} - \{ ((\sqrt{2}/\sqrt{3})r + r_a) \} ]^2$$

et devient :

$$E_S^S = (\pi G/\sqrt{3})\delta^2 r^3 \quad (19)$$

où G est le module de cisaillement.

Les relations (6), (13) et (17) établies nous permettent donc de calculer l'énergie  $E_G^T$  de l'état fondamental alors que les relations (7), (16), (18) et (19) permettent de déterminer l'énergie  $E_S^T$  de l'état excité.

### III.5.3. EVALUATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION.

Nous avons donc établi toutes les expressions permettant d'évaluer l'énergie  $\Delta E$ , celle-ci, qui est une fonction de  $\delta$  (un exemple type est donné à la figure III.5.6.) peut alors être minimisée afin de déterminer pour le matériau considéré l'énergie d'activation du mouvement du porteur de charge. De plus, afin de calculer cette énergie  $E_a$  nous avons dû estimer les paramètres  $B, \rho, \alpha, \epsilon$  et  $G$  car, les mesures des propriétés élastiques de ces matériaux n'ayant pas été effectuées, leur valeur n'est pas connue.

#### III.5.3.1. Evaluation des différents paramètres.

##### i) Evaluation de B et $\rho$ .

$B$  et  $\rho$  sont des paramètres de répulsion, comme nous l'avons mentionné précédemment, et, plus leur valeur est élevée, plus l'énergie de répulsion l'est également. Les mesures des propriétés élastiques n'ayant pas été effectuées pour les verres du système  $B_2S_3-Li_2S$ , nous n'avons pas pu fixer leur valeur. Cependant, nous avons pu les évaluer à partir de la procédure décrite ci-dessous.

En règle générale, la partie coulombienne de l'énergie de réseau d'un matériau est donnée par l'expression suivante :

$$E^C = \alpha_M(e^2/r)$$

où  $\alpha_M$  est la constante de Madelung.

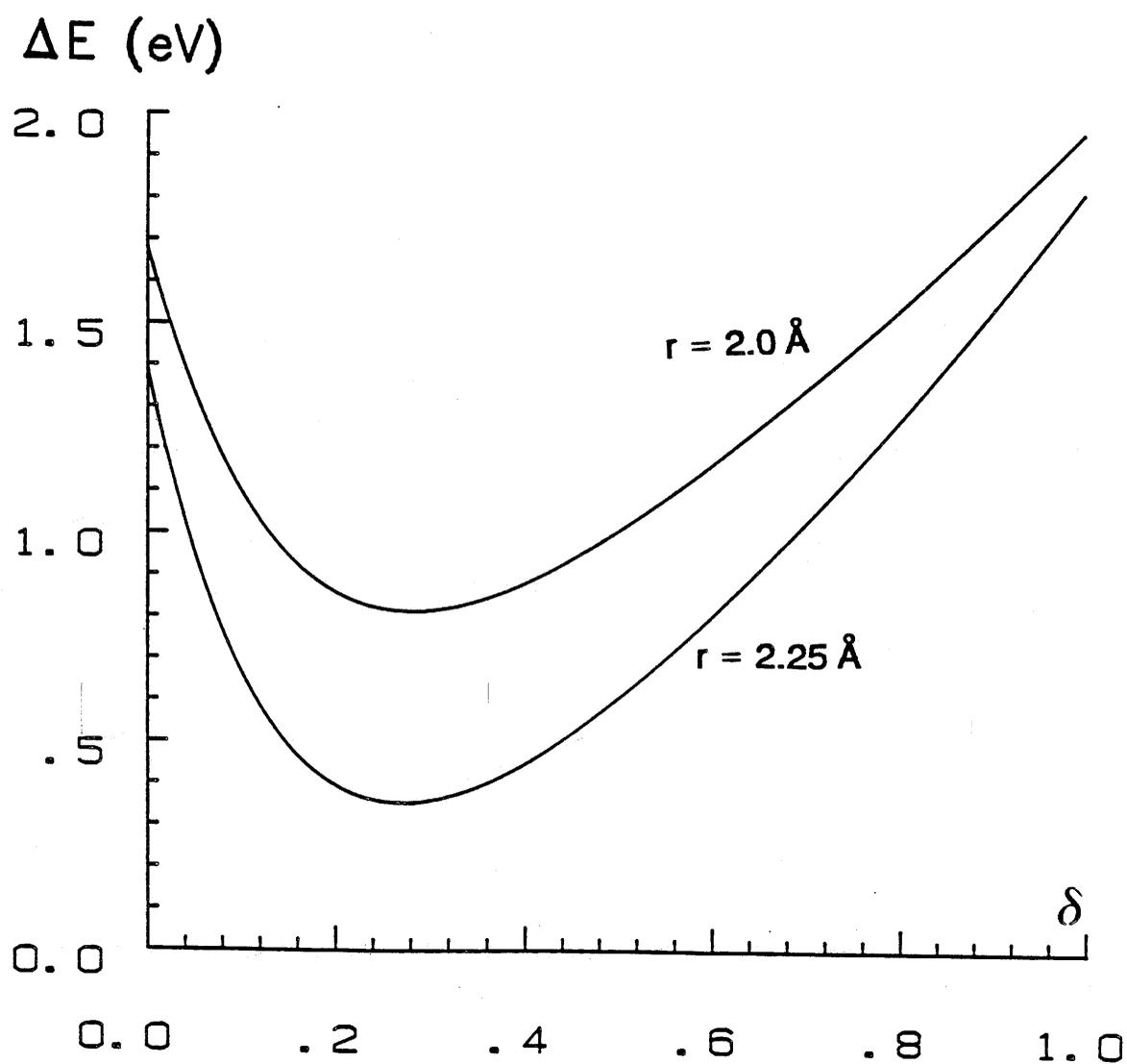


Fig. III.5.6. Variation de l'énergie totale  $\Delta E$  (différence entre les énergies des états excité et fondamental) en fonction de  $\delta$ , pour  $E_G^R/E_G^C=0,34$  et  $\rho=0,34 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ .

De plus, dans les sels mono-monovalents, le rapport  $E^R/E^C$  (entre les énergies de répulsion et coulombienne) est de l'ordre de 0,2.

Par ailleurs, dans notre cas lorsque l'on considère l'octaèdre isolé, la constante de Madelung "effective"  $\alpha_{\text{eff}}$  (telle que  $E_G^C = \alpha_{\text{eff}}(e^2/r)$ ) est égale à 1 car les interactions à longue distance n'ont pas été prises en compte, alors que pour les empilements compacts elle est de l'ordre de 1,7. De plus, comme les interactions de répulsions  $E^R$  au delà des premiers voisins deviennent faibles, on peut considérer que ces interactions sont du même ordre de grandeur, pour l'octaèdre isolé ( $E_G^R$ ) que pour l'empilement compact dans sa totalité ( $E^R$ ). De ce fait, le rapport  $E_G^R/E_G^C$  devient :

$$\frac{E_G^R}{E_G^C} = \frac{E^R}{E^C \times (\alpha_{\text{eff}}/\alpha_M)} = \frac{1,7}{1,0} \times 0,2 = 0,34$$

Ceci nous permet alors d'évaluer  $E_G^R$  mais cependant  $B$  et  $\rho$  ne peuvent pas l'être séparément. Ainsi, nous avons calculé les différentes énergies en fonction de  $r$ , pour trois valeurs raisonnables de  $\rho$  (0,30, 0,32 et  $0,34 \times 10^{-8}$  cm) et déterminé les valeurs de  $B$  correspondantes telles que le rapport  $E_G^R/E_G^C$  soit constant en fonction de  $r$  et égal à 0,34 afin d'évaluer l'effet de ces deux paramètres sur  $\Delta E$ . Par ailleurs, les valeurs de  $B$  et  $\rho$  ainsi déterminées nous permettent de calculer la constante de force  $P$  (cf équation (10)). De faibles valeurs de  $\rho$  entraînent des énergies de polarisation élevées pour des énergies de répulsions constantes ; de plus,  $P$  passe par un minimum en fonction de  $\rho$  et ne peut pas prendre des valeurs trop importantes ce qui limite les valeurs de  $\rho$  acceptables. Nous avons donc déterminé la variation de  $P$  en fonction de  $r$  afin de comparer les valeurs ainsi obtenues à celles évaluées à partir des techniques de spectroscopie ; ceci sera développé ultérieurement.

## ii) Estimation des polarisabilités $\alpha_+$ de l'ion $\text{Li}^+$ et $\alpha_-$ des ions $\text{S}^-$ .

La polarisabilité des ions  $\text{Li}^+$ ,  $\alpha_+$ , est très faible et sa valeur est reportée dans la littérature [6].

$$\alpha_+ = 0,07 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

En revanche, celle des ions  $S^-$ ,  $\alpha_-$ , n'est pas connue. Cependant, elle devrait être inférieure à celle des ions  $S^{2-}$  et légèrement supérieure à celle des atomes de soufre. En effet, le nuage électronique autour des ions  $S^-$  est difficilement déformable lorsque ceux-ci appartiennent aux triangles  $BS_3^{3-}$  (S est engagé dans une liaison B-S covalente d'un côté et Li-S ionique de l'autre). Ainsi, nous avons fixé sa valeur environ égale à celle des atomes de soufre :

$$\alpha_- = 8,5 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

### iii) Evaluation de $\epsilon$ et G.

Nous avons fixé une valeur de 7,0 pour la constante diélectrique  $\epsilon$ , celle-ci est arbitraire mais semble convenable pour ce type de matériau. De plus, comme elle intervient dans le terme  $(1 - 1/\epsilon)$  dans l'équation (8), une erreur sur cette valeur n'aura que peu d'influence sur le calcul de l'énergie de polarisation.

Nous avons pris une valeur de  $1 \times 10^{11}$  dynes/cm<sup>2</sup> pour le module de cisaillement, c'est celle que l'on trouve généralement dans la littérature pour ce type de matériaux.

#### III.5.3.2. Calcul de $E_a$ par minimisation de $\Delta E$ en fonction de $\delta$ .

Sur la figure III.5.6. est donnée la variation de l'énergie  $\Delta E$  en fonction de  $\delta$  pour deux valeurs de  $r$  (a :  $r = 2,0 \text{ \AA}$  ; b :  $r = 2,25 \text{ \AA}$ ) avec des paramètres  $\rho$ ,  $\alpha$ ,  $\epsilon$  et G identiques et pour un rapport  $E_G^R/E_G^C$  égal à 0,34. Pour chaque calcul, l'énergie minimale  $E_a$ , ainsi que  $\delta$  correspondant, sont déterminés ; ceci nous permet de tracer les variations de  $E_a$ ,  $\delta$  et P en fonction de  $r$  pour trois valeurs de  $\rho$  ( $0,30$ ,  $0,32$  et  $0,34 \times 10^{-8}$  cm) avec un rapport  $E_G^R/E_G^C$  égal à 0,34 (fig. III.5.7.a, b et c). Sur les tableaux III.5.1., 2. et 3. sont données les différentes contributions à l'énergie d'activation  $E_a$  pour des valeurs de  $r$  respectivement égales à 2,0, 2,25  $\text{\AA}$  et 2,50  $\text{\AA}$  pour différents couples de valeurs de B et  $\rho$  tels que le rapport  $E^R/E^C$  soit égal à 0,34.

Pour des valeurs de  $r$  supérieures à 2,50  $\text{\AA}$ , on peut observer que l'énergie  $\Delta E$  devient négative, donc l'état excité est plus stable que l'état initial. Ce phénomène est dû en particulier, comme on peut le voir sur les tableaux III.5.1., 2.

et 3. à la valeur de l'énergie de polarisation de l'état initial qui augmente fortement avec  $r$ .

On peut observer sur la figure III.5.7.a que le modèle fournit des valeurs de  $E_a$  proches de la valeur expérimentale de 0,41 eV pour des valeurs de  $r$  situées dans la fourchette 2-2,25Å.

En particulier, la courbe 3 de la figure III.5.7.a a été obtenue pour un rapport  $E_G^R/E_G^C=0,34$  et  $\rho = 0,34 \times 10^{-8}$  cm, ces deux valeurs donnant une constante de force  $P$  de l'ordre de  $7,6 \cdot 10^4$  dynes/cm. Cette valeur pourrait être comparée à celle obtenue à partir d'expériences de spectroscopies, malheureusement les fréquences de vibration  $\text{Li}^+ - \text{S}^-$  ne sont pas connues. Cependant, d'après la littérature, nous savons que les vibrations de  $\text{Li}^+ - \text{O}^-$  ont des valeurs de l'ordre de  $400 \text{ cm}^{-1}$  ; ceci correspond à une constante de force de l'ordre de  $4,6 \times 10^4$  dynes/cm. La constante de force de  $\text{Li}^+ - \text{S}^-$  doit être du même ordre de grandeur. Il y a une légère différence dans les estimations des constantes de force obtenues à partir du modèle et des techniques de spectroscopies, mais leurs valeurs semblent toutefois convenables compte-tenu des hypothèses formulées. Par ailleurs, nous avons représenté sur la figure III.5.7.c les résultats obtenus pour trois valeurs de  $\rho$ , respectivement égales à 0,30, 0,32 et  $0,34 \cdot 10^{-8}$  cm. On peut y noter que la constante de force  $P$  est extrêmement sensible à la valeur de  $\rho$  et que plus celle-ci est faible plus l'on s'éloigne de la valeur de la constante de force estimée à partir des techniques de spectroscopies. Cependant, lorsque l'on prend des valeurs de  $\rho$  plus élevées, la constante de force tend vers la valeur obtenue à partir des techniques de spectroscopies, mais en contre partie, les valeurs de l'énergie d'activation sont plus élevées. Il semblerait donc qu'une valeur de  $\rho$  égale à  $0,34 \times 10^{-8}$  cm soit un bon compromis.

Par ailleurs, en considérant l'élargissement  $\delta r$  de la face partagée, on peut calculer l'augmentation du volume de la fenêtre de diffusion à l'aide de la relation suivante :

$$\Delta V_B = \pi r_S^- [((\sqrt{2}/\sqrt{3} + \delta)r - r_S^-)^2 - (\sqrt{2}r/\sqrt{3} - r_S^-)^2] \quad (25)$$

Ce volume qui correspond approximativement au volume d'activation du modèle est représenté par les courbes d de la figure III.5.7. Les résultats obtenus ( $1,9$ - $2,5 \text{ cm}^3/\text{mole}$ ) pour le cas où le rapport  $E_G^R/E_G^C=0,34$  et  $\rho=0,34 \times 10^{-8}$  cm

(courbe 3 fig. III.5.7.d) sont en relativement bon accord avec les valeurs calculées (1,5-1,8 cm<sup>3</sup>/mole), à partir de données de conductivité sous hautes pressions pour les verres du système B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O-(LiCl)<sub>2</sub> par Ryan et Smedley [26]. Toutefois, les valeurs obtenues par l'intermédiaire de ce modèle sont légèrement supérieures à celles reportées par ces auteurs, ceci étant vraisemblablement dû aux contributions des différentes énergies pour la configuration de l'état excité car nous avons considéré que les ions S<sup>-</sup> 1, 2, 3, 7, 8 et 9 ne participent pas à la relaxation du dioctaèdre et restent fixes dans leurs positions initiales.

Nous devons considérer maintenant l'effet de la "dilution" des verres binaires par l'addition de Lil. Comme les tailles des ions S<sup>-</sup> (1,12Å) et I<sup>-</sup> (2,2Å) sont sensiblement différentes, on peut donc penser que la substitution d'un faible nombre de I<sup>-</sup> à des S<sup>-</sup> dans la sphère de coordination des ions Li<sup>+</sup> entraîne l'existence de dioctaèdres mixtes (constitués par des ions S<sup>-</sup> et I<sup>-</sup>), de ce fait la distance moyenne  $r$  augmente lorsque de plus en plus d'ions I<sup>-</sup> sont incorporés dans le dioctaèdre, ainsi si l'on se réfère à la figure III.5.7.a cela entraîne une légère diminution de l'énergie d'activation  $E_a$ .

Pour les concentrations plus élevées en Lil, les chemins de conduction constitués par les octaèdres [LiS<sub>6</sub>] à faces partagées peuvent être remplacés par des chaînes similaires constituées par des octaèdres [Lil<sub>6</sub>] formant ainsi de nouveaux chemins de conduction. Nous avons également développé des calculs dans le cas d'un dioctaèdre [Li I<sub>9</sub>], avec un rapport  $E_G^R/E_G^C=0,22$ ,  $r=3,08\text{Å}$ ,  $\rho=0,374 \cdot 10^{-8}$  cm,  $\alpha_I=16,5 \cdot 10^{-24}$  cm<sup>3</sup> et  $\epsilon=7,0$  (valeurs données dans la littérature [6-24]). La valeur de l'énergie d'activation obtenue pour le dioctaèdre [Li I<sub>9</sub>] est légèrement inférieure à celle calculée pour le dioctaèdre [Li S<sub>9</sub>] et les valeurs de la constante de force  $P$  et du volume d'activation sont convenables ( $P=3,6$  dynes/cm et  $\Delta V_B=3,8$  cm<sup>3</sup>/mole). Cependant, il est bien connu que Lil cristallise dans la structure NaCl et que l'énergie d'activation  $E_a$  y est supérieure (0,5eV). Ainsi nous pouvons donc penser que lorsque la concentration en Lil devient suffisante, des agrégats, de tailles insuffisantes pour être détectés aux rayons X, de Lil (structure cubique) moins bon conducteur se forment ce qui induit une augmentation de l'énergie d'activation.

La conjugaison de ces deux phénomènes pourrait donc expliquer la présence du minimum de l'énergie d'activation observé expérimentalement et discuté préalablement dans le contexte du modèle d'Anderson et Stuart (cf § III.4.2.).

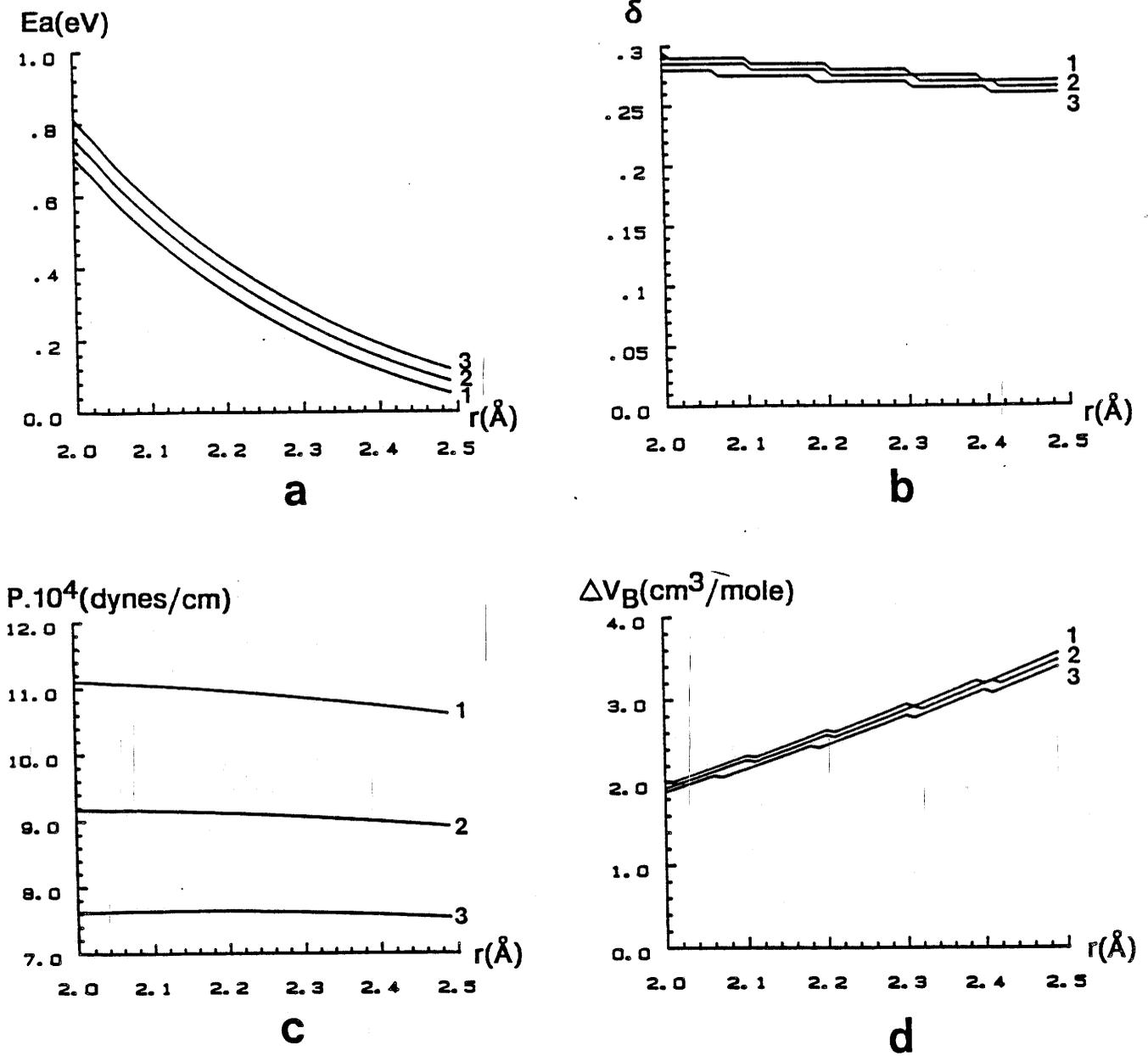


Fig. III.5.7. Variation de l'énergie d'activation  $E_a$  en fonction de  $r$  (a),  
 Variation de  $\delta$  (l'élargissement de la fenêtre de diffusion) en  
 fonction de  $r$  (b),  
 Variation de la constante de force  $P$  en fonction de  $r$  (c),  
 Variation du volume d'activation  $\Delta V_B$  en fonction de  $r$  (d),  
 pour  $E_G^R/E_G^C=0,34$  et 1:  $\rho=0,30 \cdot 10^{-8}$ cm 2:  $\rho=0,32 \cdot 10^{-8}$ cm  
 3:  $\rho=0,34 \cdot 10^{-8}$ cm.

		différentes énergies pour la configuration de l'état fondamental				différentes énergies pour la configuration de l'état excité					énergie totale
B	$\rho$	$E_G^C$	$E_G^R$	$E_G^P$	$E_G^T$	$E_S^C$	$E_S^R$	$E_S^S$	$E_S^P$	$E_S^T$	E ou E <sub>a</sub>
$10^{-9}$ ergs	$10^{-8}$ cm	eV	eV	eV	eV	eV	eV	eV	eV	eV	eV
,12	,34	-4,80	1,64	-3,32	-6,48	-4,38	,696	,07	-2,06	-5,67	,81
,18	,32	-4,80	1,63	-3,29	-6,47	-4,37	,636	,07	-2,04	-5,70	,77
,28	,30	-4,80	1,63	-3,27	-6,44	-4,36	,580	,08	-2,02	-5,73	,71

Tableau III.5.1. Valeurs des différentes énergies pour les configurations des états fondamental et excité pour plusieurs valeurs de B et  $\rho$  donnant un rapport  $E_G^R/E_G^C = 0,34$ , et pour  $r = 2,0\text{\AA}$ .

		différentes énergies pour la configuration de l'état fondamental				différentes énergies pour la configuration de l'état excité					énergie totale
B	$\rho$	$E_G^C$	$E_G^R$	$E_G^P$	$E_G^T$	$E_S^C$	$E_S^R$	$E_S^S$	$E_S^P$	$E_S^T$	E ou E <sub>a</sub>
$10^{-9}$ ergs	$10^{-8}$ cm	eV	eV	eV	eV	eV	eV	eV	eV	eV	eV
,24	,34	-4,27	1,45	-2,07	-4,89	-3,92	,57	,09	-1,28	-4,54	,35
,37	,32	-4,27	1,45	-2,06	-4,87	-3,91	,52	,10	-1,27	-4,56	,31
,60	,30	-4,27	1,45	-2,04	-4,86	-3,90	,47	,10	-1,26	-4,59	,27

Tableau III.5.2. Valeurs des différentes énergies pour les configurations des états fondamental et excité pour plusieurs valeurs de B et  $\rho$  donnant un rapport  $E_G^R/E_G^C = 0,34$ , et pour  $r = 2,25\text{\AA}$ .

		différentes énergies pour la configuration de l'état fondamental				différentes énergies pour la configuration de l'état excité					énergie totale
B	$\rho$	$E_G^C$	$E_G^R$	$E_G^P$	$E_G^T$	$E_S^C$	$E_S^R$	$E_S^S$	$E_S^P$	$E_S^T$	E ou $E_a$
$10^{-9}$ ergs	$10^{-8}$ cm	eV	eV	eV	eV	eV	eV	eV	eV	eV	eV
,47	,34	-3,84	1,31	-1,36	-3,90	-3,54	,50	,12	-0,84	-3,78	,11
,76	,32	-3,84	1,31	-1,35	-3,89	-3,53	,44	,12	-0,84	-3,81	,08
1,31	,30	-3,84	1,31	-1,34	-3,88	-3,53	,41	,12	-0,83	-3,83	,05

Tableau III.5.3. Valeurs des différentes énergies pour les configurations des états fondamental et excité pour plusieurs valeurs de B et  $\rho$  donnant un rapport  $E_G^R/E_G^C = 0,34$  et pour  $r = 2,50\text{\AA}$ .

Nous avons déjà mentionné la grande importance de l'énergie de polarisation pour la stabilité de l'état fondamental (tableau III.5.1., 2. et 3.). En effet, si nous ne les avons pas prises en compte,  $\Delta E$  devenait négatif et l'état excité devenait plus stable que l'état fondamental, le centre de la fenêtre de diffusion aurait été la position la plus stable pour le lithium (et non la position initiale considérée), comme cela est le cas pour le modèle d'Anderson et Stuart lorsque les distances de saut sont inférieures à  $5\text{\AA}$ .

L'énergie de contrainte  $E^S$  est relativement faible lorsqu'on la compare à l'énergie totale du système. Ceci est dû au fait qu'une grande partie de cette énergie intervient dans l'énergie de répulsion. En effet, les paramètres de répulsion utilisés lors des calculs, prennent en compte les contraintes locales du polyèdre de manière plus satisfaisante que lorsque l'on utilise le module de cisaillement qui est une propriété du matériau.

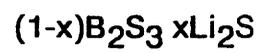
### III.5.4. CONCLUSION.

L'élaboration de ce modèle, sur la base des calculs d'énergies dans les solides cristallins et des informations structurales obtenues à partir de la diffusion de neutrons, nous a permis d'évaluer l'énergie d'activation de conduction des ions lithium dans les verres les plus modifiés du système  $B_2S_3-Li_2S$ . Pour ces calculs, nous avons considéré un polyèdre constitué par deux octaèdres partageant une face dont l'un est occupé par l'ion  $Li^+$  et l'autre par une lacune. Nous avons envisagé les deux configurations suivantes :

- i) Lorsque le cation  $Li^+$  est dans son site le plus stable (centre de l'octaèdre) - état fondamental.
- ii) Lorsque le cation  $Li^+$  est au centre de la fenêtre de diffusion (face partagée par les deux octaèdres formée par trois ions  $S^-$ ) - état excité.

Les calculs ont montré que les énergies de polarisation jouent un rôle important. En effet, lorsque la distance de saut est inférieure à  $5\text{\AA}$  dans le modèle d'Anderson et Stuart, qui ne prend pas en compte l'énergie de polarisation, la position la plus stable pour le cation se trouve au centre de la fenêtre de diffusion, alors que dans le cas présent, elle se trouve au centre de l'octaèdre.

Le modèle fournit des valeurs de  $E_a$  (énergie d'activation du mouvement de l'ion lithium) proches de la valeur expérimentale (0,41 eV) pour des valeurs de  $r$  (distance Li-S) situées dans la fourchette 2-2,25 $\text{\AA}$  avec le paramètre B de l'ordre de  $200 \cdot 10^{-12}$  ergs et  $\rho = 0,34 \cdot 10^{-8}$  cm tout à fait raisonnables pour ce type de matériaux.

**III.6.****ETUDE DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE****EN FONCTION DE LA FREQUENCE****POUR LES VERRES DE COMPOSITION**

Jusqu'à ces dernières années, l'étude de la conductivité ionique dans les solides consistait principalement en l'étude de la conductivité continue ( $\sigma_{dc}$ ). Cette dernière est généralement déterminée à partir des diagrammes d'impédance complexe (par extrapolation du demi-cercle à fréquence nulle, (cf annexe 3)), cependant d'autres données sont accessibles à partir de ces diagrammes. L'impédance complexe est connue à chaque fréquence ; en extrayant la partie réelle  $\text{Re}(Z)$  on peut calculer une conductivité que l'on appelle  $\sigma_{ac}(\omega)$ . On peut donc étudier cette conductivité en fonction de la fréquence  $\omega$ .

Récemment, certains auteurs se sont intéressés plus particulièrement au comportement de la conductivité ionique en fonction de la fréquence [27,29]. Cette voie d'investigation a conduit depuis de nombreuses années à une meilleure compréhension des phénomènes de conduction électronique dans les semi-conducteurs amorphes [30]. Les premiers résultats sur les solides conducteurs ioniques ont montré, quel que soit le matériau étudié, le même comportement expérimental que pour les semi-conducteurs amorphes [31].

### **III.6.1. GENERALITES.**

Lorsque l'on observe le comportement de la conductivité ionique  $\sigma_{ac}(\omega)$  en fonction de la fréquence, on s'aperçoit généralement qu'il y a deux régimes (fig. III.6.1.), le premier, pour le domaine des basses fréquences où  $\sigma_{ac}(\omega)$  tend vers  $\sigma_{dc}$  (indépendante de la fréquence), et le second, pour le domaine des hautes fréquences, où l'on définit une conductivité de polarisation  $\sigma'(\omega)$  telle que :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{ac}(\omega) - \sigma_{dc} \quad (1)$$

Dans la majorité des cas, la conductivité réelle mesurée  $\sigma_{ac}(\omega)$  peut être représentée comme sur les figures III.6.1. et 2.

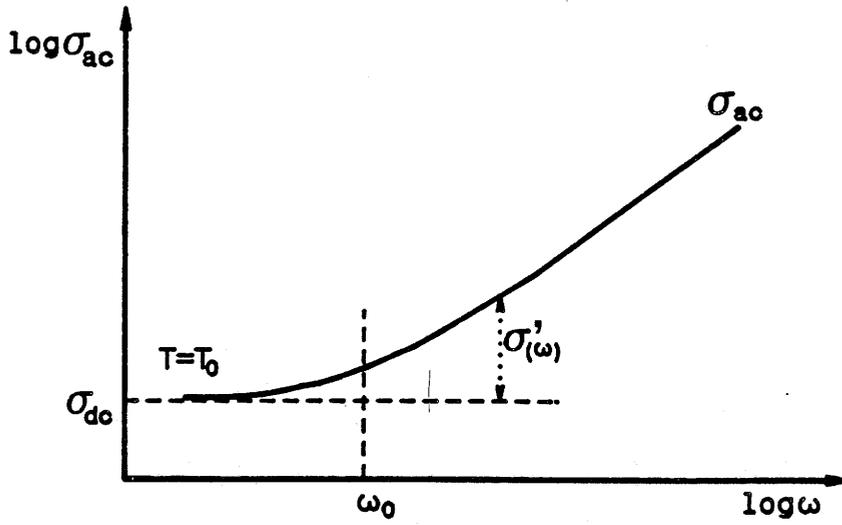


Fig. III.6.1. Variation, généralement observée, de la conductivité ionique en fonction de la fréquence.

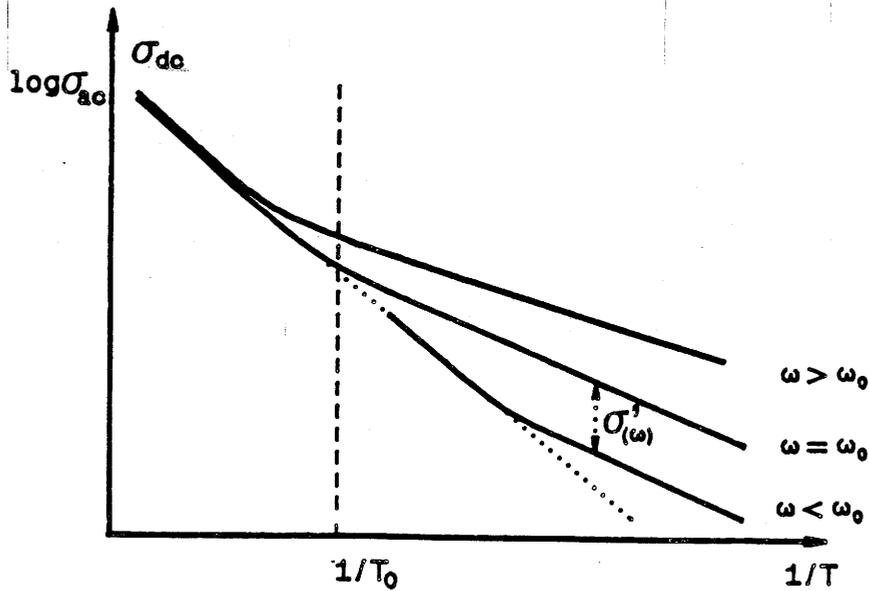


Fig. III.6.2. Variation, généralement observée, de la conductivité ionique en fonction de  $1/T$ .

La conductivité  $\sigma_{dc}$ , comme nous l'avons vu précédemment, est un processus qui implique des mouvements à longues distances et correspond à des phénomènes de diffusion. La conductivité de polarisation  $\sigma'(\omega)$  ne procède pas du même processus, et correspond à des mouvements locaux des ions. Cette conductivité de polarisation est donc dépendante de la fréquence et l'on constate généralement qu'elle a pour expression :

$$\sigma'(\omega) = A\omega^s \quad (2)$$

où A et s sont des constantes dépendant uniquement de la température pour un échantillon donné.

Ainsi, l'étude de  $\sigma'(\omega)$  passe par la mesure des paramètres A et s ; en échelle logarithmique, la représentation de  $\sigma'(\omega)$  est une droite de pente s et d'ordonnée à l'origine A (fig. III.6.1).

Pour rendre compte de ce fait expérimental, certains auteurs ont développé des modèles et proposé des mécanismes de conduction dans les verres conducteurs ioniques considérant des mouvements corrélés des ions. Trois de ces modèles les plus cités sont :

- Le modèle de relaxation par saut de K. Funke et al. [32-36],
- Le modèle de couplage de K.L. Ngai et al. [37-40],
- Le modèle de relaxation contrôlée par diffusion de S.R. Elliott et al. [27,41-43].

Cependant, seul ce dernier utilise des paramètres ayant une signification physique dans les équations utilisées pour modéliser les courbes expérimentales.

Les résultats obtenus à partir des mesures de la conductivité ionique en fonction de la fréquence que l'on trouve dans la littérature sont souvent contradictoires. En effet, certains auteurs annoncent que la conductivité de polarisation  $\sigma'(\omega)$  suit une loi de type Arrhénius en fonction de la température (fig. III.6.2.) et que l'énergie d'activation du processus  $E_{ac}$  est indépendante de la fréquence et de plus est reliée à l'énergie d'activation de la conductivité continue  $E_{dc}$  par un paramètre empirique  $\beta$  indépendant de la température (3).

$$E_{ac} = \beta E_{dc} \quad (3)$$

Par ailleurs, certains auteurs précisent que les paramètres  $\beta$  et  $s$  (de la relation  $\sigma'(\omega) = A\omega^s$  mentionnée plus haut) sont reliés linéairement ( $\beta = 1-s$ ). Or, le paramètre  $s$  est dépendant de  $T$  tandis que  $\beta$  en est par nature indépendant, ce qui révèle dans l'état actuel des choses quelque incohérence entre les différents aspects de l'étude de la conduction en fréquence.

Nous avons donc entrepris de vérifier sur nos matériaux quelle est la nature de l'évolution de  $\sigma_{ac}$  avec la température et la fréquence.

### III.6.2. ETUDE DES VERRES BINAIRES.

Nous avons réalisé des mesures de conductivité ionique en fonction de la fréquence (5Hz-13MHz) pour des températures comprises entre 130 et 330K pour trois échantillons vitreux de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$  (avec  $x=0,55, 0,67$  et  $0,75$ ). Le paramètre  $s$  est déterminé par la méthode du simplex et les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.6.3.a, b et c. On peut remarquer sur cette figure que le paramètre  $s$  varie en fonction de la température et présente un minimum en fonction de celle-ci. Les valeurs de  $s$  n'ont pu être déterminées pour des températures inférieures à 160K car la résistance de l'échantillon devient relativement élevée et de ce fait, nous atteignons les limites de l'appareil. De plus, il faut préciser que pour la détermination de ce paramètre  $s$ , il est nécessaire d'avoir une variation de la conductivité  $\log\sigma_{ac}(\omega)$  au moins de 0,5 unité sans quoi les valeurs obtenues sont entachées d'une importante erreur et n'ont plus de réelle signification. Ainsi, nous n'avons pas pris en compte sur les courbes présentées sur la figure III.6.3. les points au-delà de 280K pour lesquelles  $\sigma_{ac}$  ne diffère de  $\sigma_{dc}$  qu'à partir des fréquences les plus élevées disponibles.

Pour les trois compositions vitreuses étudiées, on peut donc noter la présence d'un minimum de  $s$  en fonction de la température. Cependant, à l'heure actuelle, nous ne pouvons donner une interprétation de ce phénomène. Le seul modèle prédisant ce type de comportement est celui proposé par S.R. Elliott et A.P. Owens [43], cependant, le minimum observé ici semble beaucoup plus prononcé que ne le prédit en général le modèle.

De plus, nous avons représenté sur la figure III.6.4., la variation de la conductivité ionique ( $\log\sigma_{ac}(\omega)$ ) en fonction de  $1000/T$  pour différentes valeurs

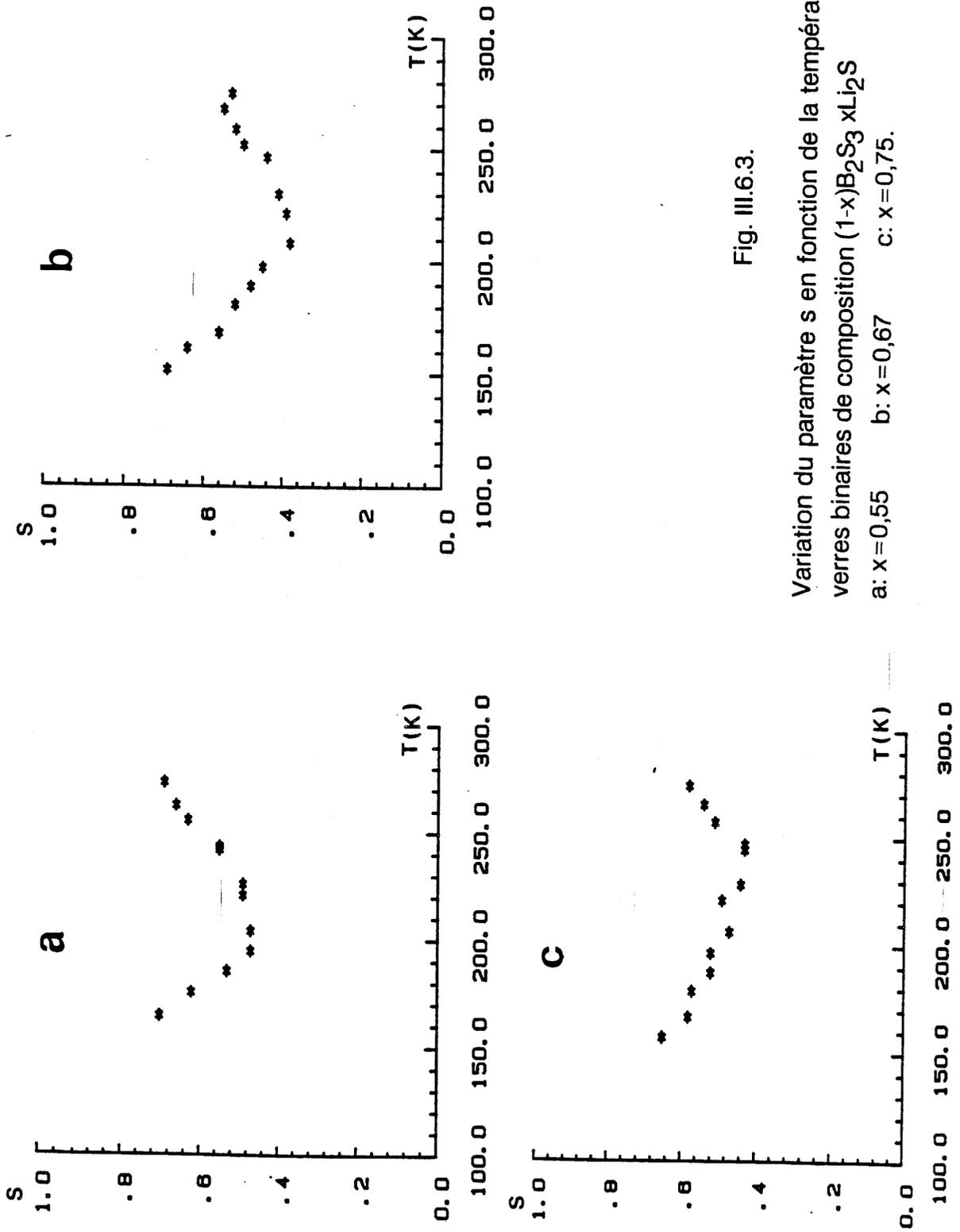


Fig. III.6.3.

Variation du paramètre  $s$  en fonction de la température  $T$  pour les verres binaires de composition  $(1-x)B_2S_3 xLi_2S$   
a:  $x = 0,55$     b:  $x = 0,67$     c:  $x = 0,75$ .

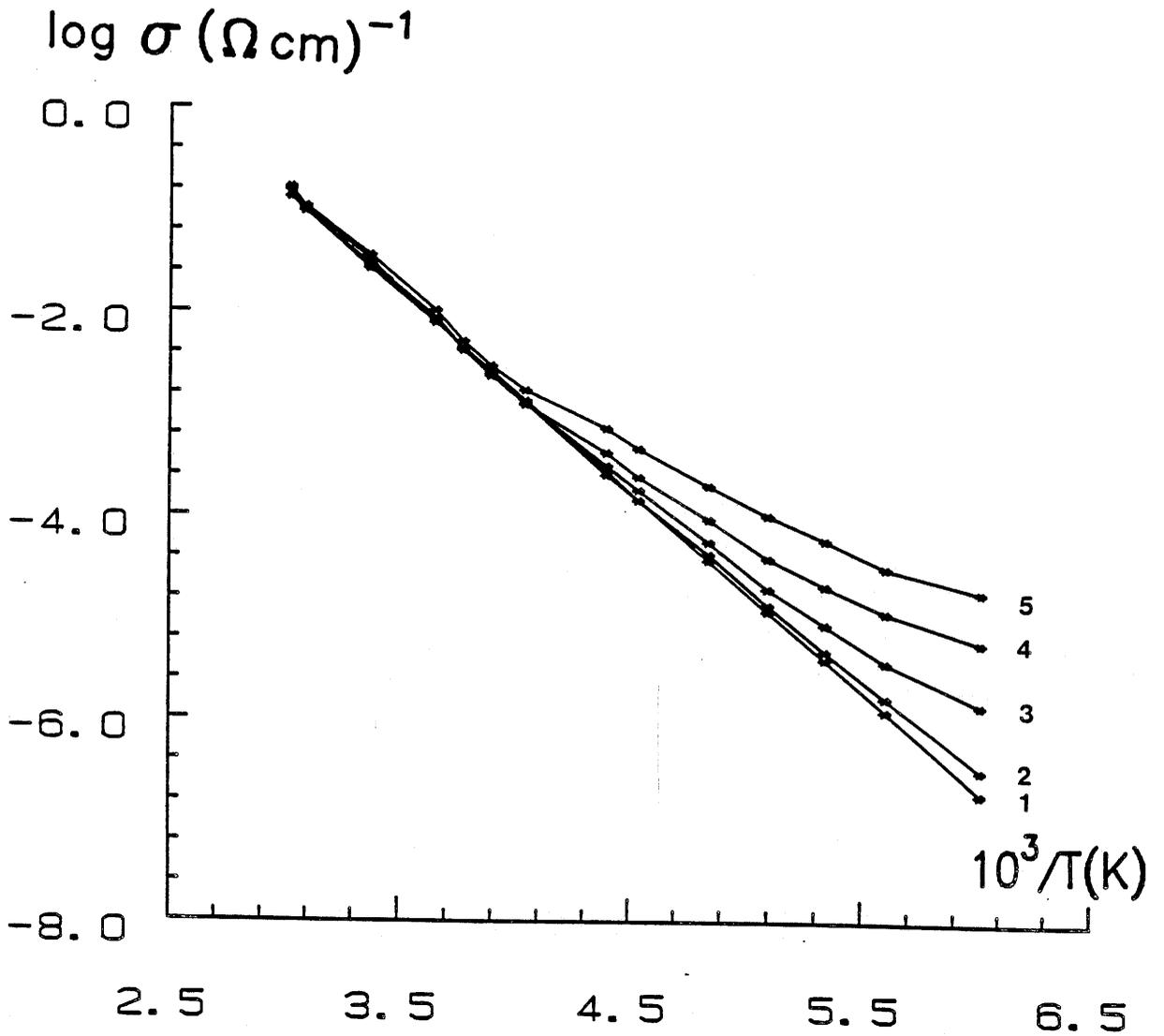


Fig. III.6.4. Variation de  $\sigma$  en fonction de la température pour différentes fréquences pour le verre de composition  $0,25\text{B}_2\text{S}_3-0,75\text{Li}_2\text{S}$   
 1) dc 2)  $10^3\text{Hz}$  3)  $10^4\text{Hz}$  4)  $10^5\text{Hz}$  5)  $10^6\text{Hz}$

de la fréquence pour le verre de composition  $0,25\text{B}_2\text{S}_3$   $0,75\text{Li}_2\text{S}$ . On peut noter que pour le domaine des basses températures, la conductivité  $\log\sigma_{\text{ac}}(\omega)$  pour une fréquence donnée ne suit pas une loi de type Arrhénius, en fait, il est possible que l'on se trouve dans un régime de transition : pour les domaines de fréquences et de températures accessibles expérimentalement, la valeur de  $\sigma_{\text{ac}}(\omega)$  ne diffère que relativement peu de  $\sigma_{\text{dc}}$ .

Il serait donc nécessaire pour confirmer cela de réaliser une étude de  $\sigma_{\text{ac}}(\omega)$  sur des domaines de températures et de fréquences plus larges. Malheureusement, si cela est possible pour les températures, cela ne l'est pas pour les fréquences. En effet, les technologies actuelles ne permettent pas d'obtenir des résultats fiables pour les fréquences au-delà du Mégahertz.

### III.6.3. CONCLUSION.

En fait, des études complémentaires doivent être réalisées sur plusieurs familles de conducteurs ioniques afin de confirmer si les paramètres  $s$  et  $\beta$  sont dépendants ou indépendants de la température et/ou de la fréquence. En d'autres termes, ces études permettront de confirmer si la conductivité de polarisation (fonction de la fréquence) est bien un phénomène suivant une loi de type Arrhénius (en fonction de la température) et si l'énergie d'activation de ce phénomène est indépendante de la fréquence et de plus si elle a une signification physique.

On peut se demander devant la difficulté d'obtention et donc la disparité des résultats expérimentaux disponibles si il est raisonnable de privilégier un modèle pour rendre compte de ceux-ci, et notamment lorsque ces modèles sont totalement empiriques et ne se rattachent à aucun paramètre physique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C.T. Moynihan, A.J. Easteal, J. Wilder et J. Tucker, J.Phys.Chem., 78, 26 (1974) 2673.
- [2] A. Pradel, Thèse d'Etat de l'Université de Montpellier (1988).
- [3] M. Yoshiyaga et M. Tomozawa, Solid State Ionics, 23 (1987) 271-274.
- [4] K.S. Suh, A. Hojjaji, G. Villeneuve, M. Ménétrier et A. Levasseur, J. of Non Cryst.Solid, 28 (1991) 13-17.
- [5] A. Hojjaji, M. Ménétrier, A. Levasseur, M. Couzi et K.J. Rao, (en cours de parution).
- [6] S.S. Batsanov, dans "Refractometry and Chemical Structure", 72-88, Consultance Bureau, New-York (1961).
- [7] R.D. Shannon, Acta Cryst., A32 (1976) 751.
- [8] S. Susman, L. Boehm, K. Volin et C. Delbecq, Sol. State Ionics, 5 (1981) 667.
- [9] S.W. Martin et C.A. Angell, J. of Amer. Ceram. Soc., 67 (1984) C148.
- [10] O.L. Anderson et D.A. Stuart, J. Amer. Ceram. Soc., 37 (1954) 573.
- [11] S.R. Elliott dans "Physics of amorphous materials", Second Edition (1990). Longman Scientific et Technical, 245.
- [12] Z. Zang et J. Kennedy, Solid State Ionics, 38 (1990) 217.
- [13] M. Ménétrier, A. Hojjaji, C. Estournès et A. Levasseur, Solid state Ionics, 48 (1991) 325.
- [14] C.A. Angell, Solid State Ionics, 9-10 (1983) 3.
- [15] C.A. Angell, Solid State Ionics, 18-19 (1986) 72.

- [16] D.K. Mc Elfresh et D.G. Howitt, *J.Amer.Ceram.Soc.*, 69 (1986) C237.
- [17] O.L. Anderson, dans "Physical Acoustics", Vol III-B, 43 edited by W.P. Mason, Academic Press New York (1965).
- [18] S.W. Martin et C.A. Angell, *Solid State Ionics*, 23 (1986) 185.
- [19] A. Hojjaji, Communication interne.
- [20] K.J. Rao et C.N.R. Rao, *Phys.Stat. Sol.*, 28 (1968) 157.
- [21] M. Pouchard et P. Hagemuller, *Solid Electrolytes Materials Sciences Series*, Academic Press, (1978) 191-200.
- [22] K.J. Rao, C. Estournès, A. Levasseur, M.C.R. Shastri et M. Ménétrier (soumis pour publication).
- [23] N.F. Mott et M.J. Littleton, *Trans. Faraday Soc.*, 34 (1938) 485.
- [24] A.B. Lidiard, *Hdb. Phys.*, Vol. 20, Springer Verlag, (1957) 246.
- [25] M.F.C. Ladd et W.H. Lee, *Progress in Solid State Chemistry*, 1 (1964) 39-82, 2 (1965) 378-413.
- [26] M.J. Ryan et S.I. Smedley, *J. Non-Cryst. Solids*, 65 (1984) 29.F
- [27] S.R. Elliott et A.P. Owens, *Phil. Mag. B*, 60 (1989) 777.
- [28] S.R. Elliott et F. Henn,A.P., *J. Non-Cryst. Solids*, 116 (1990) 179.
- [29] K.L. Ngai et J. Jain, *Solid State Ionics*, 18-19 (1986) 362.
- [30] S.R. Elliott, *Advances in Physics*, 36 2 (1987) 135-218.
- [31] A.K. Joncher, *Nature*, 267 (1977) 23.
- [32] K. Funke et I. Riess, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 140 (1984) 217.

- [33] K. Funke, Solid State Ionics, 18-19 (1986) 183.
- [34] K. Funke, Z. Phys. Chem. Neue Folge, 154 (1987) 251.
- [35] K. Funke, Solid State Ionics, 28-30 (1988) 100.
- [36] K. Funke, dans "Superionics Solids et Solids Electrolytes" (Recent trends) eds. AL. Laskar et S. Chandra (Academic Press : 1989) 569.
- [37] K.L. Ngai, Comments Solid State Phys., 9 (1979) 127 , 9 (1980) 141.
- [38] K.L. Ngai, A.K. Rajagopal et S. Teitler, J. Chem. Phys., 88 (1988) 5086.
- [39] K.L. Ngai et R.W. Rendell, Phys.Rev., B38 (1988) 9987.
- [40] K.L. Ngai, J.N. Mundy, H. Jain, G. Balzer-Jollenbeck et O. Kanert, J. Non Cryst. Solids, 95 et 96 (1987) 873.
- [41] S.R. Elliott, Solid State Ionics, 27 (1988) 131.
- [42] S.R. Elliott, Mater. Sci. Eng. B, 3 (1989) 69.
- [43] S.R. Elliott et A.P. Owens, Phys. Rev. B, 44 (1) (1991) 47.

CONCLUSION

GENERALE

L'étude des verres du système  $B_2S_3$ - $Li_2S$ - $LiI$  présentée dans ce travail revêt deux aspects interdépendants : leur caractérisation structurale et les phénomènes de conduction ionique dont ils sont le siège.

L'étude structurale s'est appuyée sur des caractérisations réalisées antérieurement, essentiellement par RMN du bore 11 et spectroscopie Raman, qui avaient conduit à des hypothèses structurales selon la composition : chaînes de triangles  $BS_3$  formant des cycles  $B_2S_2$  pour  $B_2S_3$  (analogues à celles proposées par H.Y. Chen pour  $B_2S_3$  cristallisé), et décroissance du nombre de bore en coordinence tétraédrique (au profit de soufre non pontants portés par des bore en coordinence triangulaire), entraînant la segmentation des entités structurales, lorsque la fraction molaire en  $Li_2S$  passe de 0,5 à 0,75.

Une étude par XPS a été menée dans le but de compléter ces informations sur l'ordre local. Elle s'est révélée très délicate en raison de l'extrême hygroscopicité de  $B_2S_3$ , mais a conduit à l'identification de plusieurs types de soufre selon l'angle de leurs liaisons. Ceci a permis de confirmer le fondement des hypothèses structurales, c'est à dire l'existence de chaînes similaires à celles proposées par H.Y. Chen pour le matériau cristallisé.

L'étude des variations de  $T_g$  et de la densité avec la composition a permis de confirmer la fragmentation des entités structurales lors de l'ajout du modificateur  $Li_2S$ , ainsi que l'accroissement du caractère ionique de leurs liaisons ; ces effets conduisent à une forte diminution de  $T_g$  et de la densité.

L'étude de la cristallisation des verres de différentes compositions par des traitements thermiques n'a mis en évidence que deux phases cristallisées, dont l'une a la composition ( $Li_3BS_3$ ) des verres les plus riches en  $Li_2S$ , et dont la connaissance de la structure serait ainsi très importante pour celle du verre correspondant.

Afin d'affiner la connaissance de la structure de ces verres, nous avons entrepris d'en déterminer la RDF.

Nous n'avons pas pu préparer  $B_2S_3$  exempt de bore 10, ce qui interdisait toute étude par les neutrons ; nous avons donc mené une étude par diffusion des rayons X, dont nous n'avons cependant pas pu extraire la RDF en raison de l'utilisation de capillaires, imposée par l'hygroscopicité du matériau.

Nous avons cependant effectué une modélisation structurale informatique de  $B_2S_3$  vitreux, en autorisant des fluctuations d'angles et de

distances dans les entités structurales hypothétiques. La densité expérimentale du matériau ne peut être reproduite par ce modèle que lorsque ces fluctuations sont faibles, ce qui conduit à des chaînes de même nature que celles de la phase cristallisée et restant "globalement parallèles". Il est ainsi apparu que le simple critère de la densité est très sélectif pour le choix d'un modèle construit par l'ordinateur sur cette base. En fait, les RDF calculées étant peu sensibles aux contributions inter-chaînes, la connaissance de la RDF expérimentale n'aurait vraisemblablement pas permis de sélectionner un modèle plus précis de la structure de  $B_2S_3$ . Un accord global avec les RDF calculées doit cependant être vérifié pour avérer la base de ce modèle.

Nous avons pu en revanche calculer les RDF de 5 verres binaires  $(1-x)B_2S_3 \cdot xLi_2S$  à partir d'une étude par diffusion de neutrons. La connaissance des distances inter-atomiques expérimentales a ainsi permis de confirmer l'essentiel des hypothèses structurales et de les affiner ; elle a en particulier conduit à postuler l'existence d'octaèdres  $LiS_6$  pour les verres les plus modifiés ( $x=0,75$ ), constitués de triangles  $BS_3^{3-}$ .

L'évolution de la conductivité ionique a par ailleurs été corrélée à l'aspect structural.

Lorsque la fraction molaire en  $Li_2S$  augmente (de 0,5 à 0,75), le remplacement des charges portées par les bore tétracoordonnés par celles, plus localisées, portées par des soufre non pontants liés à des bore tricoordonnés entraîne une augmentation inhabituelle de l'énergie d'activation. Cependant, une très forte augmentation simultanée du facteur préexponentiel entraîne en fait une augmentation avec  $x$  de la conductivité à température ambiante.

Pour les verres ternaires, un minimum de l'énergie d'activation a été observé lorsque le taux de sel "dopant"  $LiI$  augmente à partir d'un verre binaire quelconque, ce qui a conduit à envisager deux régimes pour le rôle de  $LiI$  :

-Une véritable dilution dans la matrice pour les faibles concentrations : elle donne lieu à un remplacement des centres négatifs d'origine (bore tétracoordonnés ou soufre non pontants) par des ions  $I^-$ , ce qui entraîne une diminution de l'énergie d'activation lorsque les anions originels sont des soufre non pontants, plus petits que les ions  $I^-$ .

-Une agrégation pour les concentrations plus élevées, bien avant que ces agrégats ne soient détectables par les rayons X.  $LiI$  étant fort peu conducteur, ceci conduit à une augmentation globale de l'énergie d'activation.

Nous avons également proposé une approche du mécanisme de conduction dans le cas des verres les plus modifiés, dont la nature essentiellement

ionique rend le modèle d'Anderson et Stuart caduc. Cette nouvelle approche considère que ces verres sont "analogues" à des cristaux ioniques, pour lesquels des calculs d'énergie de migration existent. Sur la base de tels calculs et de la connaissance, grâce aux neutrons, de l'environnement local de l'ion  $\text{Li}^+$ , nous avons pu mener des calculs pour le verre  $0,25\text{B}_2\text{S}_3 \text{ } 0,75\text{Li}_2\text{S}$ , qui conduisent à des énergies d'activation proches de la valeur expérimentale.

Enfin, nous avons réalisé des mesures de conductivité en fréquence, afin de clarifier les variations de la conductivité "ac" avec la fréquence et avec la température, objets actuellement de controverses, et base de nouveaux modèles théoriques proposés par les physiciens. En utilisant des fréquences limitées à 1MHz, nous avons ainsi pu observer pour différents verres binaires un minimum du paramètre  $s$  (de l'expression  $\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + A\omega^s$ ) en fonction de la température. En revanche, nous n'avons pas observé clairement de comportement de type Arrhénius pour la conductivité ac en fonction de la température.

ANNEXES

ANNEXE N°1

DIFFUSION DE NEUTRONS

### Rappels théoriques

Dans le cas de la diffusion élastique, la distribution angulaire de l'intensité du rayonnement diffusé dépend de la distribution spatiale des centres diffusants. La diffusion inélastique fournit des renseignements sur la dynamique du système diffusant.

Si  $k_0$  et  $k$  sont respectivement les vecteurs d'onde du rayonnement incident et diffusé, on définit le vecteur de diffusion :

$$\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad (1)$$

dont le module est :

$$|Q| = 4\pi \sin\Theta / \lambda \quad (2)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement et  $\Theta$  le demi-angle de diffusion.

On peut également définir des fonctions de densité radiale  $\rho_{ii'}(r)$  qui décrivent les corrélations entre les atomes de type  $i$  et  $i'$ , avec  $\rho_{ii'}(r)dr$  représentant le nombre d'atomes de type  $i'$  qui occupent le volume  $dr$  à la distance  $r$ .

De plus, comme les matériaux amorphes, par définition ne possèdent pas d'ordre à longue distance, à de grandes distances, il n'y a pas de corrélations entre positions atomiques et  $\rho_{ii'}(r)$  tendra vers  $N_{i'}/V = c_{i'}\rho_0$  où  $\rho_0 = N/V$  est la densité moyenne.

Nous pouvons donc définir les fonctions de distribution des paires partielles  $g_{ii'}(r)$  :

$$g_{ii'}(r) = \frac{\rho_{ii'}(r)}{c_{i'}\rho_0} \quad (3)$$

La fonction de distribution des paires totale sera définie comme la somme des

différentes fonctions partielles :

$$g(r) = \sum_{i,j'} \frac{c_i \bar{b}_i \bar{b}_{j'} c_{j'} g_{ij'}(r)}{\langle \bar{b} \rangle^2} \quad (4)$$

où  $\langle \bar{b} \rangle$  est la longueur de diffusion moyenne pour l'échantillon ( $\langle \bar{b} \rangle = \sum c_i \bar{b}_i$ ).

La structure atomique d'un matériau amorphe contenant  $n$  types d'atomes peut être décrite par  $n(n+1)/2$  fonctions de distribution des paires partielles.

Le facteur de structure total  $S(Q)$  est défini de telle manière qu'il oscille autour de 1 pour des valeurs de  $Q$  élevées.

$$S(Q) = 1 + \sum_{i,j'} \frac{c_i c_{j'} \bar{b}_i \bar{b}_{j'}}{\langle \bar{b} \rangle^2} \{S_{ij'}(Q) - 1\} \quad (5)$$

La fonction de distribution des paires partielles  $g_{ij'}(r)$  est obtenue par transformée de Fourier du facteur de structure partiel  $S_{ij'}(Q)$ .

$$g_{ij'}(r) = 1 + \frac{1}{(2\pi)^3 \rho_0} \int_0^\infty [S_{ij'}(Q) - 1] \exp(-iQr) dQ \quad (6)$$

Pour des matériaux homogènes et isotropes tels que les solides amorphes, les orientations relatives des vecteurs  $Q$  et  $r$  peuvent être moyennées de telle manière que le terme exponentiel peut être réécrit comme :

$$\exp(iQ.r) = \frac{\sin Q.r}{Q.r} \quad (7)$$

Ainsi, les fonctions de distribution des paires partielles  $g_{ij'}(r)$  et le facteur de structure  $S_{ij'}(Q)$  sont liés par une transformée de Fourier simplifiée :

$$S_{ij}(Q) = 1 + \int_0^{\infty} \frac{4\pi\rho_0}{Q} r[g_{ij}(r)-1].\sin Qr.dr \quad (8)$$

et

$$g_{ij}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2\rho_0.r} \int_0^{\infty} Q[S_{ij}(Q)-1].\sin Qr.dQ \quad (9)$$

Similairement, la fonction de distribution des paires totale et le facteur de structure total sont donnés par :

$$S(Q) = 1 + \frac{4\pi\rho_0}{Q} \int_0^{\infty} r[g(r)-1].\sin Qr.dr \quad (10)$$

et

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2\rho_0.r} \int_0^{\infty} Q[S(Q)-1].\sin Qr.dQ \quad (11)$$

De cette dernière équation et sachant que  $g(r) = \rho(r)/\rho_0$ , on peut voir qu'une quantité directement obtenue d'une expérience de diffusion  $S(Q)$  est liée à une fonction  $g(r)$  qui peut décrire la structure d'un solide amorphe. De plus, pour décrire pleinement la structure d'un solide amorphe, on définit de nouvelles fonctions de corrélations. L'une d'entre elles est la fonction de distribution radiale :

$$J(r) = 4\pi r^2 \rho(r) \quad (12)$$

Une seconde est la fonction de distribution radiale réduite :

$$G(r) = 4\pi r(\rho(r) - \rho_0) \quad (13)$$

On définit également la fonction de corrélation totale réduite de distribution des paires :

$$T(r)=J(r)/r \quad (14)$$

### Traitement des données.

Nous allons décrire dans cette partie comment à l'aide de différents traitements des données expérimentales nous pouvons obtenir ces fonctions de distribution.

Sur la figure A.1.1. sont représentées les données brutes  $I(\Theta)$  correspondant aux cinq échantillons. Ces données sont alors traitées pour corriger l'efficacité du détecteur au moyen d'un fichier créé à partir d'une calibration de l'appareil. La figure A.1.2. représente trois spectres respectivement du vanadium, d'un échantillon et du container vide.

De plus, les fichiers sont traités afin de corriger les contributions du container, en tenant compte de l'absorption de l'échantillon, ainsi que celle du fond continu (bruit de fond de l'appareil qui est quasi négligeable sur le  $D_4B$ ). Ces données doivent alors être traitées une seconde fois afin de corriger la diffusion multiple et de l'auto-diffusion. Dans un premier temps, en utilisant les paramètres de l'appareil et de l'échantillon, d'absorption, de diffusion multiple et de Plazeck, on calcule les corrections pour l'échantillon et le vanadium, ce qui donne une fonction polynomiale fonction de  $\Theta$ . Les facteurs de correction sont donc appliqués aux données concernant les échantillons après quoi les données sont calibrées en intensité en les divisant par les données corrigées du vanadium au moyen de l'équation (15).

$$\left[ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{\text{éch}} = \left[ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{\text{van}} \times \frac{I_{\text{éch}}^{\text{corr}}}{I_{\text{van}}^{\text{corr}}} \quad (15)$$

Les données fonction de l'angle de diffusion  $\Theta$  sont alors converties en fonction du moment de transfert  $Q$  en utilisant l'équation (4) (fig. A.1.3.1.).

A ce niveau, il est nécessaire pour tous les échantillons étudiés, de corriger la décroissance de l'intensité diffusée pour les valeurs élevées de  $Q$ , cette dernière étant vraisemblablement due à une légère contamination des échantillons

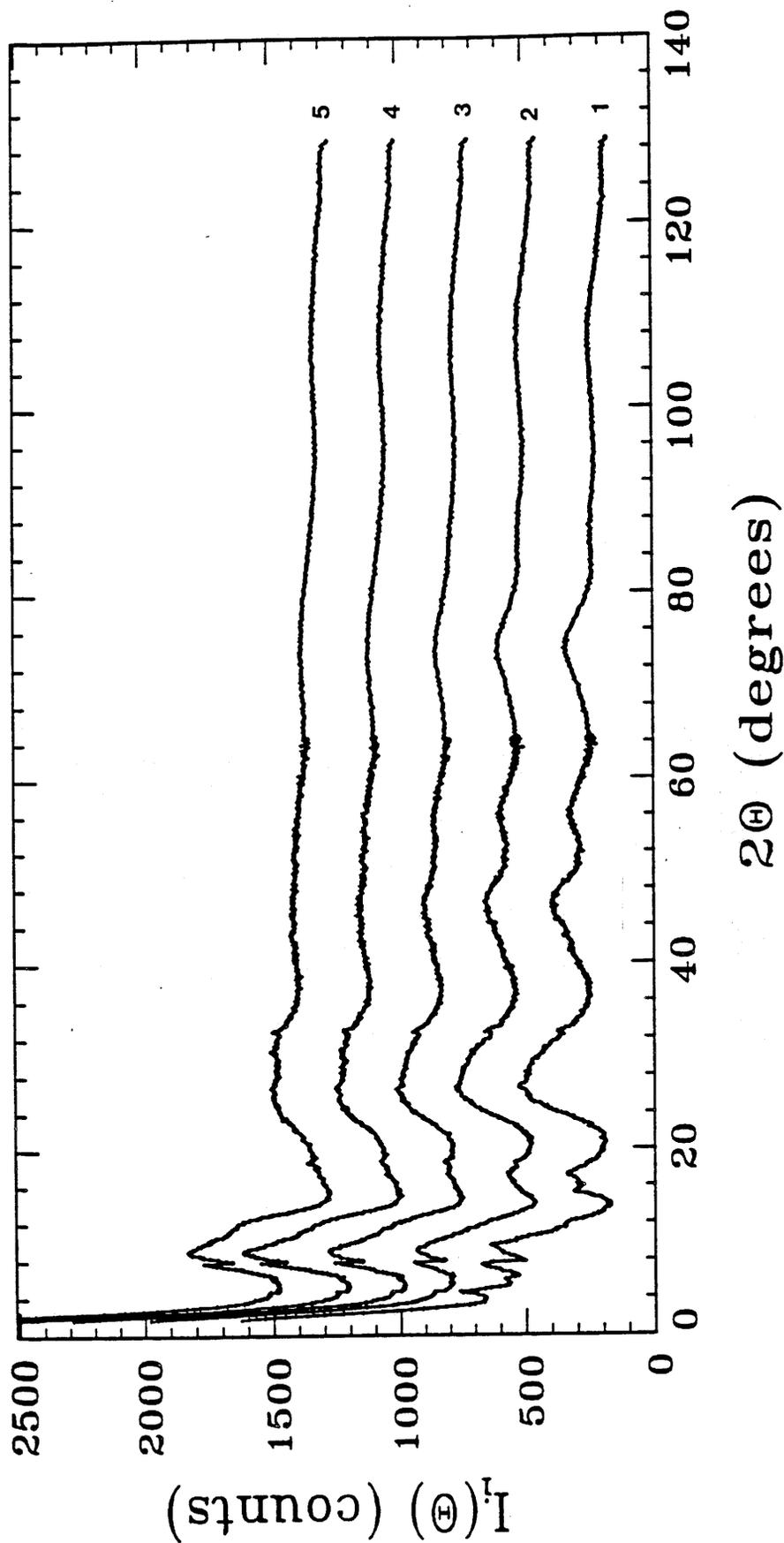


Fig. A.1.1. Spectres de diffusion de neutrons  $I_i(\Theta)$  en fonction de  $2\Theta$  obtenus sur le D<sub>4</sub>b (ILL) pour cinq verres binaires de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$   
 (1)  $x=0,55$  2)  $x=0,60$  3)  $x=0,67$  4)  $x=0,71$  5)  $x=0,75$ .)

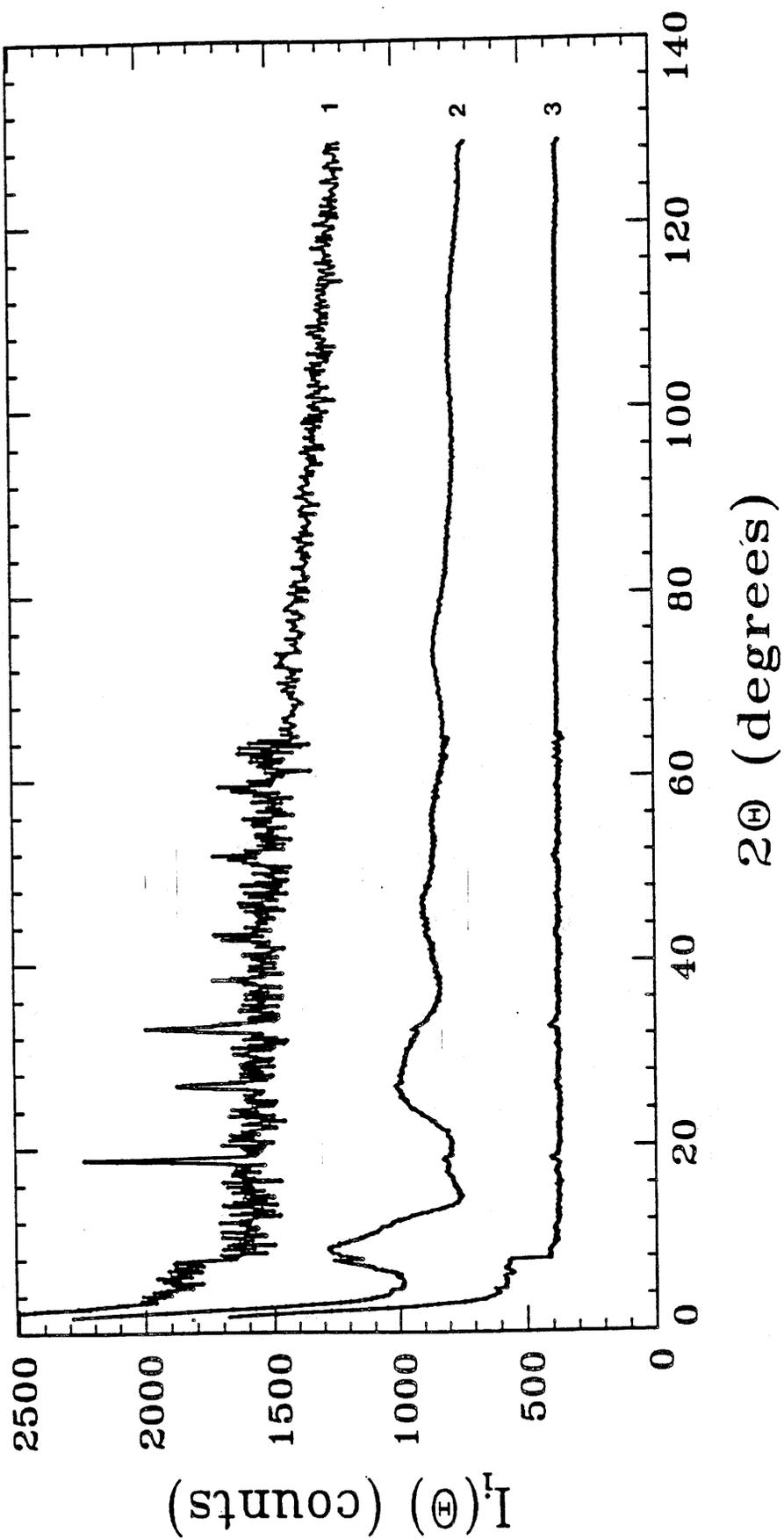


Fig. A.1.2. Spectres de diffusion de neutrons d'un barreau de vanadium (1), du verre de composition  $0,29\text{B}_2\text{S}_3$   $0,71\text{Li}_2\text{S}$  (2) et du container en vanadium vide (3).

par "l'eau". Comme la diffusion de "l'eau" de l'échantillon est essentiellement due à la diffusion incohérente de l'hydrogène, sa contribution à l'intensité diffusée totale est modélisée en utilisant une section transverse différentielle calculée pour une particule libre de masse 1,5 en unité atomique. De cette manière, les données sont corrigées par l'intermédiaire de la relation suivante :

$$I_{\text{éch}}^{\text{corr}'} = I_{\text{éch}}^{\text{corr}} - N_{\text{H}} \cdot (d\sigma/d\Omega)_{\text{H}} \quad (16)$$

où  $N_{\text{H}}$  est proportionnel au pourcentage d'hydrogène de l'échantillon. Les valeurs de  $N_{\text{H}}$  sont choisies de manière à ce que l'intensité diffusée corrigée (fig. A.1.3.2.) oscille autour d'une valeur moyenne pour les valeurs élevées de  $Q$ . Les valeurs obtenues de  $N_{\text{H}}$  pour les différents échantillons sont de l'ordre de 5%, cette correction de "l'eau" est montrée sur la figure A.1.3.2.

On peut observer sur la figure A.1.3.3., courbe  $I(Q)$  corrigée et renormalisée pour l'échantillon  $0,29\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 0,71\text{Li}_2\text{S}$ , que l'intensité diffusée croît lorsque  $Q$  est inférieur à  $1\text{\AA}^{-1}$ . Ceci est dû à la diffusion de neutrons aux petits angles liée à la présence d'inhomogénéités au sein du matériau (trous ou contamination par l'oxygène...). Nous avons supprimé ce phénomène en extrapolant les courbes pour  $Q=0$  comme nous pouvons le voir sur la figure A.1.3.4.. Sur la figure A.1.4. sont représentées les courbes  $I_a(Q)$  initiale (1) et après toutes les corrections pour l'échantillon  $0,29\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 0,71\text{Li}_2\text{S}$  (2).

Après ces corrections, les données sont renormalisées lors du calcul de la fonction  $F(Q)$ . Celle-ci est nécessaire car la section efficace différentielle par atome déterminée expérimentalement n'oscille pas toujours exactement autour de la section efficace diffusée totale. Cela est dû aux incertitudes sur les quantités expérimentales telles que les sections efficaces et le nombre d'atomes dans le faisceau de neutrons. De plus il y a peut être eu des erreurs dans le calcul des termes correctifs d'absorption et de diffusion multiple. Ces erreurs sont de deux types, celles qui s'ajoutent ou se multiplient à  $(1/N)(d\sigma/d\Omega)$  la section efficace diffusée différentielle normalisée. Ainsi, les valeurs extrêmes de  $F(Q)$ , la fonction diffusée totale peut être déterminée en écrivant :

$$F(Q) = \alpha \left[ \frac{1}{N} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \right] - \beta \left( \frac{\sigma^{\text{diff}}}{4\pi} \right) \quad (17)$$

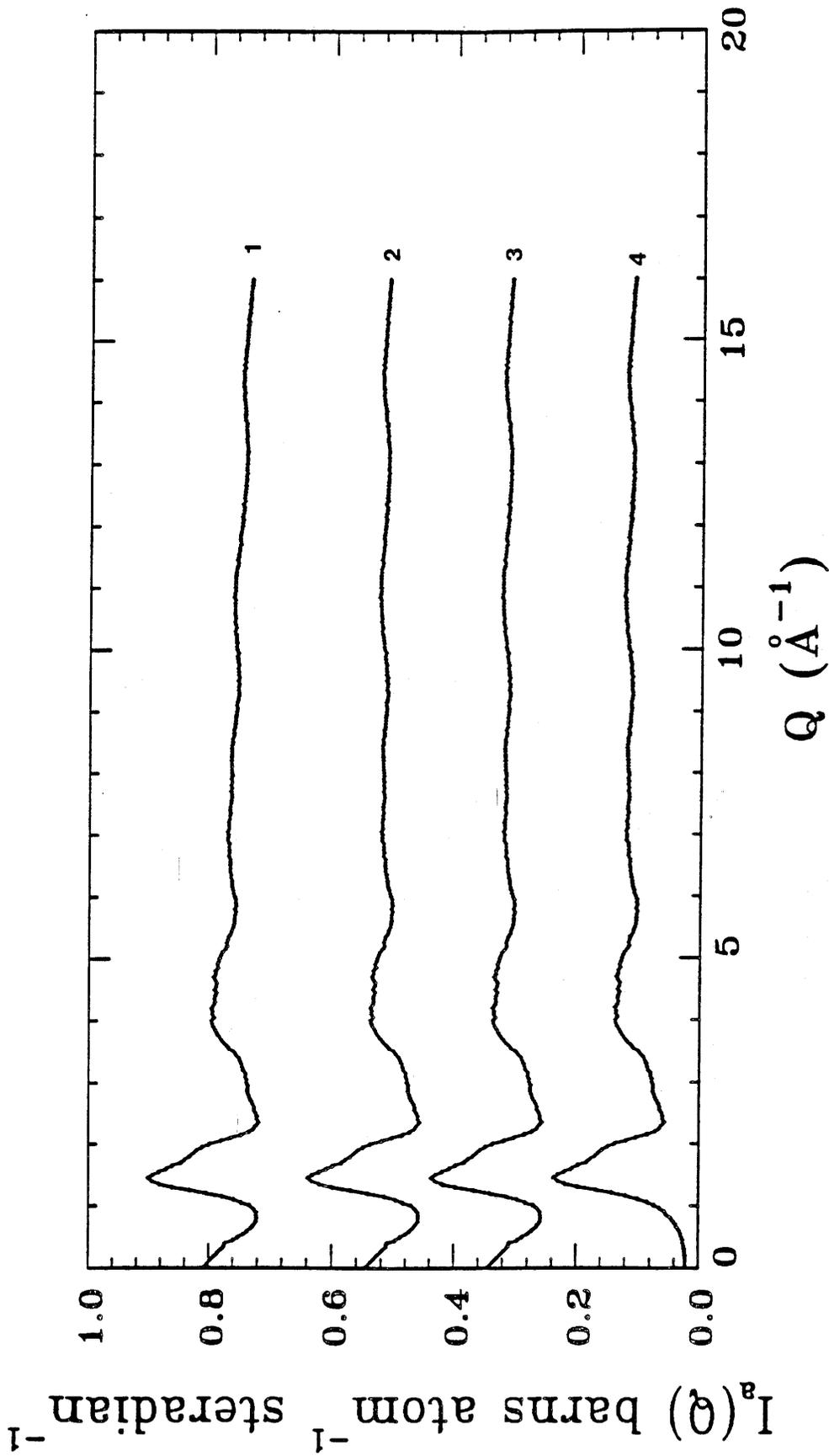


Fig. A.1.3. Spectre  $I_a(Q)$  corrigé de la contribution du container, d'absorption, auto diffusion, Plazcek et calibrée en intensité par rapport au vanadium en fonction du moment de transfert  $Q$  (1) ; spectre corrigé de la contribution de "l'eau" (2) ; spectre renormalisé (3) ; spectre avec soustraction de la contribution au petits angles (4).

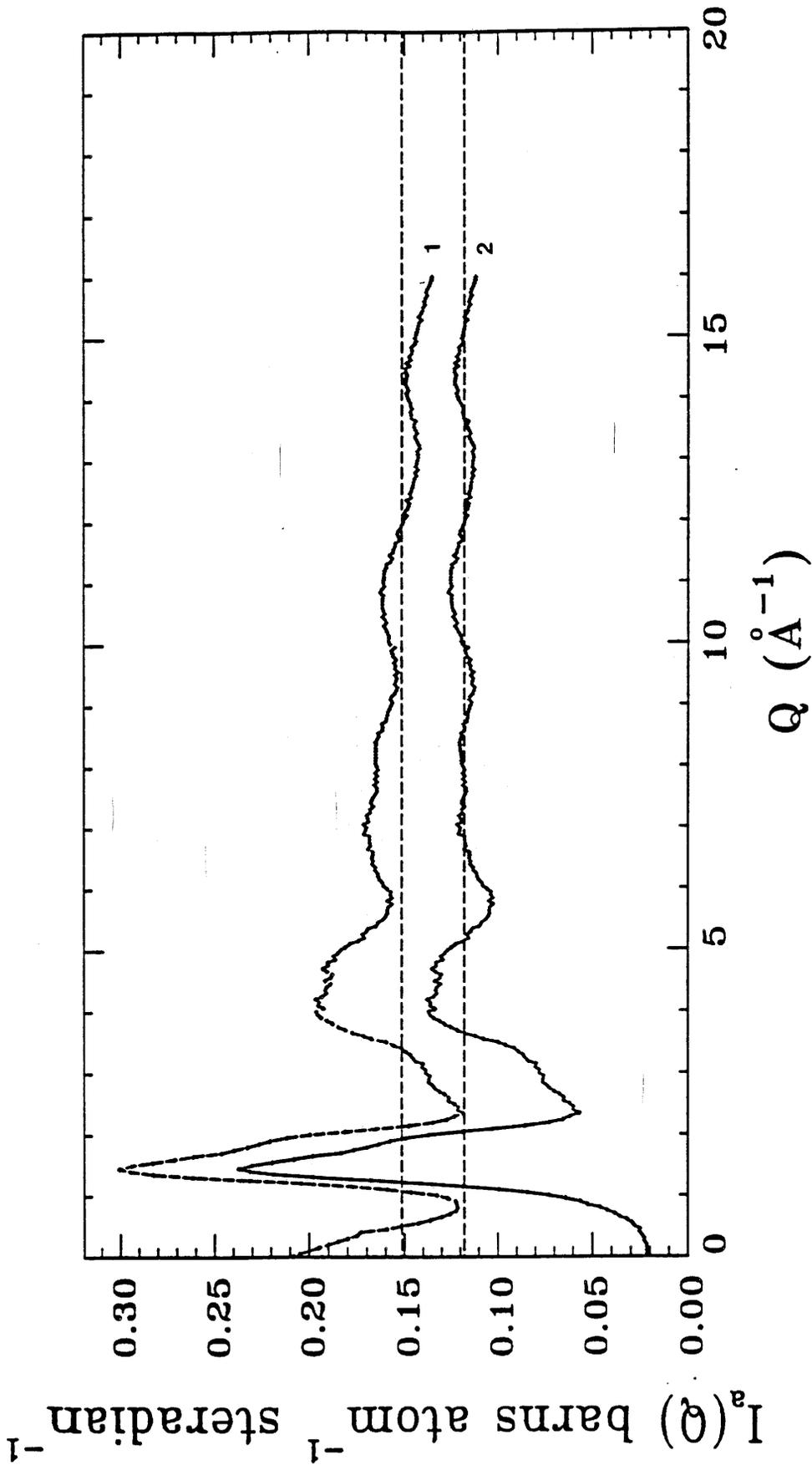


Fig. A.1.4. Spectre  $I_a(Q)$  corrigé et calibré en intensité avant (1) et après (2) la correction de "l'eau" et la renormalisation.

Les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  sont déterminées en utilisant la méthode d'intégration de Krogh-Moe (1956) - Norman (1957).

Avant de calculer la transformée de Fourier, on doit calculer la quantité  $S(Q)$  à partir de la relation suivante :

$$S(Q) = \frac{F(Q) - \langle \bar{b}^2 \rangle}{\langle \bar{b} \rangle^2} + 1 \quad (24)$$

On obtient comme on peut le voir sur la figure A.1.5. les courbes  $S(Q)$  pour les cinq échantillons. A partir de ces fonctions  $S(Q)$ , nous calculons les courbes  $Q[S(Q)-1]$  comme représentées sur la figure A.1.6. pour l'échantillon  $0,29B_2S_3$   $0,71Li_2S$  à partir desquelles par transformée de Fourier nous obtiendrons les fonctions  $T(r)$  (fig. A.1.7.).

### Transformée de Fourier

Lors d'une expérience de diffusion, les données ne sont collectées que pour une région finie de valeurs de  $Q$ , dont la limite supérieure est  $Q_{\max}$ . Pour des données expérimentales, la transformée de Fourier de l'équation (11) ne peut être réalisée avec les limites données sur cette équation (0 et  $\infty$ ), mais seulement avec une borne supérieure remplacée par  $Q_{\max}$ . Le fait d'avoir des données dans une région finie est équivalent à multiplier la fonction  $Q[S(Q)-1]$  par une fonction  $M(Q)$  telle que  $M(Q)=1$  pour  $Q \leq Q_{\max}$  et  $M(Q)=0$  pour  $Q > Q_{\max}$ .

La transformée de Fourier devient :

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^{\infty} Q[S(Q)-1].M(Q).sinQr.dQ \quad (19)$$

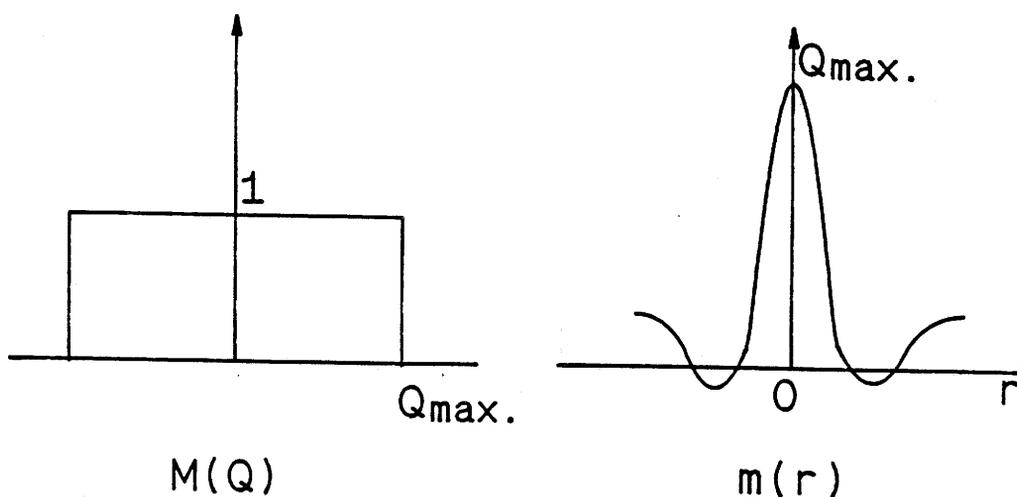
Le résultat est une convolution de la fonction de corrélation  $g(r)$  par une fonction  $m(r)$  de la forme :

$$m(r) = \frac{1}{\pi} \int M(Q).cos(Qr)dQ \quad (18)$$

ce qui donne :

$$m(r) = \frac{Q_{\max}}{\pi} \cdot \frac{\sin(Q_{\max} \cdot r)}{Q_{\max} \cdot r} \quad (19)$$

Cette fonction peut être représentée comme suit :



Elle induit la présence d'ondulations de terminaison dans la transformée de Fourier, qui modifient souvent les courbes des fonctions de distribution. Pour éviter cela, on utilise une fonction qui supprime ces phénomènes en assurant une meilleure coupure.

La fonction de modification est du type Lorch :

$$M(Q) = \begin{cases} \frac{\sin(x \cdot Q)}{x \cdot Q} & \text{pour } Q \leq Q_{\max} \\ 0 & \text{pour } Q > Q_{\max} \end{cases}$$

pour laquelle  $X = \pi/Q_{\max}$ .

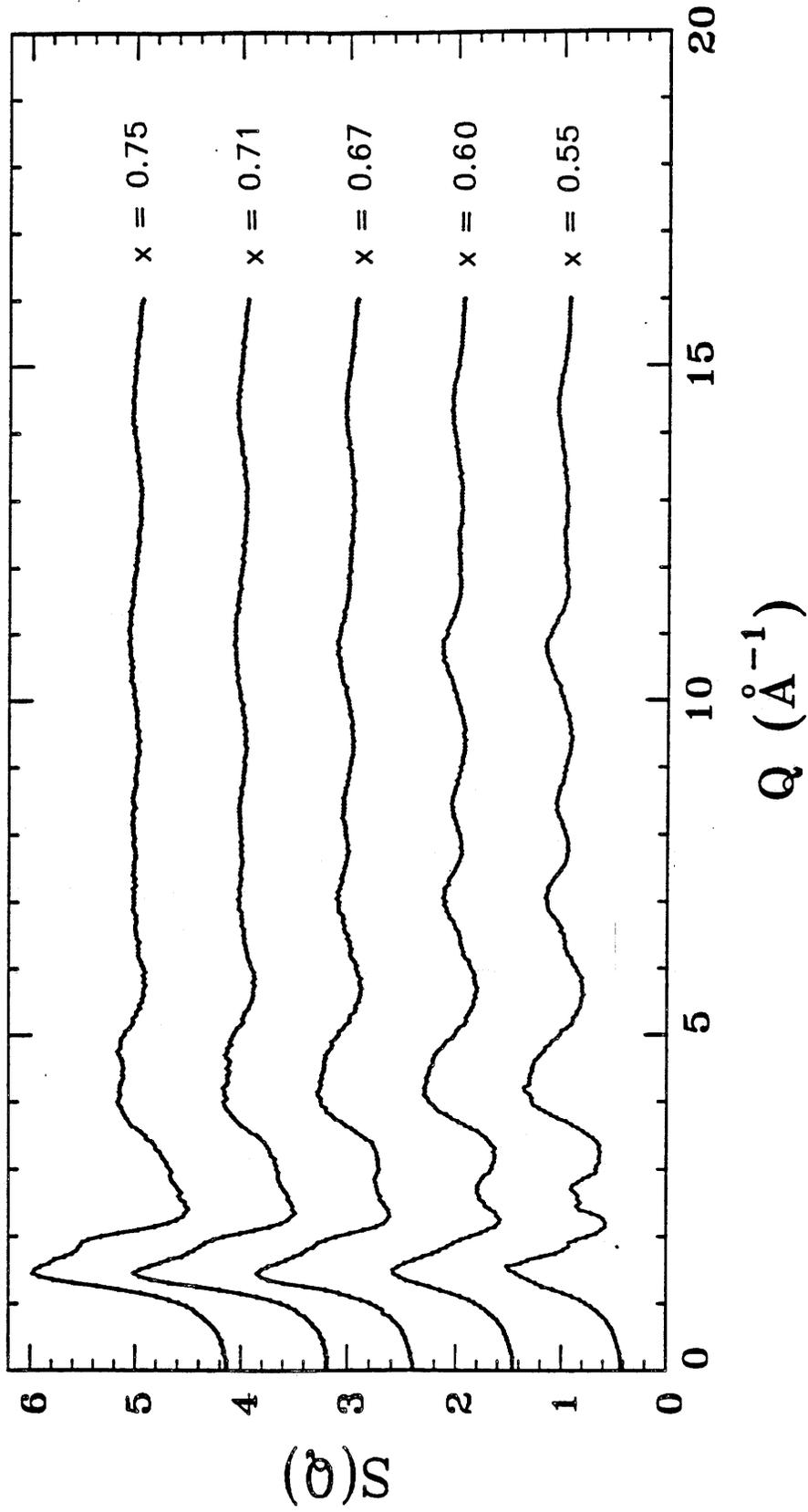


Fig. A.1.5. Facteur de structure des verres binaires de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$

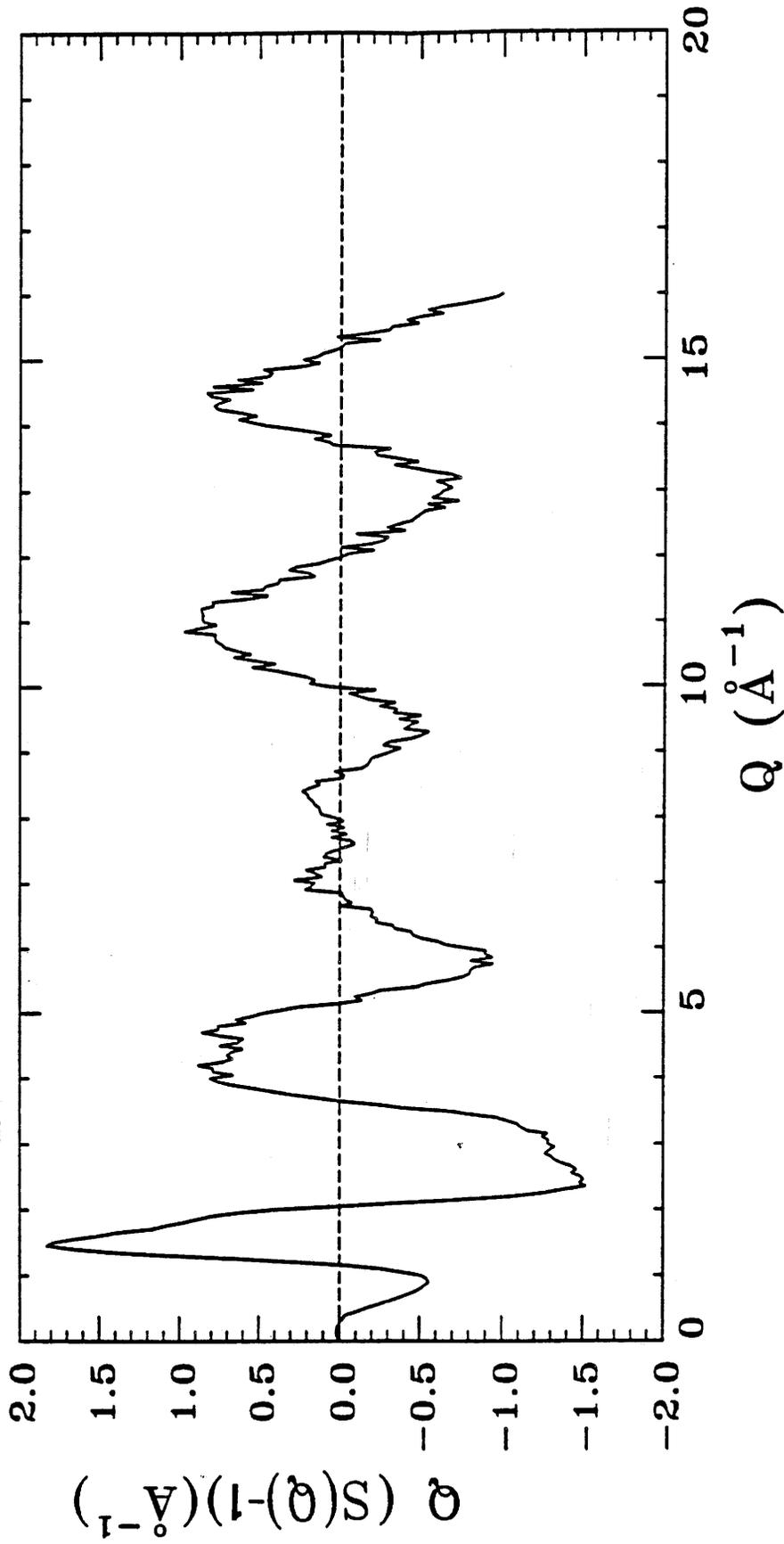


Fig. A.1.6. Courbe  $Q(S(Q)-1)$  calculée pour la transformée de Fourier du verre de composition  $0,29B_2S_3$   $0,71Li_2S$ .

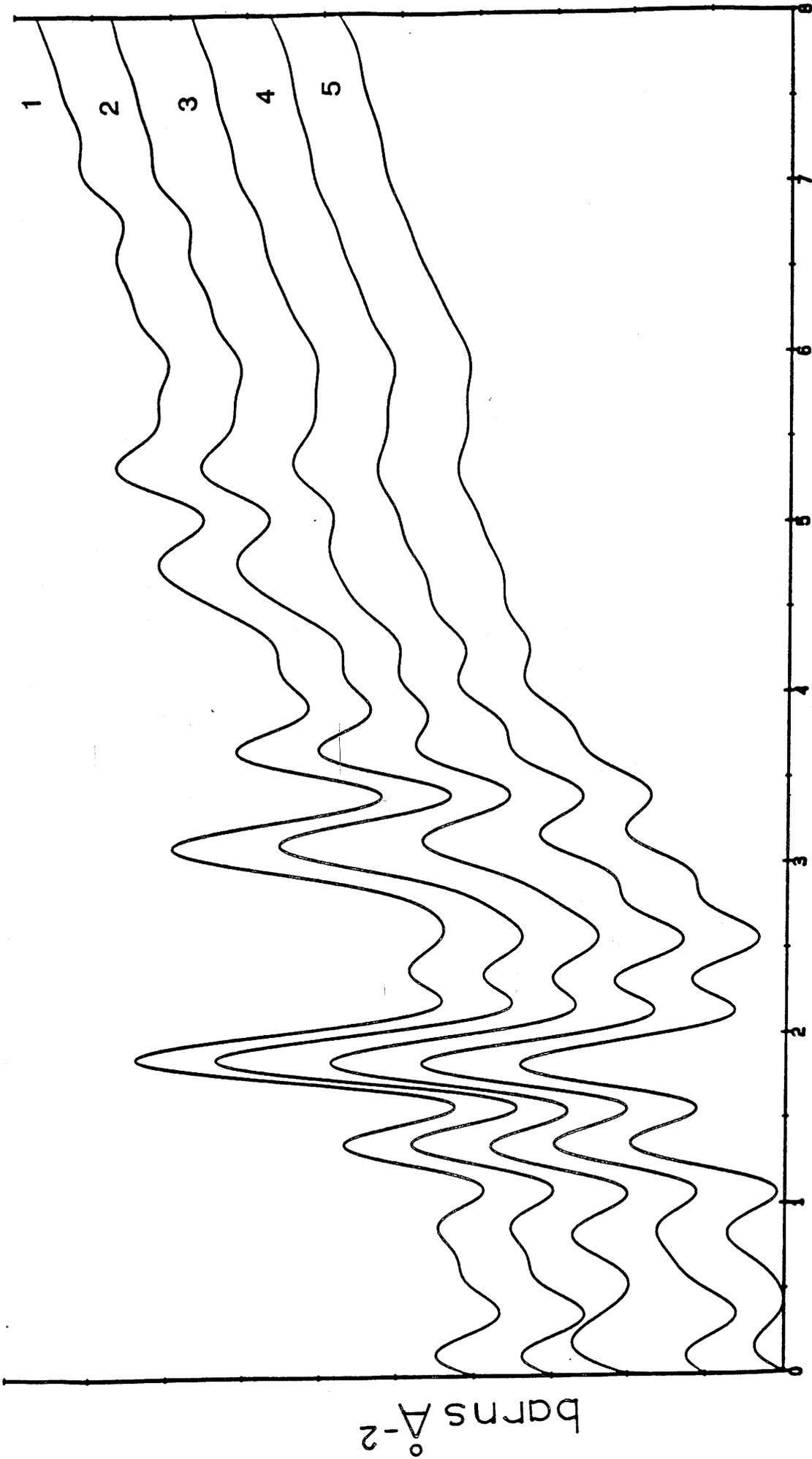


Fig. A.1.7. Fonctions totales réduites de distributions des paires  $T(r)$  des verres binaires de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$  (avec 1:  $x=0,55$ , 2:  $x=0,60$  3:  $x=0,67$  4:  $x=0,71$ , 5:  $x=0,75$ ).

ANNEXE N°2

SPECTROSCOPIE

DE PHOTOELECTRONS X

L'interaction des rayonnements avec la matière libère des électrons issus des niveaux atomiques excités. A la sortie du matériau irradié, certains de ces électrons ont une énergie caractéristique de leur niveau d'origine. Par leur spectrométrie, on peut alors les utiliser pour identifier les atomes, ainsi que pour mesurer les niveaux d'énergie de ces derniers. L'émission des électrons intéresse tous les niveaux, donnant ainsi un spectre plus complexe que celui des rayons X qui proviennent surtout des niveaux profonds ; en compensation, ils fournissent également des informations sur les états de liaison des atomes du matériau étudié.

Les électrons émis ont généralement une énergie faible et sont donc fortement absorbés. Ceux qui arrivent à la surface, avec une énergie supérieure au travail d'extraction, ne proviennent donc que d'une mince couche superficielle dont l'épaisseur est de l'ordre du libre parcours moyen. La spectrométrie des électrons est donc une méthode d'analyse des surfaces, ce qui lui a valu un développement rapide dans ce domaine particulier de la physique et de la chimie du solide [1].

### Principe de base.

Le niveau X des atomes d'un élément A dans un matériau peut être excité par un rayonnement de photons incidents lorsque l'énergie  $E_0$  de ces derniers est supérieure à l'énergie de liaison  $W_x$  du niveau. Il en résulte l'éjection de photoélectrons de ce niveau avec une énergie cinétique à l'émission ( $E_0 - W_x$ ). Ces photoélectrons peuvent quitter l'échantillon, donc être détectés si leur énergie en arrivant à la surface est encore supérieure au travail d'extraction  $e\Phi$  ( $\Phi$  barrière de potentiel du solide).

L'énergie cinétique  $E$  à la sortie de l'échantillon est donc représentée par la relation suivante :

$$E \leq E_p = E_0 - W_x - e\Phi \quad (1)$$

La valeur maximum  $E_p$  de l'énergie correspond aux photoélectrons provenant

d'une couche superficielle dont l'épaisseur est inférieure à leur libre parcours moyen  $l$ . Ceux qui sont émis à une plus grande profondeur perdent une fraction plus ou moins importante de leur énergie par interactions au cours de leur trajet vers la surface.

Le spectre d'énergie des électrons, à leur sortie de l'échantillon, présente un pic fin et intense à la valeur maximale  $E_p$ . Ce pic correspond à la prépondérance des photoélectrons de surface, non absorbés. Si le rayonnement incident est rigoureusement monochromatique et si on connaît le travail d'extraction  $e\Phi$ , la mesure de l'énergie de ce pic permet d'atteindre directement l'énergie  $W_x$  des niveaux électroniques des atomes se trouvant dans la couche de matériau d'épaisseur  $l$ . Pour une énergie de l'ordre du keV, courante avec les photoélectrons,  $l$  est de l'ordre de quelques dizaines d'angstroems. L'énergie des niveaux variant avec l'état de liaison, on dispose ainsi d'une méthode qui, outre l'identification des atomes, permet l'étude de leurs liaisons.

Pour les solides, les énergies de liaisons des électrons sont rapportées au niveau de Fermi. L'échantillon et le spectromètre étant au même potentiel, leur niveau de Fermi est égal ; le travail d'extraction se réduit donc à celui du spectromètre et l'équation (1) devient :

$$E_p = E_0 - W_x - e\Phi_{\text{spectro}} \quad (2)$$

Les échantillons non conducteurs peuvent présenter des effets de charge dûs au départ des photoélectrons ; il en résulte un potentiel mal défini. Pour la mesure précise des énergies de liaison, il est dans tous les cas préférable de se rapporter à un élément témoin en utilisant, par exemple, le pic 1s du carbone toujours présent comme contaminant [2].

Cette technique a permis de mesurer les niveaux d'énergie des éléments avec une grande précision ; des progrès considérables dans la connaissance de la structure électronique fine des atomes et molécules ont été effectués. Un tableau comportant les énergies de tous les niveaux des éléments à partir du lithium a ainsi pu être établi par K. Siegbahn [3].

éléments	$1s^{1/2}$	$2s^{1/2}$	$2p^{1/2}$	$2p^{3/2}$	$3s^{1/2}$	$3p^{1/2}$	$3p^{3/2}$
Li	55						
B	188			5			
C	284			7			
S	2472	229	165	164	16		8

Tableau A.2.1. Valeurs en eV des énergies de liaison des électrons pour les éléments (valeurs correspondant aux tables de Siegbahn) [3].

### Informations sur l'environnement des atomes par la connaissance du déplacement chimique.

Le spectre de photoélectrons comprend des pics provenant des niveaux atomiques extérieurs dont l'énergie est sensible à l'état de liaison chimique des atomes et à leur environnement. Bien que ne participant pas aux liaisons chimiques, qui sont le fait des électrons de valence, les électrons des niveaux de coeur voient également leur énergie de liaison influencée par celles-ci. La position du pic de photoélectron d'un niveau donné d'un élément dépend donc directement de son état chimique. En se rapportant à la position des pics donnés par des éléments purs pris comme témoins, la mesure du déplacement d'un pic, dit déplacement chimique, apporte des informations sur les états de liaison de surface d'un solide, par exemple le degré d'oxydation de métaux, la coordinence, etc...

Un modèle souvent utilisé, appelé modèle à potentiel électrostatique, permet de rationaliser et même de fournir des directives simples pour déduire le sens et l'ordre de grandeur des déplacements chimiques de niveaux de coeur. Il est possible, par exemple, de prédire que l'énergie de liaison croît algébriquement avec le degré d'oxydation ou plus précisément avec la charge des photoélectrons partielle de l'élément (pour un même environnement atomique considéré).

### Analyse quantitative de surface.

Théoriquement l'analyse quantitative par photoélectron est possible. En pratique, l'analyse n'est que semi-quantitative en raison de l'extrême sensibilité de l'émission d'électrons à l'état de surface.

L'intensité mesurée d'un pic donné d'un élément A est proportionnelle à :

- la section efficace  $\sigma$  d'excitation du niveau considéré de cet élément,
- la profondeur d'échappement des électrons, assimilable au libre parcours moyen  $l$  des photoélectrons mesurés,
- au facteur de transmission  $\tau$  du spectromètre-détecteur.

$$I_A = I_0 [N(v) \cdot \sigma \cdot l \cdot \tau]_A \quad (3)$$

où  $N(v)$  est le nombre d'atomes A par unité de volume.

La précision à attendre sur les concentrations en surface est de l'ordre de 10-30%.

[1] J.P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod.

[2] B. Carrière, J.P. Deville, Test de calibration d'analyseurs XPS. Le vide, 215,119 (1983)

[3] K. Siegbahn, Atomic, molecular et solid state structure studied by means of electron spectroscopy, Almquist Wicksells, Upsula (1967).

ANNEXE N°3

MESURES D'IMPEDANCES COMPLEXES

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

### Electrodes non-bloquantes

Ce sont des électrodes capables de fournir ou d'accepter les ions mobiles. Le diagramme d'impédance obtenu est similaire à celui d'un circuit électrique qui comprendrait une résistance  $R$  en parallèle avec une capacité  $C$  (fig. A.3.1.).

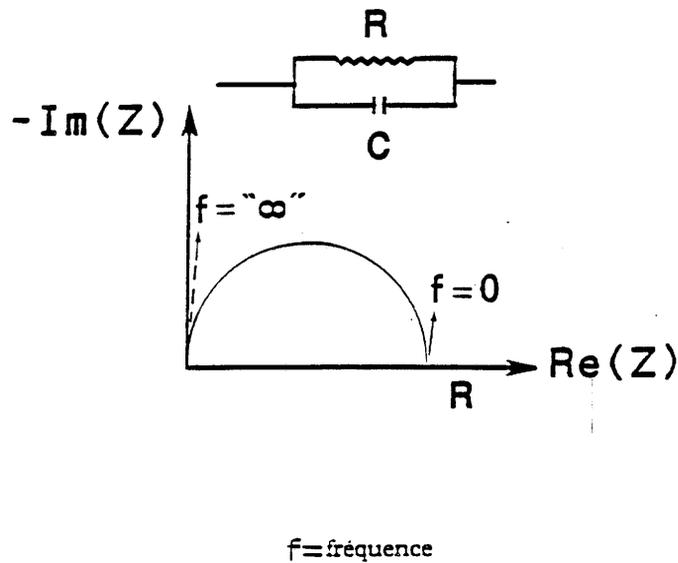


Fig. A.3.1. Circuit électrique équivalent et diagramme d'impédance complexe pour un matériau conducteur ionique dans le cas d'une étude avec des électrodes non bloquantes.

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

$$(\text{Re}(Z) - R/2)^2 - \text{Im}(Z)^2 = R^2/4 \quad (1)$$

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

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

### Electrodes bloquantes

Ce type d'électrodes (or, platine, carbone...) ne permet pas le transfert des ions mobiles entre l'électrolyte et les électrodes. Ce phénomène se traduit par une capacité  $C'$  en série avec l'échantillon (fig. A.3.2.).

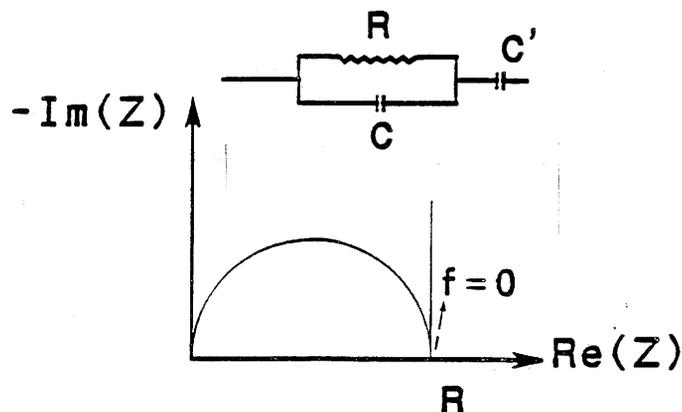


Fig. A.3.2. Circuit électrique équivalent et diagramme d'impédance complexe pour un matériau conducteur ionique dans le cas d'une étude avec des électrodes bloquantes.

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

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

Par contre, lorsque l'on utilise des électrodes de  $\text{TiS}_2$ , comme dans ce travail, qui ne sont pas parfaitement bloquantes, la droite à la fin du demi-cercle du diagramme d'impédance fait un angle voisin de  $45^\circ$  avec l'axe des réels (fig. A.3.3.). Ce comportement est caractéristique d'une impédance dite de Warburg, il est lié à un phénomène de diffusion ; en effet,  $\text{TiS}_2$  est un conducteur électronique qui offre la possibilité d'intercalation du lithium.

La résistance de l'échantillon sera prise au début du phénomène d'électrode comme nous pouvons le voir sur la figure A.3.3.. On peut remarquer sur cette figure que l'on n'observe pas la totalité du demi-cercle, ceci est inhérent au fait que le générateur ne peut fournir de fréquences supérieures à 100kHz.

Pour les mesures de conductivité ionique, nous avons vu dans la partie I.2.7 que nous avons utilisé un générateur de fréquences (Solartron 1174). M. Ménétrier a développé des algorithmes informatiques permettant de piloter à l'aide d'un HP 1000 le système de mesures, la régulation de la température, le choix de l'échantillon et de la résistance de référence la mieux adaptée à chacun d'entre eux et à chaque fréquence. Pour compléter l'automatisation de ce système, nous avons, dans le cadre de ce travail, développé un algorithme informatique permettant de traiter les fichiers d'impédance complexe. L'organigramme de cet algorithme présenté dans la partie I.2.7 sera décrit ci-dessous.

Le programme demande d'abord à l'utilisateur un certain nombre de paramètres concernant les fichiers d'impédance complexe (localisation dans le disque dur de l'ordinateur, leur nombre correspondant aux différentes températures) et l'échantillon (son nom et son épaisseur). L'utilisateur doit ensuite préciser la forme de l'échantillon (cylindrique ou carrée) puis, soit son diamètre ou sa surface de manière à calculer son facteur géométrique. Le programme a été conçu de façon à pouvoir traiter les fichiers des échantillons étudiés avec différents types d'électrodes, car comme nous venons de le voir, leurs diagrammes d'impédance complexe ne sont pas identiques.

Le programme propose ensuite à l'utilisateur le choix de l'impression des résultats soit sur l'écran de l'ordinateur, soit sur l'imprimante. Il commence alors le

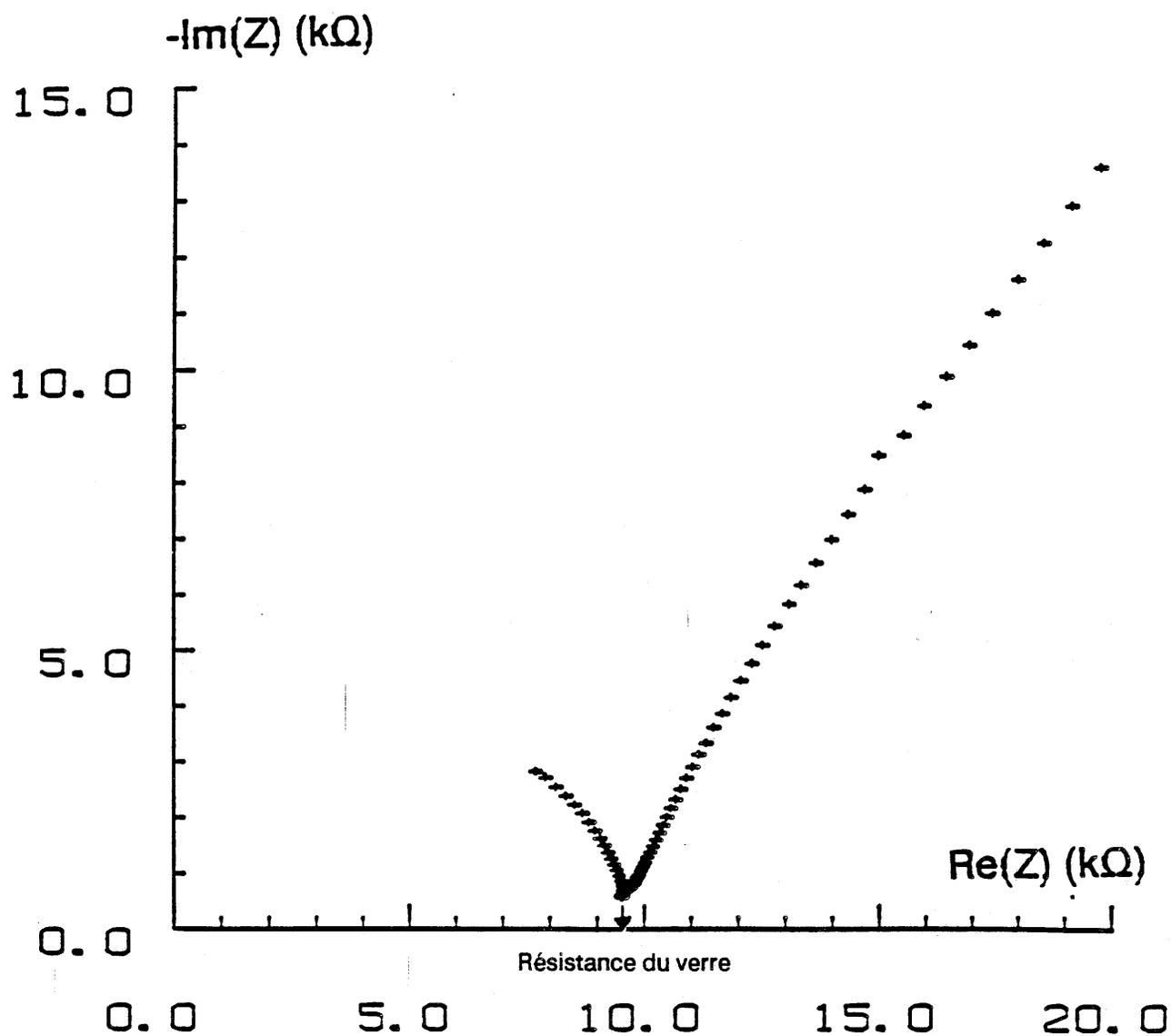


Fig. A.3.3. Diagramme d'impédance complexe du verre de composition  $0,33\text{B}_2\text{S}_3$   $0,67\text{Li}_2\text{S}$ .

traitement en déterminant pour chaque température, la résistance de l'échantillon puis calcule  $\log\sigma$  et  $1000/T$  qu'il range dans deux fichiers.

Fichier n°1 comprenant les couples température résistance (T,R)

Fichier n°2 comprenant les couples  $1000/T$  et le logarithme de la conductivité.

Il existe une option permettant de modifier ces fichiers si pour une raison quelconque, un couple de valeurs est erroné.

Finalement, le programme calcule, par régression linéaire à partir des points expérimentaux, la (ou les) droites d'Arrhénius (fig. A.3.4.) (suivant si l'utilisateur a programmé, pour l'acquisition des données, la montée en température ou la montée et la descente).

Il propose alors sous forme d'un tableau, les paramètres suivants :

Ea énergie d'activation,  
 $\log\sigma_0$  facteur préexponentiel,  
 $\log\sigma_{25^\circ\text{C}}$  conductivité à température ambiante.

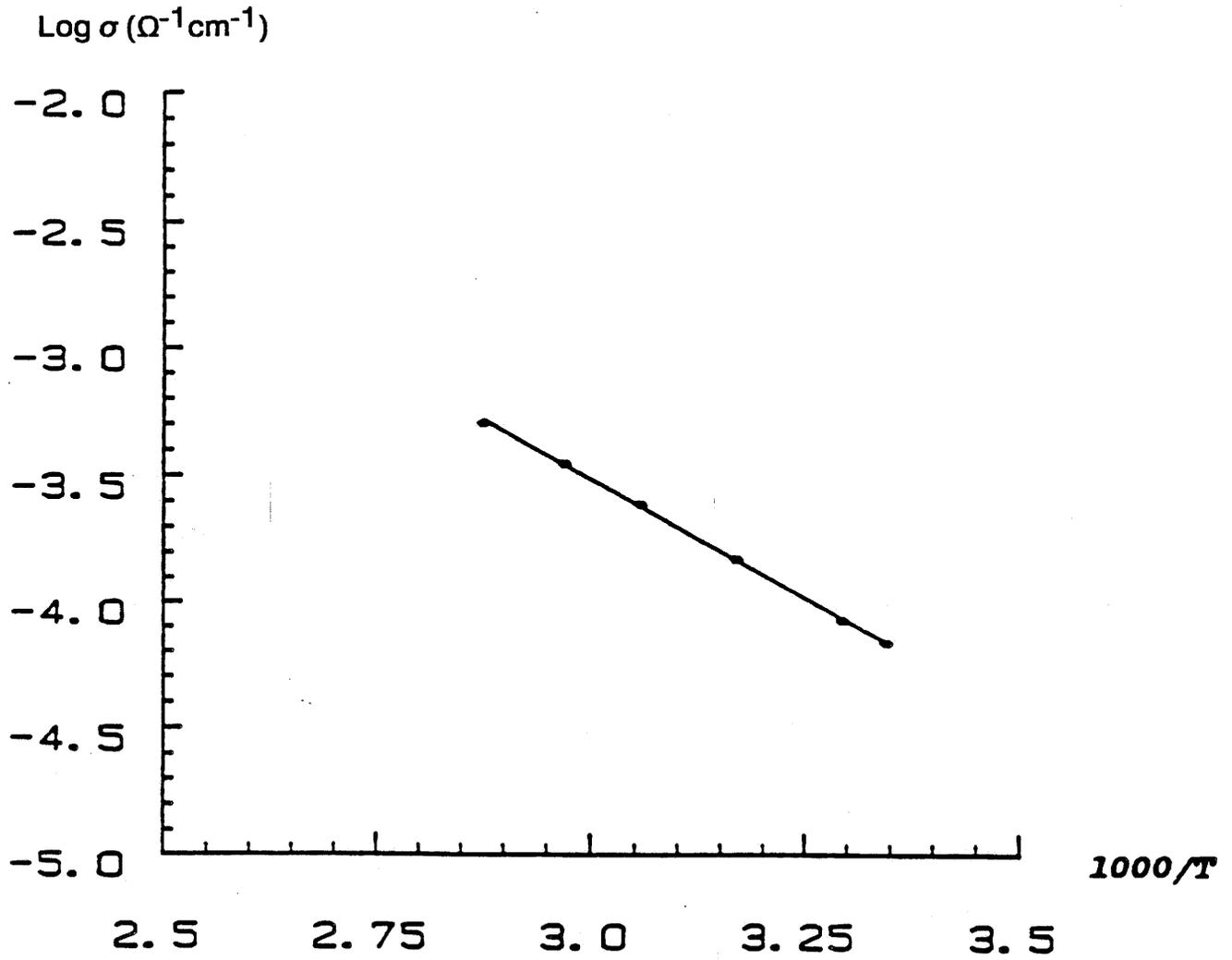


Fig. A.3.4. Droite d'Arrhénus calculée (-) par régression linéaire à partir des points expérimentaux (\*) pour le verre de composition  $0,33\text{B}_2\text{S}_3$   $0,67\text{Li}_2\text{S}$ .

LISTE DES FIGURES

- Fig. I.1.1. Domaine d'existence des verres de composition  $(1-y)[(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \ x\text{Li}_2\text{S}] \ y\text{LiI}$ .
- Fig. I.2.1. Diffractomètre deux axes  $\text{D}_4\text{B}$  pour l'étude de matériaux désordonnés.
- Fig. I.2.2. Courbe de calorimétrie différentielle du verre de composition  $0,33\text{B}_2\text{S}_3 \ 0,67\text{Li}_2\text{S}$  montrant la détermination de  $T_g$ . Vitesse de montée en température :  $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ .
- Fig. I.2.3. Schéma du circuit électrique de mesure d'impédance complexe.
- Fig. I.2.4. Organigramme de l'algorithme informatique permettant de traiter les fichiers de mesures d'impédance complexe.
- Fig. II.1.1. Représentation schématique de l'angle  $\Theta_{ijk}$  entre les liaisons  $ij$  et  $jk$ .
- Fig. II.2.1. Projection sur le plan  $xOy$  de la structure cristalline de  $\text{B}_2\text{S}_3$  proposée par H.Y. Chen [7].
- Fig. II.2.2. Projection de la structure cristalline de  $\text{B}_2\text{S}_3$  proposée H. Diercks at al. [8].
- Fig. II.2.3. Représentation schématique d'une chaîne de la structure proposée pour  $\text{B}_2\text{S}_3$  vitreux par A. Hojjaji [9].
- Fig. II.2.4. Représentation schématique des entités structurales proposées par A. Hojjaji pour les verres de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \ x\text{Li}_2\text{S}$  ( $x=0,50, 0,67, 0,75$ ) [9].

- Fig. II.3.1. Spectres de diffusion de rayons X obtenus sur diffractomètre Philips ( $\lambda=0.70926\text{\AA}$ ) pour :
- 1 : Le capillaire de silice et  $B_2S_3$  vitreux.
  - 2 : Le capillaire de silice vide.
- Fig. II.3.2. Représentation schématique d'une portion de chaîne de la structure proposée pour  $B_2S_3$  vitreux.
- Fig. II.3.3. Organigramme du programme permettant de construire des structures hypothétiques de  $B_2S_3$  vitreux.
- Fig. II.3.4. Représentations schématiques des entités structurales pouvant intervenir dans la construction d'une structure hypothétique de  $B_2S_3$ .
- Fig. II.3.5. Représentation des différents angles  $\Theta_1$ ,  $\Theta_2$ ,  $\Theta_3$ , entre les entités structurales.
- Fig. II.3.6. Représentation schématique de l'angle  $\Theta_4$  entre deux triangles  $BS_3$  partageant un arête.
- Fig. II.3.7. Représentation de deux chaînes extraites de la structure hypothétique de  $B_2S_3$  satisfaisant le critère de densité représenté à la figure II.3.9.
- Fig. II.3.8. Représentation de trois chaînes extraites de la structure hypothétique de  $B_2S_3$  satisfaisant le critère de densité représenté à la figure II.3.9.
- Fig. II.3.9. Représentation de la variation de la densité calculée (—) en fonction du rayon  $r$  d'une sphère prise à l'intérieur de la structure hypothétique de  $B_2S_3$  ; (---) densité expérimentale.

- Fig. II.3.10. Représentation des fonctions de distributions radiales partielles et totale du modèle construit par le programme.  
 1 : RDF partielle ( $J_{B-B}(r)$ ) correspondant aux corrélations B-B représentées sur la figure II.3.11.  
 2 : RDF partielle ( $J_{S-S}(r)$ ) correspondant aux corrélations S-S représentées sur la figure II.3.11.  
 3 : RDF partielle ( $J_{B-S}(r)$ ) correspondant aux corrélations B-S représentées sur la figure II.3.11.  
 4 : RDF totale ( $J_{TOT}(r)$ ).
- Fig. II.3.11. Représentation des distances intra-chaîne correspondant aux pics représentés sur les fonctions de distributions partielles et totale sur la figure II.3.10.
- Fig. II.4.1. Illustration schématique de la relation entre les paramètres structuraux de l'ordre à courte distance : longueur  $r_1$  de la liaison entre premiers voisins, distance  $r_2$  entre seconds voisins et de l'angle  $\Theta$  entre les liaisons, pour les deux premiers pics de la RDF.
- Fig. II.4.2. Fonctions totales réduites de distributions des paires  $T(r)$  des verres binaires de composition  $(1-x)B_2S_3 \cdot xLi_2S$  (avec 1:  $x=0,55$ , 2:  $x=0,60$  3:  $x=0,67$  4:  $x=0,71$ , 5:  $x=0,75$ ).
- Fig. II.4.3. Représentation de l'entité orthothioborate  $BS_3^{3-}$ .
- Fig. II.4.4. Evolution de la distance prise au sommet du pic 2 des fonctions  $T(r)$  en fonction du taux  $x$  de  $Li_2S$  dans les verres binaires de composition  $(1-x)B_2S_3 \cdot xLi_2S$ .
- Fig. II.4.5. Représentation des deux fonctions gaussiennes 1 et 2 construites respectivement centrées sur  $1.84\text{\AA}$  et  $1.96\text{\AA}$  et de la fonction gaussienne calculée 3 par sommation des deux précédentes afin d'évaluer la distance  $d_{BIV-S}$ .
- Fig. II.4.6. Entité structurale contenant les atomes de bore  $B_{IV}$  proposée par A. Hojjaji [9].

- Fig. II.4.7. Entité structurale contenant les atomes de bore B<sub>IV</sub>, tétrathioborates, proposée lors de ce travail.
- Fig. II.4.8. Représentation de l'octaèdre [Li<sup>+</sup>(S<sup>-</sup>)<sub>6</sub>]
- Fig. II.4.9. Représentation des distances B<sub>A</sub>-B<sub>B</sub> et S<sub>1</sub>-S<sub>3</sub>, dans le métathioborate, composantes du pic à 3,12-3,18Å.
- Fig. II.4.10. Représentation de l'angle  $\alpha$  dans le tétraèdre BS<sub>4</sub>.
- Fig. II.4.11. Représentation des distances B<sub>C</sub>-B<sub>E</sub> et S<sub>4</sub>-S<sub>5</sub>, dans l'entité tétrathioborate, composantes du pic à 3,12-3,18Å.
- Fig. II.4.12. Représentation de la distance B<sub>B</sub>-S<sub>1</sub>, dans les métathioborates, composante du pic à 3,70Å.
- Fig. II.4.13. Représentation des distances B<sub>B</sub>-S<sub>3</sub> dans les tétrathioborates, composantes du pic à 3,70Å.
- Fig. II.4.14. Représentation de la distance d<sub>B<sub>A</sub>-B<sub>B</sub></sub> dans le pyrothioborate.
- Fig. II.4.15. Représentation des distances B<sub>C</sub>-B<sub>D</sub> dans le tétrathioborate, composantes du pic à 4,00-4,20Å.
- Fig. II.4.16. Représentation des distances S<sub>A</sub>-S<sub>B</sub> dans l'octaèdre, composantes du pic à 4,00-4,20Å.
- Fig. II.4.17. Représentation des distances B<sub>A</sub>-S<sub>5</sub> dans le métathioborate, composantes du pic à 4,80Å.
- Fig. II.4.18. Représentation des distances B<sub>B</sub>-S<sub>10</sub>, B<sub>B</sub>-S<sub>7</sub> et B<sub>B</sub>-S<sub>1</sub> dans le tétrathioborate.
- Fig. II.4.19. Représentation de la distance B<sub>A</sub>-S<sub>4</sub>, dans le pyrothioborate, composantes du pic à 4,80Å.
- Fig. II.4.20. Représentation des distances B<sub>A</sub>-B<sub>C</sub>, S<sub>1</sub>-S<sub>4</sub> et S<sub>1</sub>-S<sub>5</sub>, dans le métathioborate, composantes du pic à 5,39Å.

- Fig. II.4.21. Représentation des distances  $B_A-S_7$ ,  $S_1-S_4$ ,  $S_3-S_6$  et  $S_6-S_7$  dans le tétrathioborate, composantes du pic à 5,39Å.
- Fig. II.4.22. Représentation de la distance  $S_1-S_4$ , dans le pyrothioborate, composantes du pic à 5,39Å.
- Fig. II.5.1. Spectres obtenus pour l'échantillon fracturé dans la boîte à gants.  
 a: Pics  $B_{1S}$  de  $B_2S_3$  avant décapage,  
 b: Pics  $B_{1S}$  de  $B_2S_3$  après décapage,  
 c: Pics  $S_{2p_{3/2-1/2}}$  de  $B_2S_3$  avant décapage,  
 d: Pics  $S_{2p_{3/2-1/2}}$  de  $B_2S_3$  après décapage.
- Fig. II.5.2. Pics  $B_{1S}$  de  $B_2S_3$  obtenus pour l'échantillon fracturé dans la chambre de préparation.
- Fig. II.5.3. Pics  $S_{2p_{3/2-1/2}}$  de  $B_2S_3$  obtenus pour l'échantillon fracturé dans la chambre de préparation.
- Fig. II.6.1. Structure du macrotétraèdre  $[B_{10}S_{20}]$  fragment de la structure polymérique  $[B_{10}S_{16}S_4/2^{6-}]_n$  selon P. Zum Hebel [12].
- Fig. II.6.2. Projection en parallèle à  $[001]$  d'une maille de  $Li_{6+2x}[B_{10}S_{16}]S_x$  ( $x \approx 2$ ) selon P. Zum Hebel [12].
- Fig. II.6.3. Spectres X obtenus pour les phases  $Li_6B_{10}S_{18}$  et  $Li_3BS_3$  lors de ce travail.
- Fig. III.2.1. Evolution de  $T_g$  en fonction du taux  $x$  de  $Li_2S$  dans les verres binaires de composition  $(1-x)B_2S_3 \cdot xLi_2S$ .
- Fig. III.2.2. Evolution de  $T_g$  en fonction du taux  $y$  de  $LiI$  dans les verres ternaires de composition  $(1-y)[(1-x)B_2S_3 \cdot xLi_2S] \cdot yLiI$ .
- Fig. III.3.1. Variation de la concentration en ions lithium  $C_{Li^+}$  dans les verres binaires de composition  $(1-x)B_2S_3 \cdot xLi_2S$ .

- Fig. III.4.1. Variation de  $E_a(a)$ ,  $\log\sigma_0(b)$  et de  $\log\sigma_{25^\circ\text{C}}(c)$  en fonction du taux  $x$  de  $\text{Li}_2\text{S}$  dans les verres binaires de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$ .
- Fig. III.4.2. Variation de  $E_a(a)$ ,  $\log\sigma_0(b)$  et de  $\log\sigma_{25^\circ\text{C}}(c)$  en fonction du taux  $x$  de  $\text{Li}_2\text{S}$  dans les verres binaires de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$ .  
 ▲ : Selon J. Kennedy [12],  
 \* : Ce travail.
- Fig. III.4.3. Variation du "decoupling index" en fonction du taux  $x$  de  $\text{Li}_2\text{S}$  dans les verres binaires de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$ .
- Fig. III.4.4. Variation de  $E_a(a)$ ,  $\log\sigma_0(b)$  et de  $\log\sigma_{25^\circ\text{C}}(c)$  en fonction du taux  $y$  de  $\text{LiI}$  pour quatre séries de verres ternaires de composition  $(1-y)[(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}] \cdot y\text{LiI}$ .
- Fig. III.4.5. Variation du pourcentage d'atomes de soufre pontants (par rapport au nombre total d'atomes de soufre) en fonction du taux  $x$  de  $\text{Li}_2\text{S}$  dans les verres binaires de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$ .
- Fig. III.5.1. Représentation de la configuration de l'état fondamental (pour plus de clarté de la figure les sphères représentées n'ont pas des rayons proportionnels aux rayons ioniques).
- Fig. III.5.2. Représentation de la configuration de l'état excité (pour plus de clarté de la figure les sphères représentées n'ont pas des rayons proportionnels aux rayons ioniques).
- Fig. III.5.3. Représentation de la configuration de l'état fondamental et des distances inter-ions.
- Fig. III.5.4. Représentation de la configuration de l'état excité et des distances inter-ions.

- Fig. III.5.5. Représentation des angles entre les différents dipôles induits par les défauts et l'axe Ox passant par le centre des octaèdres et la face partagée.
- Fig. III.5.6. Variation de l'énergie totale  $\Delta E$  (différence entre les énergies des états excité et fondamental) en fonction de  $\delta$ , pour  $E_G^R/E_G^C=0,34$  et  $\rho=0,34 \cdot 10^{-8}\text{cm}$ .
- Fig. III.5.7. Variation de l'énergie d'activation  $E_a$  en fonction de  $r$  (a),  
Variation de  $\delta$  (l'élargissement de la fenêtre de diffusion) en fonction de  $r$  (b),  
Variation de la constante de force  $P$  en fonction de  $r$  (c),  
Variation du volume d'activation  $\Delta V_B$  en fonction de  $r$  (d),  
pour  $E_G^R/E_G^C=0,34$  et 1:  $\rho=0,30 \cdot 10^{-8}\text{cm}$  2:  $\rho=0,32 \cdot 10^{-8}\text{cm}$   
3:  $\rho=0,34 \cdot 10^{-8}\text{cm}$ .
- Fig. III.6.1. Variation, généralement observée, de la conductivité ionique en fonction de la fréquence.
- Fig. III.6.2. Variation, généralement observée, de la conductivité ionique en fonction de  $1/T$ .
- Fig. III.6.3. Variation du paramètre  $s$  en fonction de la température  $T$  pour les verres binaires de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$   
a:  $x=0,55$  b:  $x=0,67$  c:  $x=0,75$ .
- Fig. III.6.4. Variation de  $\sigma$  en fonction de la température pour différentes fréquences pour le verre de composition  $0,25\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 0,75\text{Li}_2\text{S}$   
1) dc 2)  $10^3\text{Hz}$  3)  $10^4\text{Hz}$  4)  $10^5\text{Hz}$  5)  $10^6\text{Hz}$
- Fig. A.1.1. Spectres de diffusion de neutrons  $I_i(\Theta)$  en fonction de  $2\Theta$  obtenus sur le D<sub>4</sub>b (ILL) pour cinq verres binaires de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$   
(1)  $x=0,55$  2)  $x=0,60$  3)  $x=0,67$  4)  $x=0,71$  5)  $x=0,75$ .)
- Fig. A.1.2. Spectres de diffusion de neutrons d'un barreau de vanadium (1), du verre de composition  $0,29\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 0,71\text{Li}_2\text{S}$  (2) et du container en vanadium vide (3).

- Fig. A.1.3. Spectre  $I_a(Q)$  corrigé de la contribution du container, d'absorption, auto diffusion, Plazeck et calibrée en intensité par rapport au vanadium en fonction du moment de transfert  $Q$  (1) ; spectre corrigé de la contribution de "l'eau" (2) ; spectre renormalisé (3) ; spectre avec soustraction de la contribution au petits angles (4).
- Fig. A.1.4. Spectre  $I_a(Q)$  corrigé et calibré en intensité avant (1) et après (2) la correction de "l'eau" et la renormalisation.
- Fig. A.1.5. Facteur de structure des verres binaires de composition  $(1-x)B_2S_3 xLi_2S$   
(1)  $x=0,55$  2)  $x=0,60$  3)  $x=0,67$  4)  $x=0,71$  5)  $x=0,75$ .)
- Fig. A.1.6. Courbe  $Q(S(Q)-1)$  calculée pour la transformée de Fourier du verre de composition  $0,29B_2S_3 0,71Li_2S$ .
- Fig. A.1.7. Fonctions totales réduites de distributions des paires  $T(r)$  des verres binaires de composition  $(1-x)B_2S_3 xLi_2S$  (avec 1:  $x=0,55$ , 2:  $x=0,60$  3:  $x=0,67$  4:  $x=0,71$ , 5:  $x=0,75$ ).
- Fig. A.3.1. Circuit électrique équivalent et diagramme d'impédance complexe pour un matériau conducteur ionique dans le cas d'une étude avec des électrodes non bloquantes.
- Fig. A.3.2. Circuit électrique équivalent et diagramme d'impédance complexe pour un matériau conducteur ionique dans le cas d'une étude avec des électrodes bloquantes.
- Fig. A.3.3. Diagramme d'impédance complexe du verre de composition  $0,33B_2S_3 0,67Li_2S$ .
- Fig. A.3.4. Droite d'Arrhénius calculée (-) par régression linéaire à partir des points expérimentaux (\*) pour le verre de composition  $0,33B_2S_3 0,67Li_2S$ .

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau II.4.1. Distances inter-atomiques observées sur les fonctions totales réduites de distribution des paires pour les différentes compositions vitreuses.
- Tableau II.4.2. Position du second pic sur les fonctions totales réduites de distributions des paires des verres de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$ .
- Tableau II.4.3. Evaluation de la longueur de la liaison entre les atomes de bore en coordinence IV et les atomes de soufre à partir de la distance observée au sommet du second pic sur les fonctions totales réduites de distributions des paires des verres de composition  $(1-x)\text{B}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{S}$ .
- Tableau II.4.4. Variation de la distance entre les atomes de soufre du tétraèdre pour différents angles entre l'une des liaisons B-S et les autres.
- Tableau II.4.5. Valeurs et nature des distances inter-atomiques observées sur les fonctions totales réduites de distribution des paires et calculées.
- Tableau II.5.1. Energies de liaisons (eV) (largeur à mi-hauteur) et pourcentages relatifs des éléments dans  $\text{B}_2\text{S}_3$  fracturé dans la boîte à gants, avant décapage et après décapage.
- Tableau II.5.2. Pourcentage des différents types d'atomes de soufre dans les deux structures cristallines de  $\text{B}_2\text{S}_3$  proposées par H. Chen [7] et H. Diercks [8].

- Tableau II.5.3. Energies de liaisons (eV) (largeur à mi-hauteur) et pourcentages relatifs des éléments dans  $B_2S_3$  fracturé dans la chambre de préparation.
- Tableau II.6.1. Spectres de diffraction des rayons X des différentes phases mentionnées par F. Chopin [13].
- Tableau II.6.2. Spectres obtenus pour la phase  $Li_{6+2x}[B_{10}S_{18}]S_x$  ( $x \approx 2$ ) par P. Zum Hebel [12] et pour la phase  $Li_4B_6S_{11}$  par F. Chopin [13].
- Tableau III.1.1. Conductivité ionique (énergie d'activation, facteur préexponentiel et conductivité à température ambiante), température de transition vitreuse et densité pour trois compositions vitreuses obtenues par deux méthodes de préparation (pour le type 1 la vitesse de trempe est plus élevée que pour le type 2).
- Tableau III.2.1. Variation de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) obtenue pour les verres de composition  $(1-x)B_2S_3 \cdot xLi_2S$  par DSC.
- Tableau III.3.1. Densité expérimentale, concentration en ions  $Li^+$  et distance entre les ions  $Li^+$  ( $d_{Li^+-Li^+}$ ) dans les verres de composition  $(1-x)B_2S_3 \cdot xLi_2S$ .
- Tableau III.3.2.a. Densités expérimentale et calculée, concentration en ions  $Li^+$  et distance entre les ions  $Li^+$  ( $d_{Li^+-Li^+}$ ) dans les verres de composition  $(1-y)[0,33B_2S_3 \cdot 0,67Li_2S] \cdot yLiI$ .
- Tableau III.3.2.b. Densités expérimentale et calculée, concentration en ions  $Li^+$  et distance entre les ions  $Li^+$  ( $d_{Li^+-Li^+}$ ) dans les verres de composition  $(1-y)[0,29B_2S_3 \cdot 0,71Li_2S] \cdot yLiI$ .
- Tableau III.4.1. Variations de  $\log \sigma_{25^\circ C}$ ,  $\log \sigma_0$  et  $E_a$  (eV) dans les verres de composition  $(1-x)B_2S_3 \cdot xLi_2S$  selon J. Kennedy [12].
- Tableau III.4.2.a. Variation du rapport  $\rho/\rho_M$  dans les verres de composition  $(1-y)[0,33B_2S_3 \cdot 0,67Li_2S] \cdot yLiI$ .

Tableau III.4.2.b. Variation du rapport  $p\rho/M$  dans les verres de composition  $(1-y)[0,29B_2S_3\ 0,71Li_2S]\ yLiI$ .

Tableau III.5.1. Valeurs des différentes énergies pour les configurations des états fondamental et excité pour plusieurs valeurs de B et donnant un rapport  $E_G^R/E_G^C = 0.34$  et pour  $r = 2.0\text{\AA}$ .

Tableau III.5.2. Valeurs des différentes énergies pour les configurations des états fondamental et excité pour plusieurs valeurs de B et donnant un rapport  $E_G^R/E_G^C = 0.34$  et pour  $r = 2.25\text{\AA}$ .

Tableau III.5.3. Valeurs des différentes énergies pour les configurations des états fondamental et excité pour plusieurs valeurs de B et donnant un rapport  $E_G^R/E_G^C = 0.34$  et pour  $r = 2.50\text{\AA}$ .

Tableau A.2.1. Valeurs en eV des énergies de liaison des électrons pour les éléments (valeurs correspondant aux tables de Siegbahn).

*Vu et approuvé*  
*Talence, le*  
*Le Président de l'Université Bordeaux I*