

Ecole thématique « Verre et Diffusion »

Cours Mardi 05 Octobre 2021

Conductivité ionique dans les verres ($T < T_g$)

Annie PRADEL – ICGM Université de Montpellier

Les principaux modèles de conductivité

Etude couplée diffusion de traceurs radioactifs et conductivité

- **Technique expérimentale de la mesure du coefficient de diffusion d'un traceur**
- **Etude d'un cas : verres thiogermanates d'argent**

Effet d'alcalins mixtes, effet de cations mixtes (compétition entre modificateurs)

Effet de compétition entre formateurs (borophosphates de lithium, thio-germanosilicates de lithium)

Verre conducteur ionique

Formateur de réseau + modificateur de réseau



Dépolymérisation du réseau

création d'oxygène non pontant

Li^+ au voisinage de ces ions non pontants

Sous l'effet d'un champ électrique, déplacement des charges Li^+

Log σ

$$\sigma = n Z e \mu$$

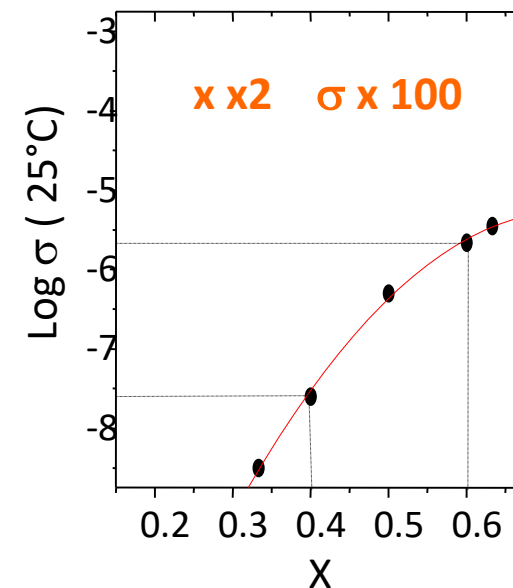
$$\sigma = \sigma_0 / T \exp(-E_\sigma / kT)$$

Loi d'Arrhenius

Large domaine de compositions

$$\sigma = f(x)$$

Verres $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ $0 \leq x \leq 0.66$ (mole)



Modèle d'Anderson-Stuart

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

$$\sigma = f(x)$$

$\sigma_0 \sim ct$ ($\log \sigma_0 \sim 3$ pour les verres oxydes)

E_σ diminue quand x augmente

$$E_\sigma = E_b + \Delta E_s$$

Contribution d'origine électrostatique

Contribution due à la déformation du réseau

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

r rayon ionique du cation

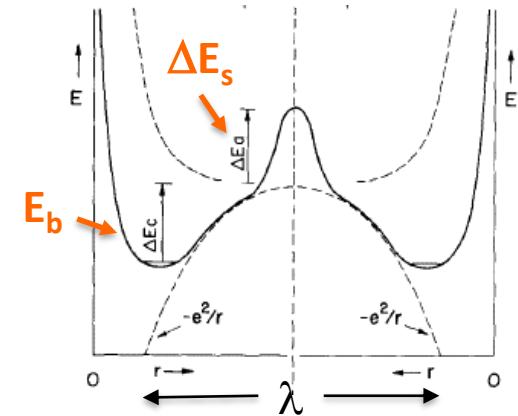
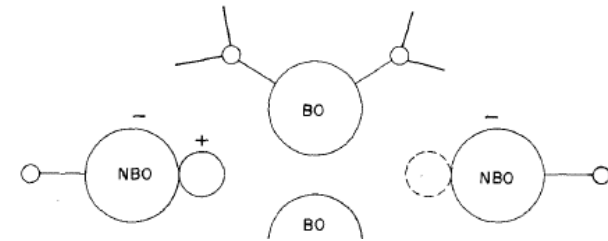
r_D rayon de l'interstice que traverse le cation

G module de cisaillement (varie peu avec x)

$$E_b = 1/\gamma [zz'e^2/(r+r') - zz'e^2/\lambda/2]$$

γ paramètre de covalence (augmente faiblement avec x)

λ distance entre deux sites (diminue quand x augmente)



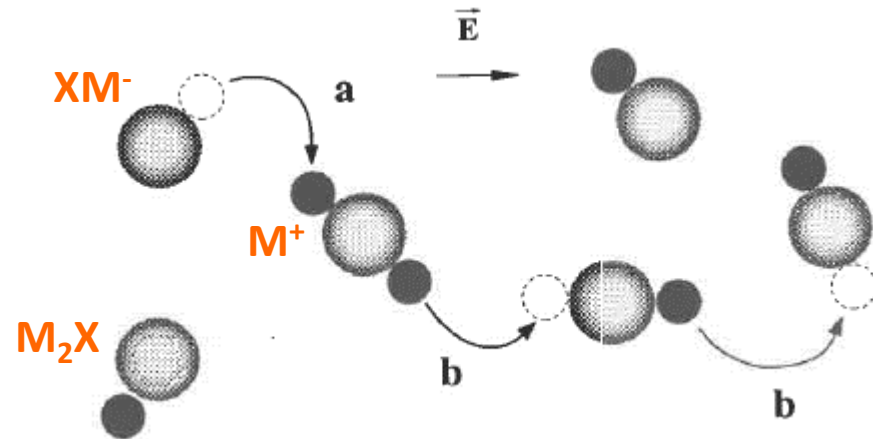
Modèle des électrolytes faibles (phénoménologique)

Verre = Electrolyte faible

$\epsilon_r = 5-10$ dans verres oxydes

Solvant = formateur de réseau

Soluté = modificateur de réseau



$$\sigma = cte (a_{M_2X})^{1/2}$$

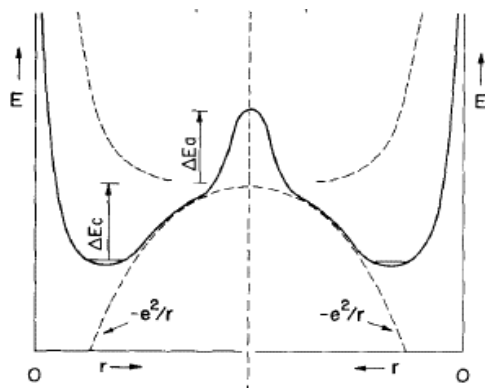
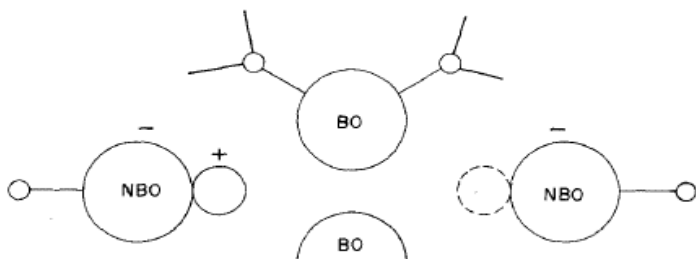
Démontré expérimentalement pour silicates de sodium*,
phosphates d'argent**, borates de lithium***



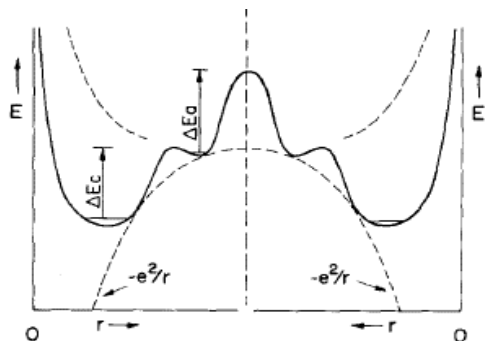
$$\sigma = cte [M^+] \quad [M^+] = \text{concentration en ions mobiles}$$

$$\mu = cte$$

Modèles Statiques



Modèle Anderson-Stuart (électrolytes forts)



Modèle des électrolytes faibles

Faible nombre de porteurs mobiles à chaque instant

Mobilité constante

Aspect prédictif des modèles

Polarisabilité du réseau (I)

Modèle des électrolytes faibles



Modèle d'Anderson-Stuart

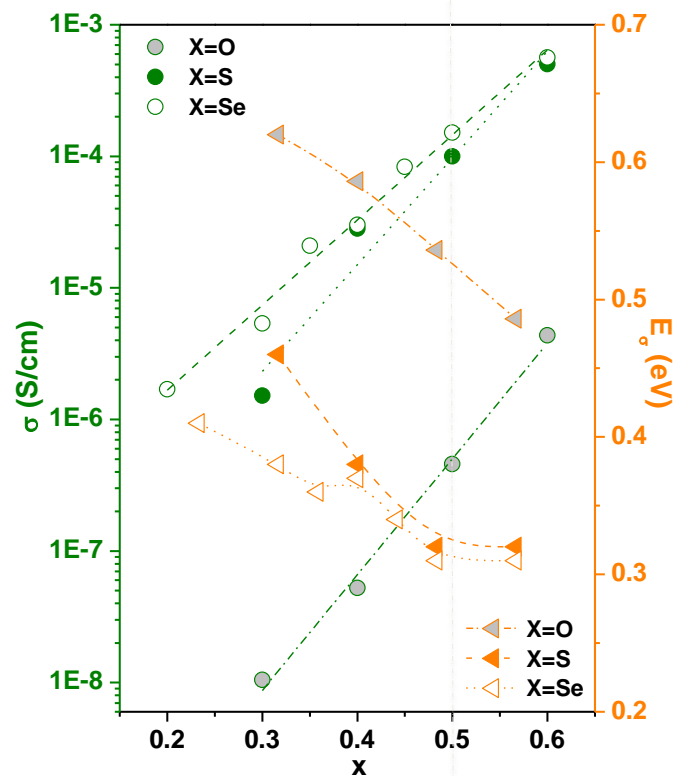


O S Se

Polarisabilité 3.1 7.3 7.5

Rôle du chalcogène

Li₂X - SiX₂ glasses (X = O, S, Se)

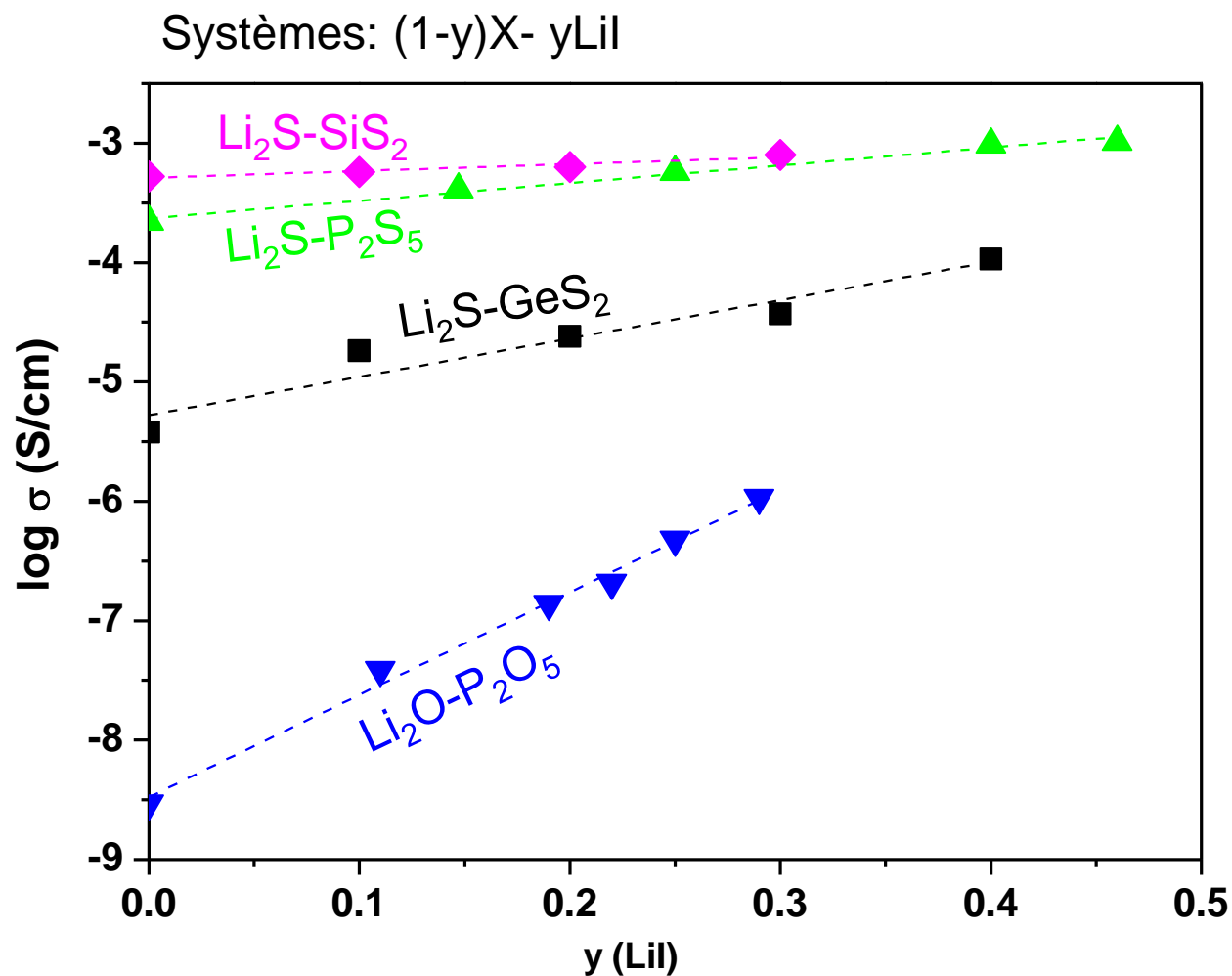


O remplacé par S, σ augmente de 2.5 ordres de grandeur
S remplacé par Se, σ similaires

Aspect prédictif des modèles

Polarisabilité du réseau (II)

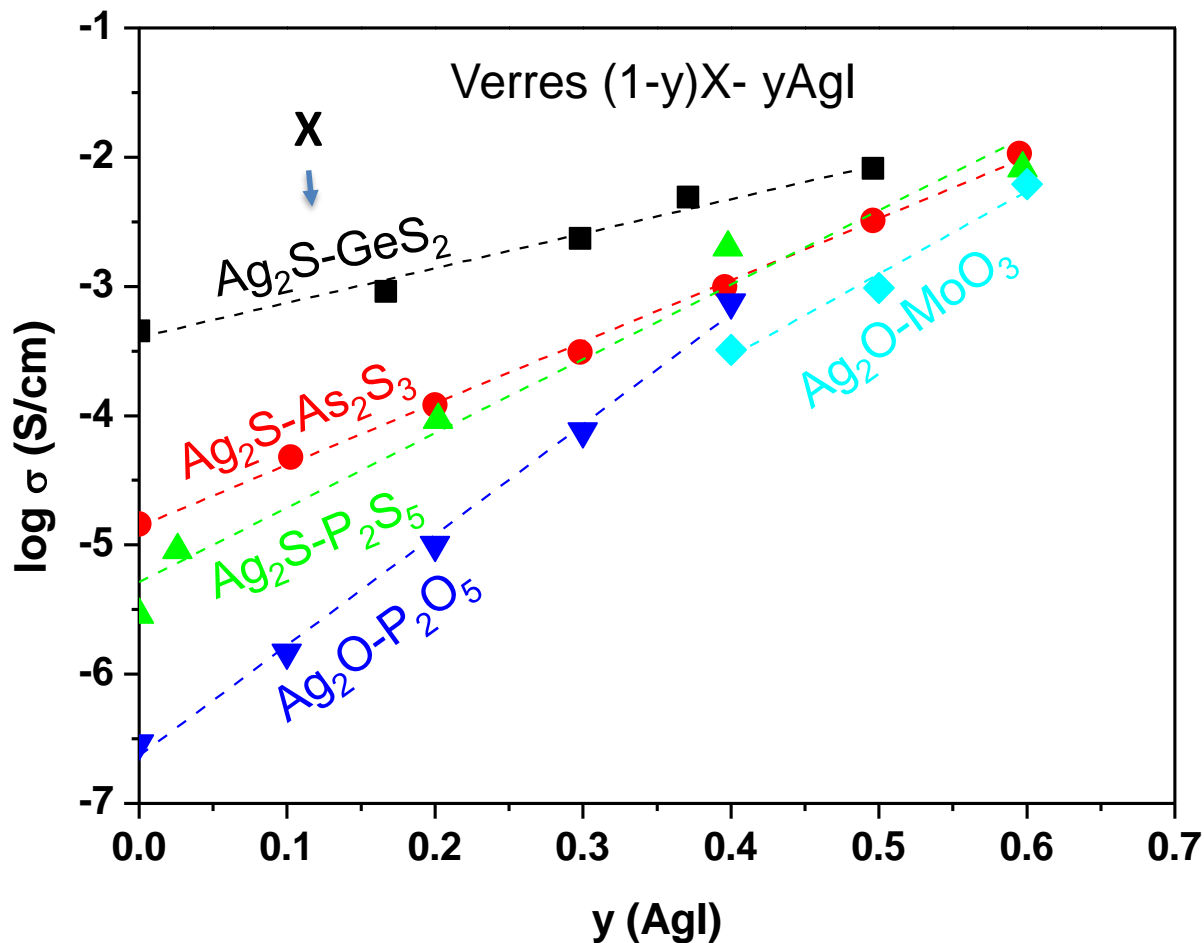
Rôle d'un « sel dopant »



Aspect prédictif des modèles

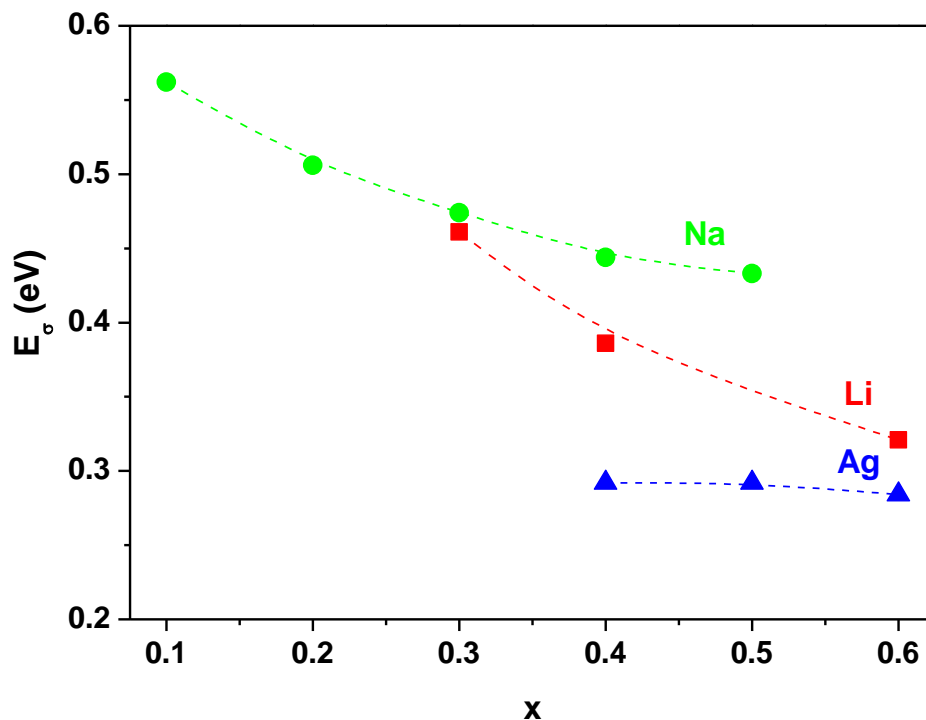
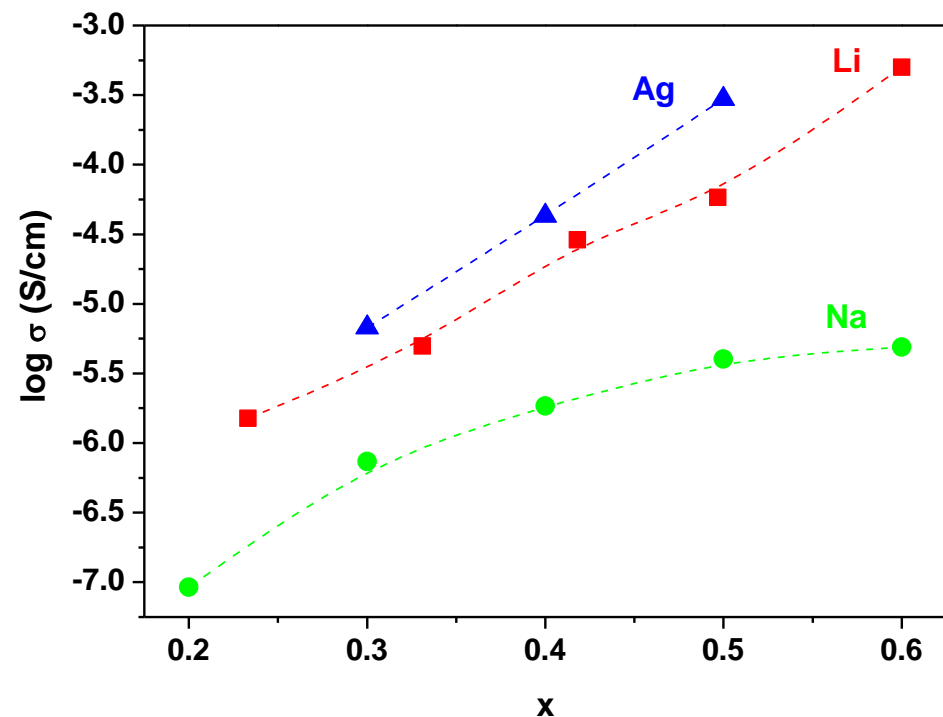
Polarisabilité du réseau (II)

Rôle d'un « sel dopant »



Aspect prédictif des modèles

Nature du cation mobile



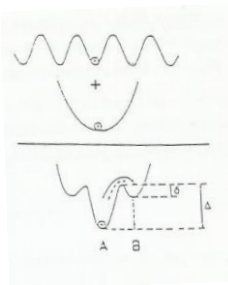
	Li ⁺	Na ⁺	Ag ⁺
Rayon ionique (pm)	76	102	115
electronégativité	0.98	0.93	1.93
polarisabilité	-	-	+

Modèles Dynamiques

Jump relaxation model (Funke)*

L'ion creuse son puits de potentiel

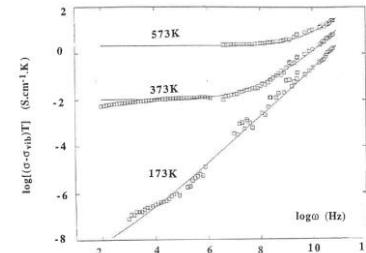
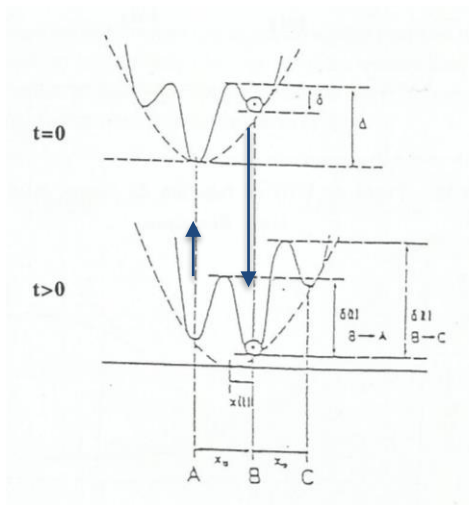
Effet de cage



Saut
 $t = 0$

$t > 0$

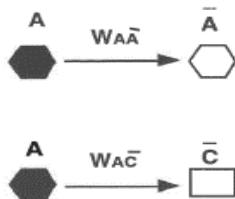
Le réseau relaxe lors du déplacement de l'ion



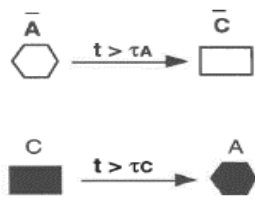
$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + a\omega^n$$

Dynamic structure model (Bunde, Ingram)**

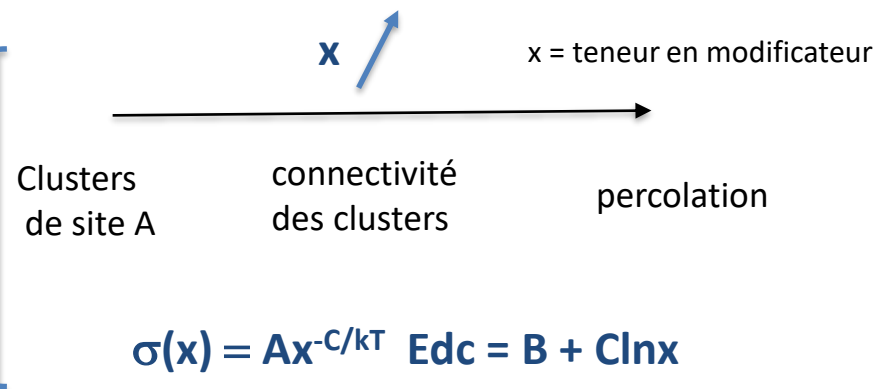
Saut de l'ion



Relaxation du site



Simulation numérique



Mouvements corrélés → Rapport de Haven

*K. Funke, Prog. Solid State Chem., 1993, 22, 111; **P. Maass, A. Bunde, M. Ingram, Phys. Rev. Lett., 1992, 68, 3064

Mesure de la diffusion de traceurs radioactifs

Diffusion sous champ électrique

Mesure de conductivité σ -> Coefficient de diffusion de conductivité D_σ

relation de Nernst Einstein

$$D_\sigma = kT\sigma/n(Ze)^2$$

σ est la conductivité ionique, n la concentration en charges mobiles, Ze charge électrique de l'ion mobile, k et T constante de Boltzmann et température en K

Méthode des traceurs radioactifs

Mesure des profils de diffusion d'un traceur M^* -> Coefficient de diffusion du traceur, D^*

Déplacement de charges électriques versus déplacement d'isotopes radioactifs

Les coefficients D_σ et D^* peuvent être similaires ou différents selon les mécanismes de diffusion mis en jeu.

Rapport de Haven $H_R = D^*/D_\sigma$

Mesure de la diffusion de traceurs radioactifs

Largement utilisée dans le passé* ; plus difficile à mettre en œuvre désormais

Nécessité d'avoir des **éléments radioactifs**

Problème de manipulation, de sécurité

Peu de laboratoires continuent à réaliser ce type d'expériences

Labo de Physique Nucléaire de Saint Petersburg (Russie)

Méthode des traceurs radioactifs

Principe de la mesure/Technique expérimentale

Cas d'un verre conducteur par ions Ag^+

Traceur $^{110\text{m}}\text{Ag}$

Irradiation d'une cible d'argent dans un réacteur nucléaire
Dissolution de la cible dans une solution d'acide nitrique

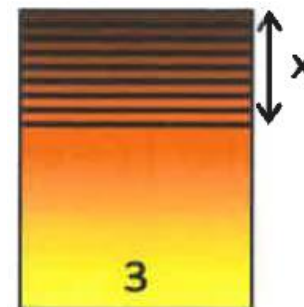
Dépôt
du traceur



Recuit
de diffusion



Sectionnement



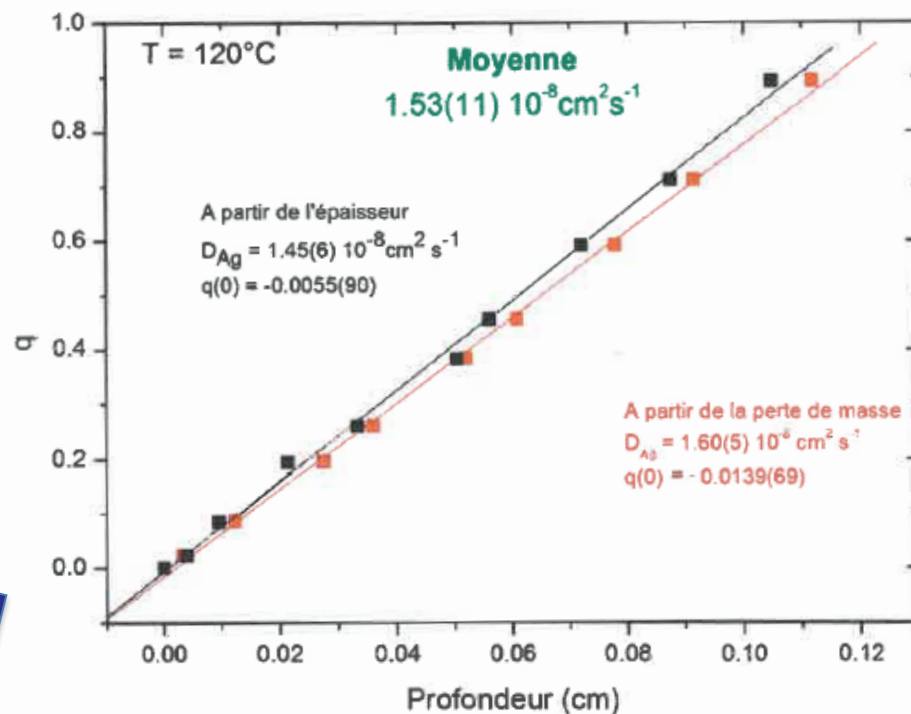
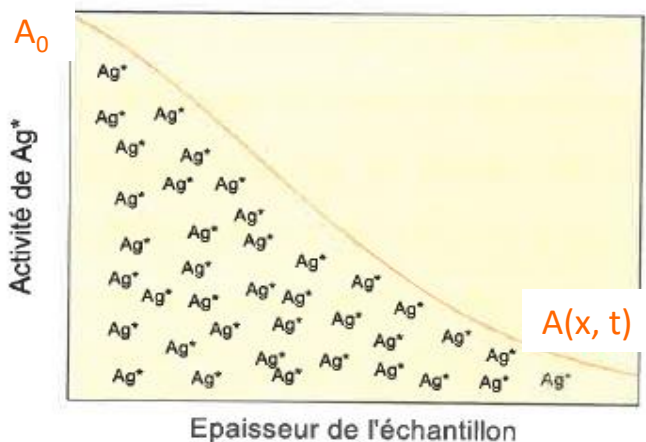
Géométrie en couche mince

Mesure de l'activité résiduelle $A(x,T)$ en fonction de l'épaisseur x
Compteur à scintillation -> activité γ

Méthode des traceurs radioactifs

Principe de la mesure/Technique expérimentale

(Traceur ^{110m}Ag)



$$1 - A(x, T)/A_0 = \text{erf}(q)$$

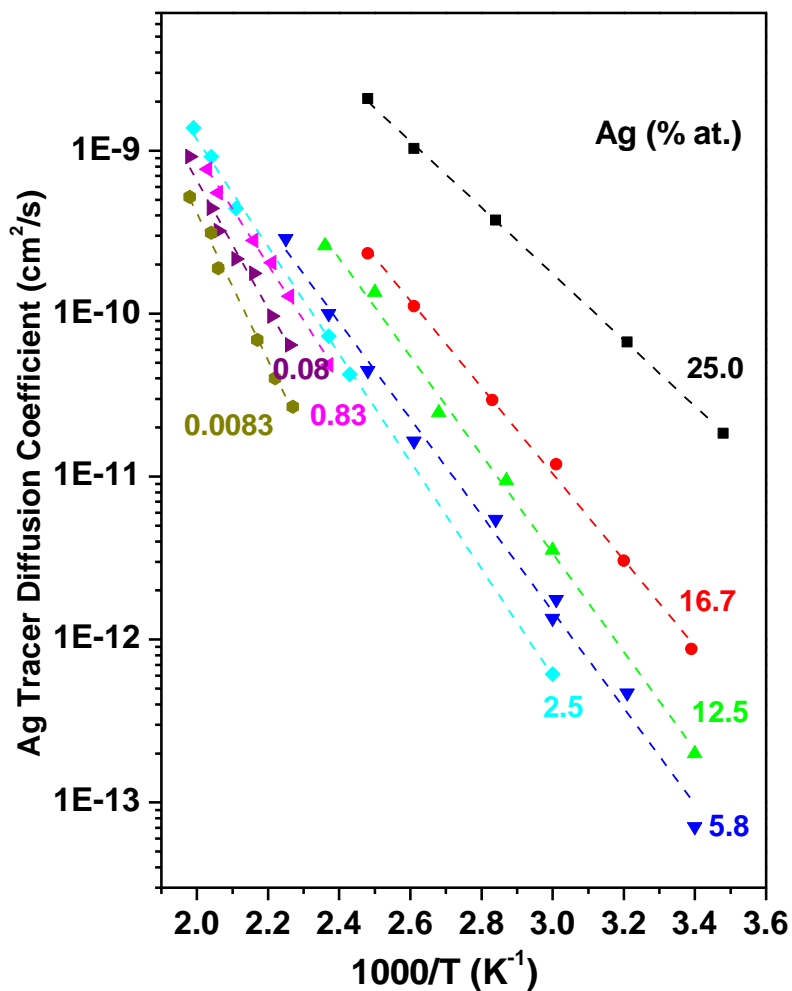
loi de Fick

$$q = x / (2(D_{\text{Ag}} t)^{1/2})$$

Profil de pénétration de ^{110m}Ag

$$D(^{108m}\text{Ag}) = 1.53 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ à } T = 120^\circ\text{C}$$

Etude des verres



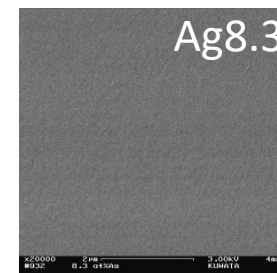
% at. Ag compris entre 0.008 et 25

Teneur croissante
en modificateur

Verres massifs homogènes
dans tout le domaine
de composition

$2\text{h} < t_{\text{recuit}} < 3 \text{ mois}$

$293\text{K} < T_{\text{recuit}} < 509\text{K}$

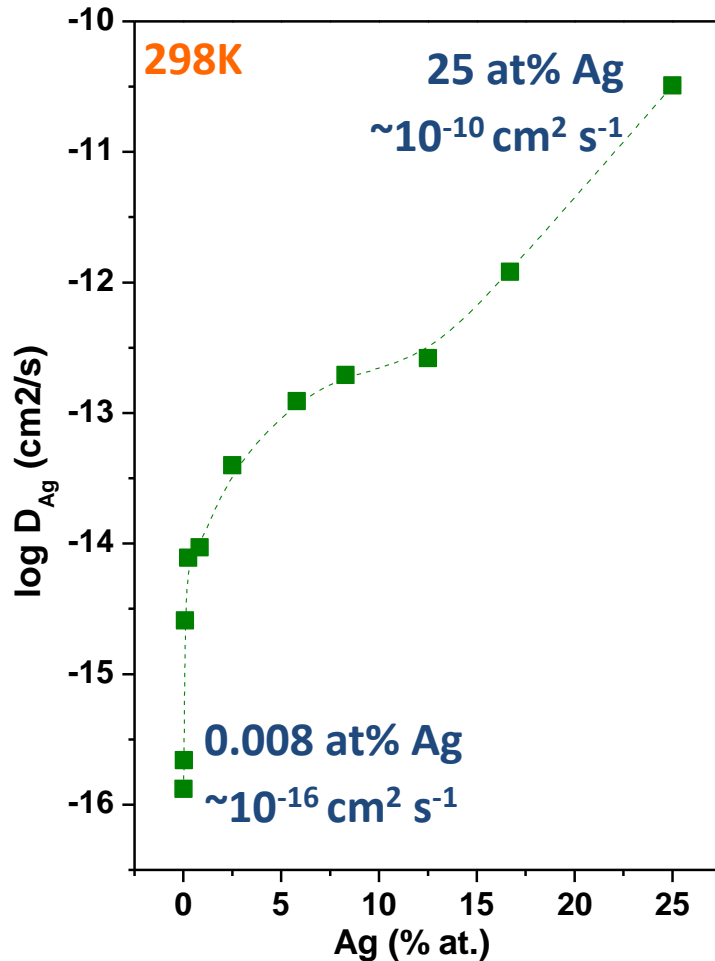


MEB

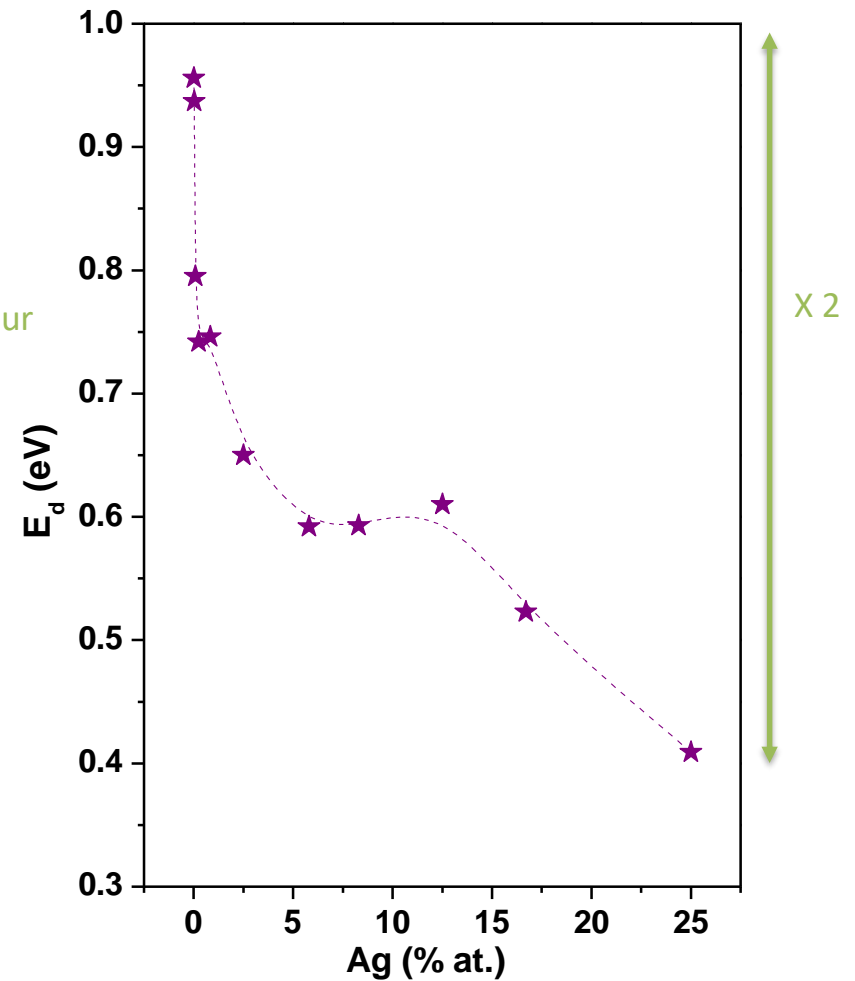
Loi d'Arrhenius observée

$$D = D_0 \exp(-E_d/kT)$$

Coefficient de diffusion de ^{110m}Ag



Energie d'activation de diffusion



D_0 varie de $2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Mesure conductivité en continu ($\sigma < 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$)

293K < T < 513K

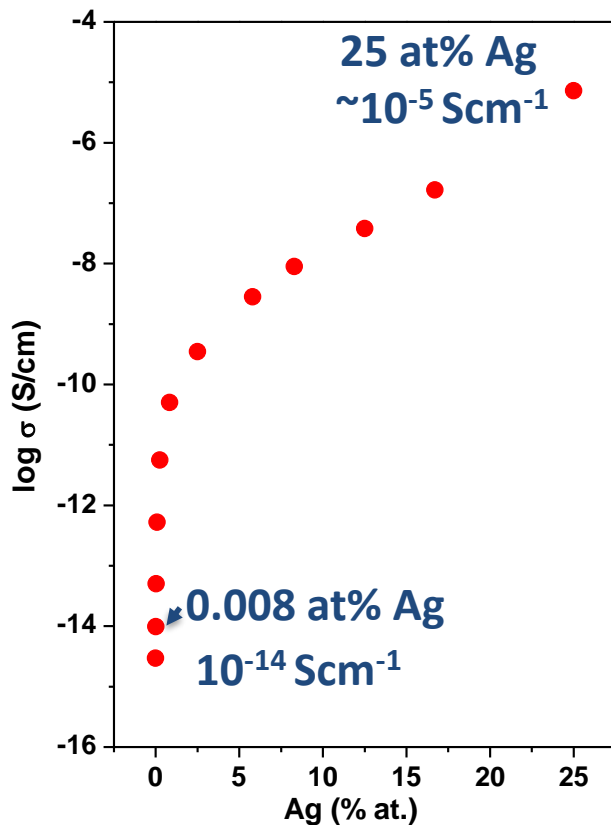
Mesure par impédance complexe ($\sigma \geq 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$)

Loi d'Arrhenius observée

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

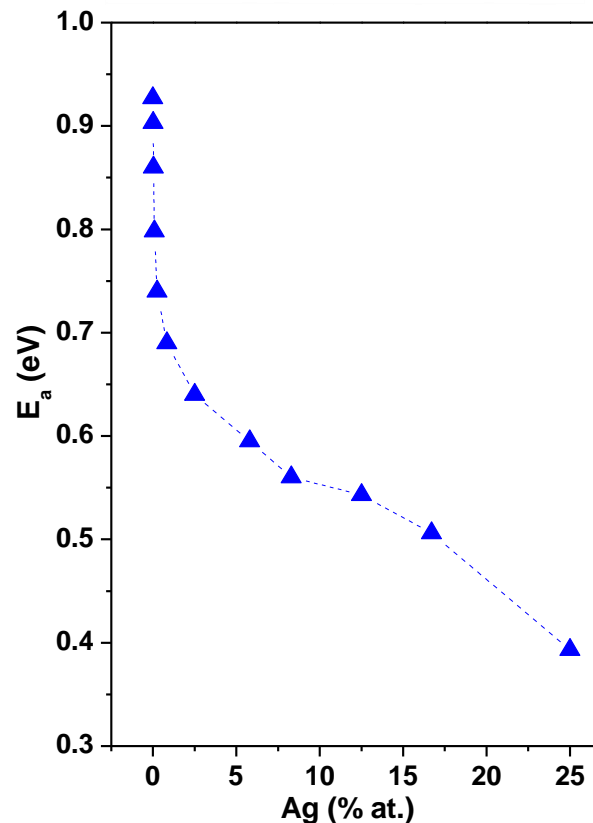
σ_0 indépendant de x

Conductivité à 298K



9 ordres de grandeur

Energie d'activation

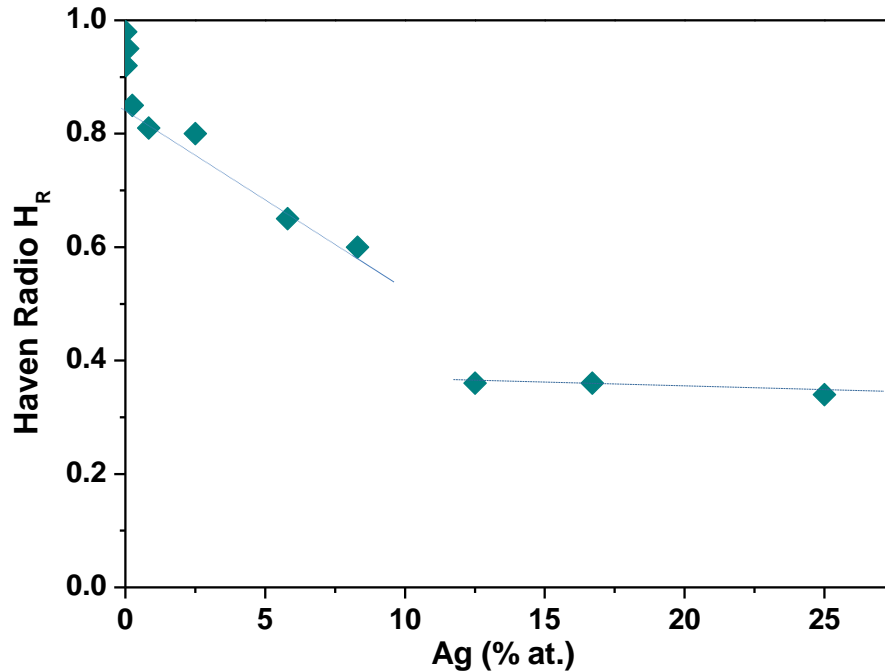


X 2.5

Rapport de Haven

Mesure de conductivité σ -> Coefficient de diffusion de conductivité $D_\sigma = kT\sigma/n(Ze)^2$

Mesure de diffusion du traceur ^{110m}Ag -> Coefficient de diffusion de ^{110m}Ag



$$H_R = D_{\text{ag}} / D_\sigma$$


$$0.008 < x < 0.1 \text{ at \% Ag} \quad H_R \sim 1$$

$$0.1 < x < 10 \text{ at \% Ag} \\ H_R \text{ diminue de } 0.85 \text{ à } 0.6$$

$$x > 10 \text{ at \% Ag} \quad H_R \sim 0.3-0.4$$

Résultats similaires obtenus pour des verres oxydes binaires ou multicomposants*

Premières interprétations

	Réseau cristallisé		Verres
	lacunes	$f = H_r = 1 - 2/z_n$ avec z_n nombre de proches voisins	0.67
	Intersticiels indirects	$f = H_r = 2(1 - 1/z_i)(d/d_i)$ avec z_i nombre de sites intersticiels voisins; d_i distances entre ces sites	0.33
	Intersticiels directs	$f = H_r = 1$	1

Verre: **processus de diffusion multiple**

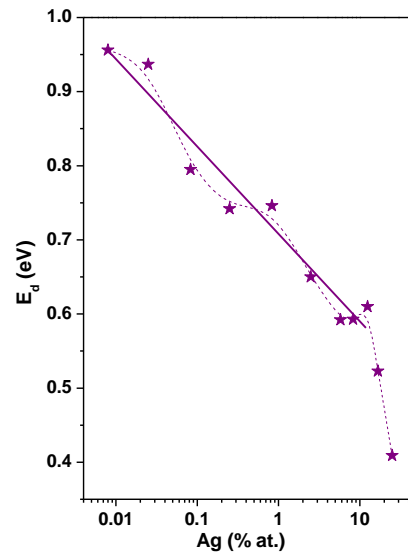
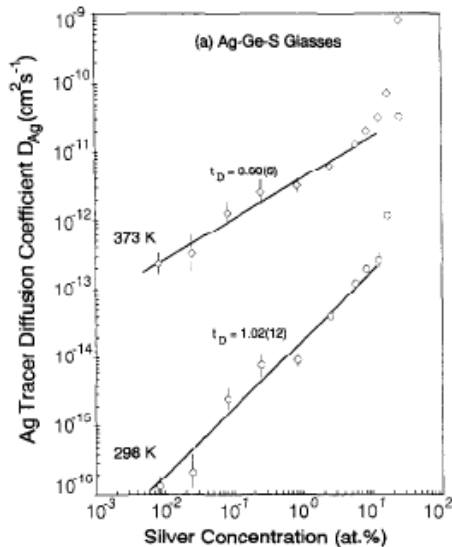
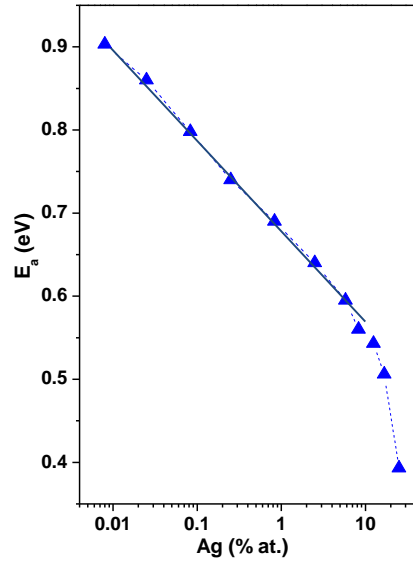
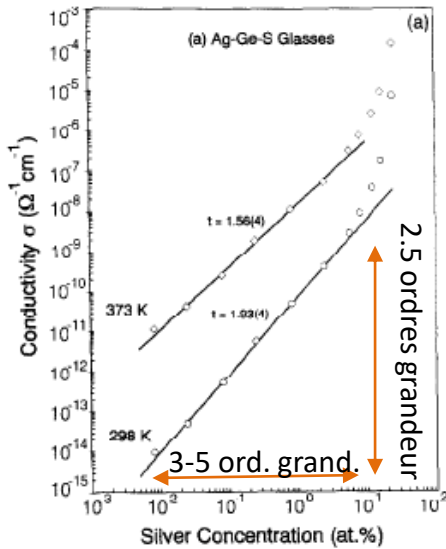
Dans un réseau désordonné, qu'est ce qu'un site? Une lacune? Une position intersticielle?

 Interaction entre le cation mobile et les sites porteurs d'oxygène non pontants voisins(NBO)

processus de diffusion unique

NBO augmente quand $[M^+]$ augmente; H_r diminue

Teneur en Ag faible (≤ 5 at%)



Loi en puissance

$$\sigma(x) = Cx^t \text{ avec } t(T)$$

$$D(x) = C'x^{(t-1)}$$

$$D_\sigma = kT\sigma/n(Ze)^2$$

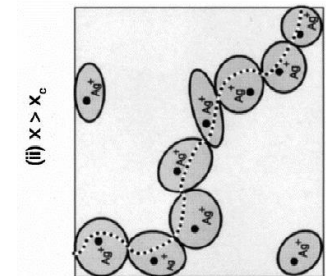
Energie d'activation

$$E = B + C \ln x$$

t dépend de la dimensionnalité du réseau
(verre thioarsenate)

En accord avec modèle de **percolation**

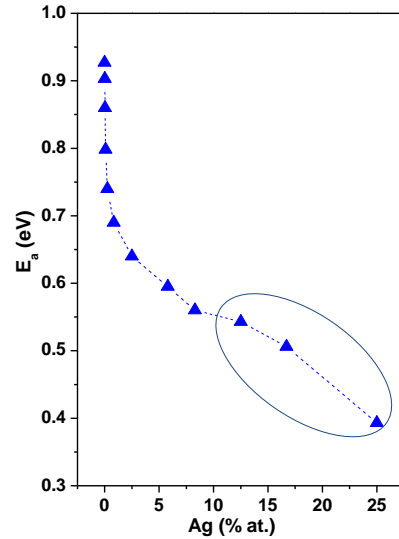
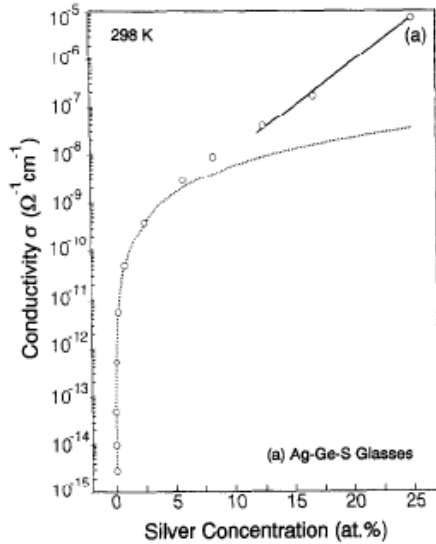
Volume permis
très élevé



XPS

Redistribution des charges bien au-delà de la première sphère de Ag

Teneur en Ag élevée (> 10 at%)



Augmentation exponentielle de la conductivité avec x

$$\sigma(x) = \sigma(0) \exp(ax)$$

Diminution de E_σ

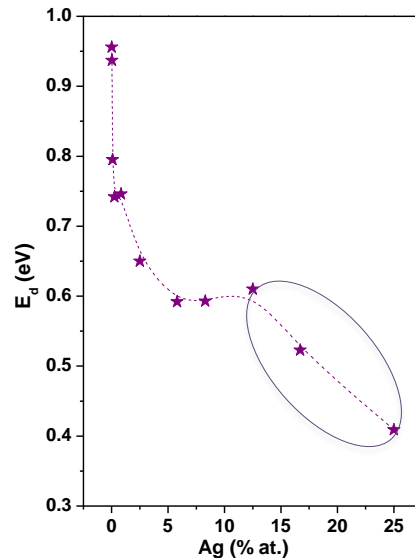
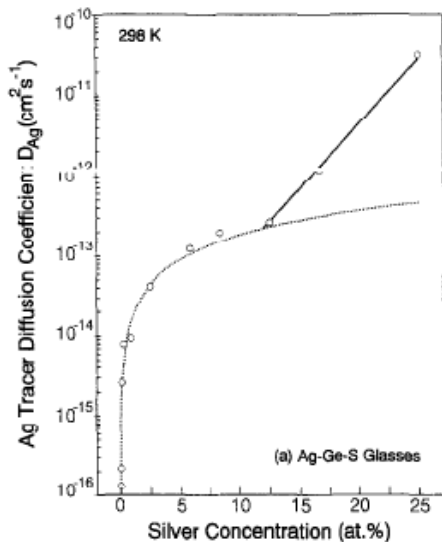
Diffraction des neutrons

$$N_{\text{Ag}} \sim 3 \quad \text{Ag} - \text{S} = 2.6 \text{ \AA}$$

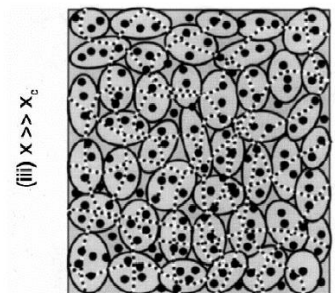
Pyramide trigonale AgS_3

+

Corrélation $\text{Ag} - \text{Ag} = 3 \text{ \AA}$



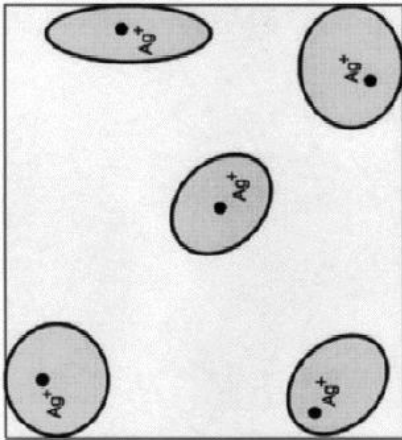
Chemin de conduction via les pyramides AgS_3



$0.008 < x < 0.1$ at % Ag

$H_R \sim 1$

(i) $x < x_c$

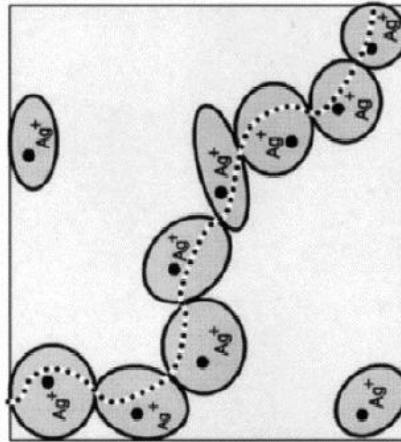


Sauts indépendants

$0.1 < x < 10$ at % Ag

H_R diminue de 0.85 à 0.6

(ii) $x > x_c$



chemins de percolation

Percolation-controlled domain

$x > 10$ at % Ag

$H_R \sim 0.3-0.4$

(iii) $x \gg x_c$



Réseau percolant uniforme

Modifier-controlled domain

Etude des verres



% at. Ag compris entre 0 et 30



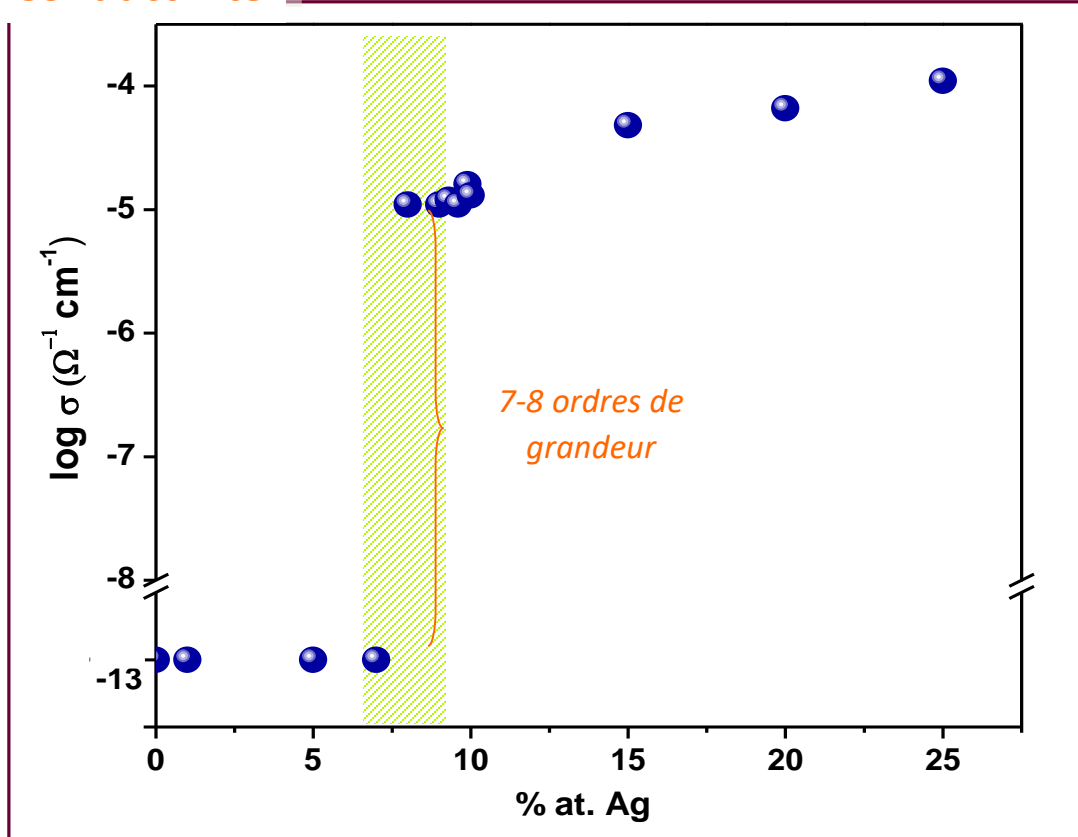
Teneur croissante
en modificateur

Etude des verres



% at. Ag compris entre 0 et 30

Conductivité



Brusque saut de conductivité pour une teneur en Ag de 8-10 at.%

Etude des verres

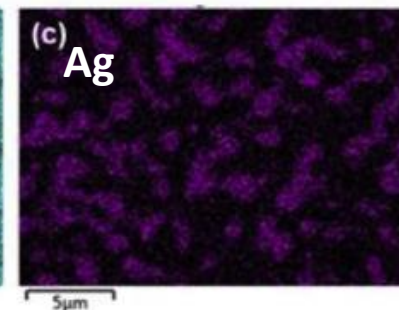
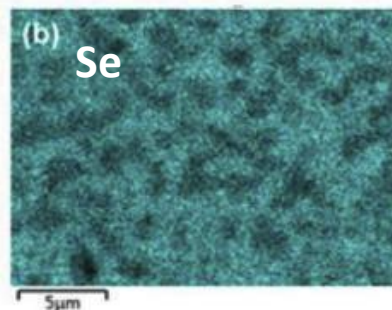
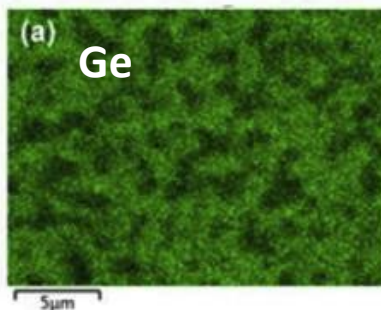
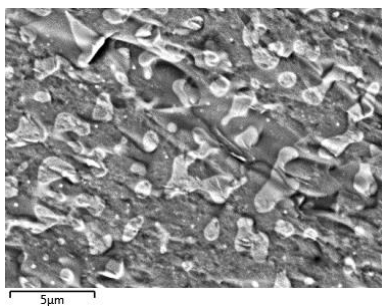


% at. Ag compris entre 0 et 305

Hétérogénéités chimiques

MEB + EDX

$x = 0.10$

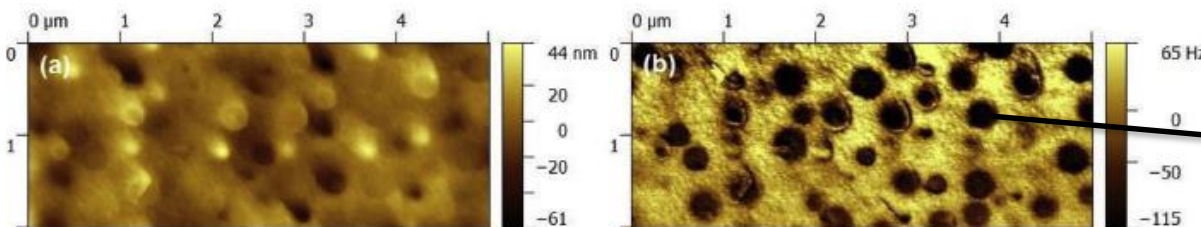


Microscopie en champ proche (EFM)

$x = 0.7$

Hétérogénéités électriques

EFM

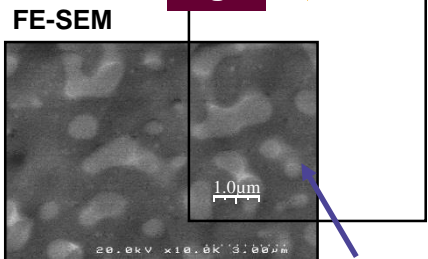


Permittivité élevée
(riche en argent)

Nodules de phase riche en Ag piégés dans la phase pauvre en Ag

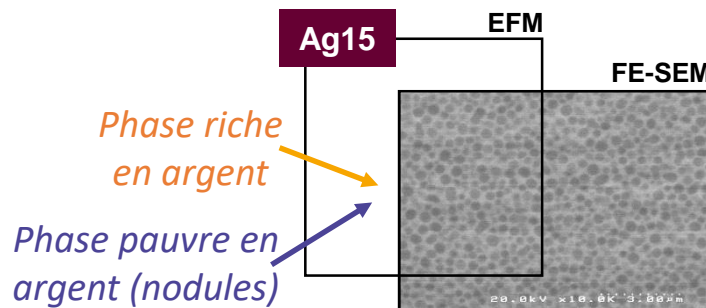
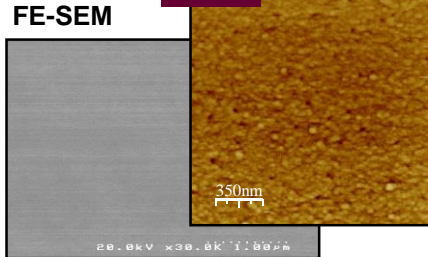
Phase riche en argent

Ag5



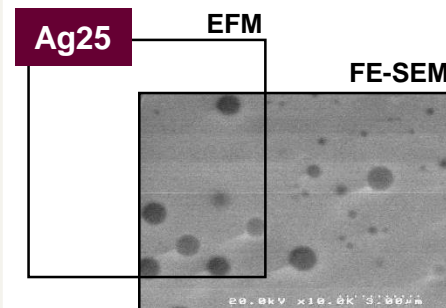
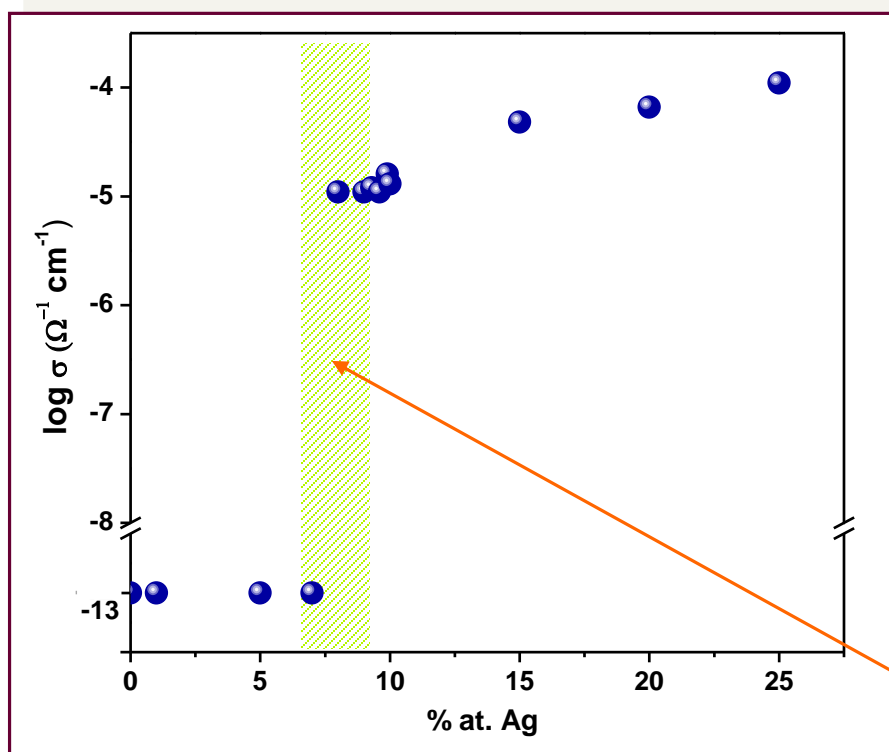
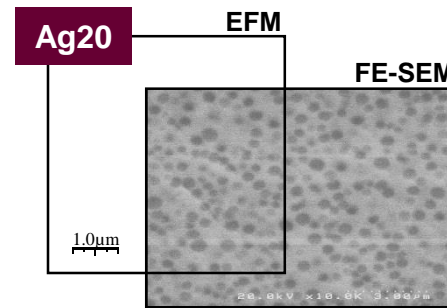
Phase pauvre en argent

Ag1



Phase riche en argent

Phase pauvre en argent (nodules)

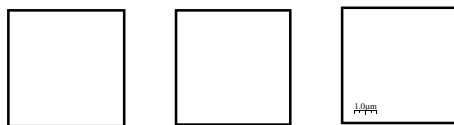
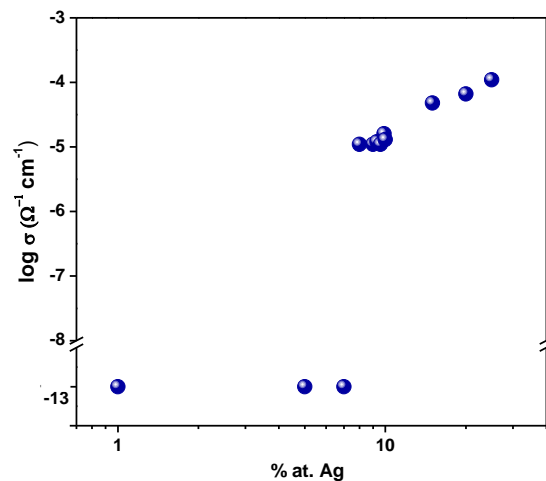


✓ Le saut de conductivité se produit lorsque la phase riche en Ag se met à connecter.

Seuil de percolation

EFM: Electric Force Microscopy
FE-SEM: Field emission-scanning electron microscopy

Hétérogénéités dans les verres

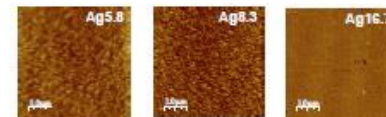
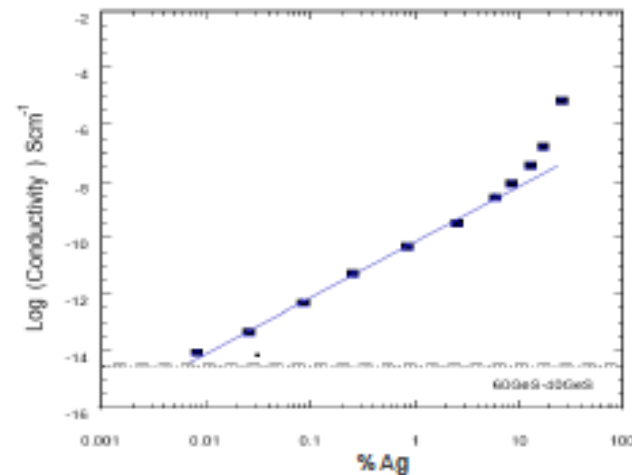


Séparation de phase

1 phase
riche en Ag

1 phase
pauvre en Ag

**Phénomènes
de percolation
différents**



Verres homogènes

Relation “structure/ conductivité”

Effet de cations mixtes

Effet de formateurs mixtes

Relation “structure/ conductivité”

Effet de cations mixtes

Effet de formateurs mixtes

Effet de cations mixtes Système $\text{Rb}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$

Teneur constante
en modificateur



substitution d'un modificateur par un autre

Effet de cations mixtes Système $\text{Rb}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$



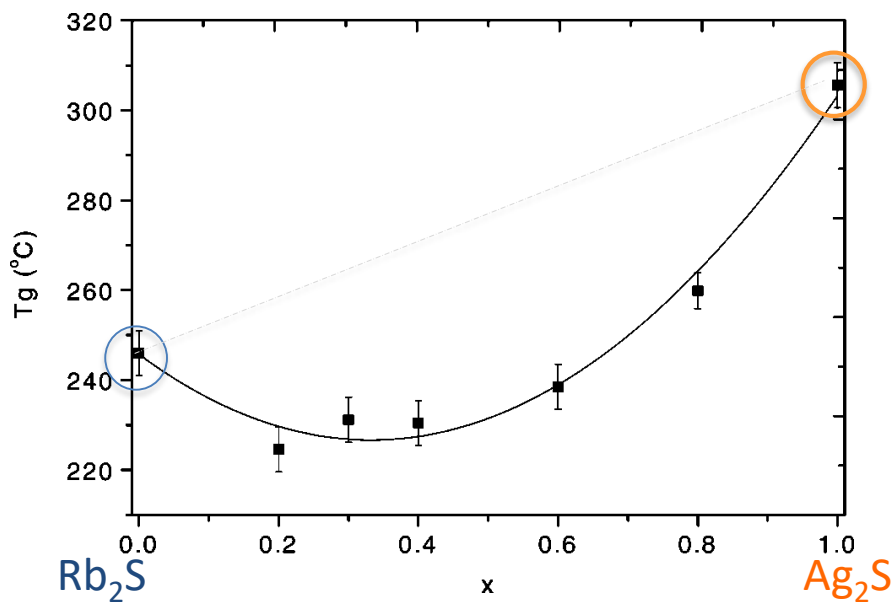
Teneur constante
en modificateur

substitution d'un modificateur par un autre

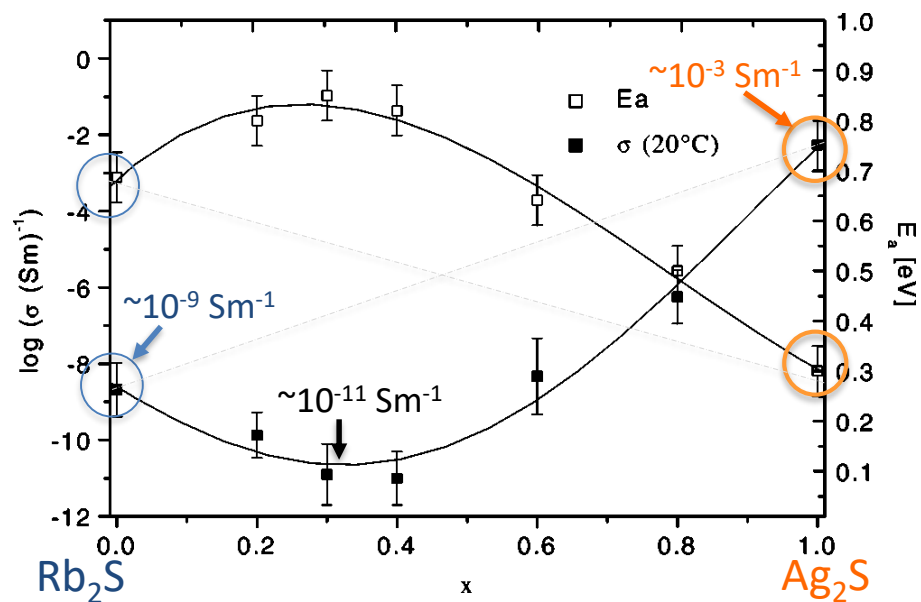
$R_i \text{ Rb} = 152\text{pm}$

$R_i \text{ Ag} = 115\text{pm}$

Temperature de transition vitreuse

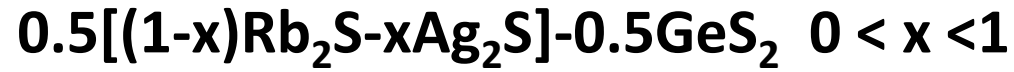


Conductivité et Energie d'activation



Variation non linéaire des propriétés

Etude structurale



Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)



Pas de séparation de phase à l'échelle mésoscopique (10-1000 Å)

Etude structurale

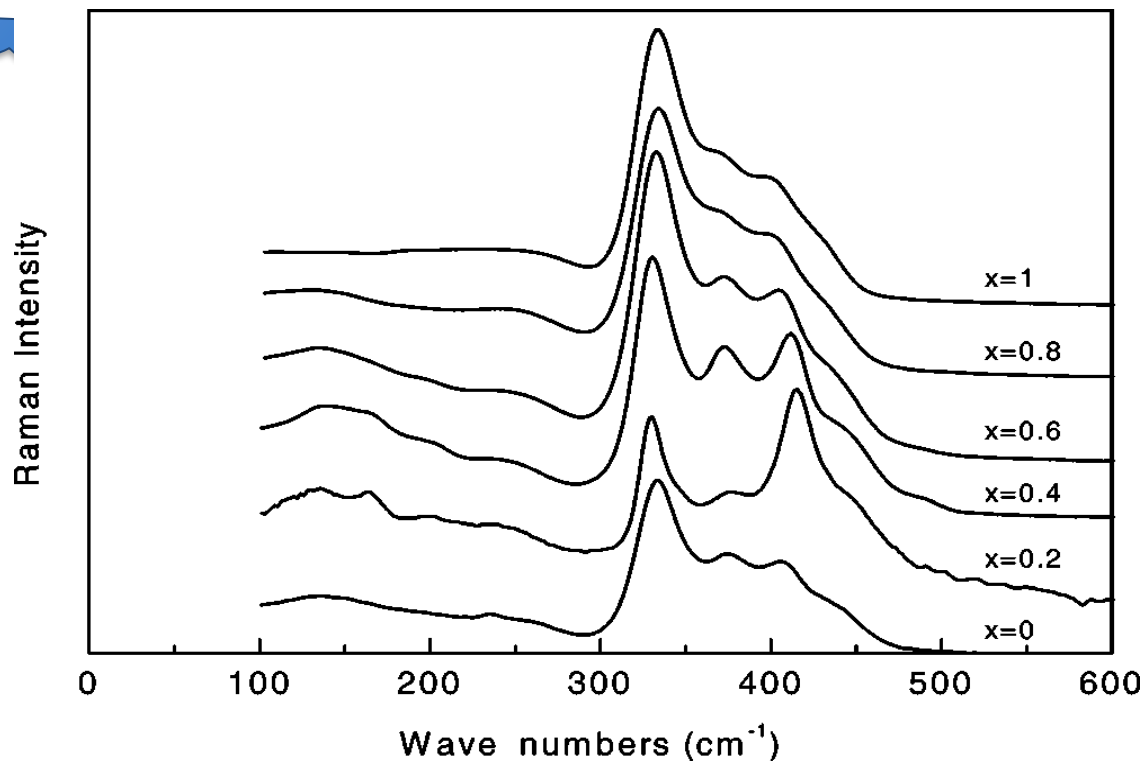


Raman (1064 nm)

Etude structurale de la matrice vitreuse

Evolution non-monotone – écart très net pour $x = 0.2$ et 0.4

Evidence d'un ré-arrangement structural lors du remplacement de Rb_2S par Ag_2S .



Etude structurale

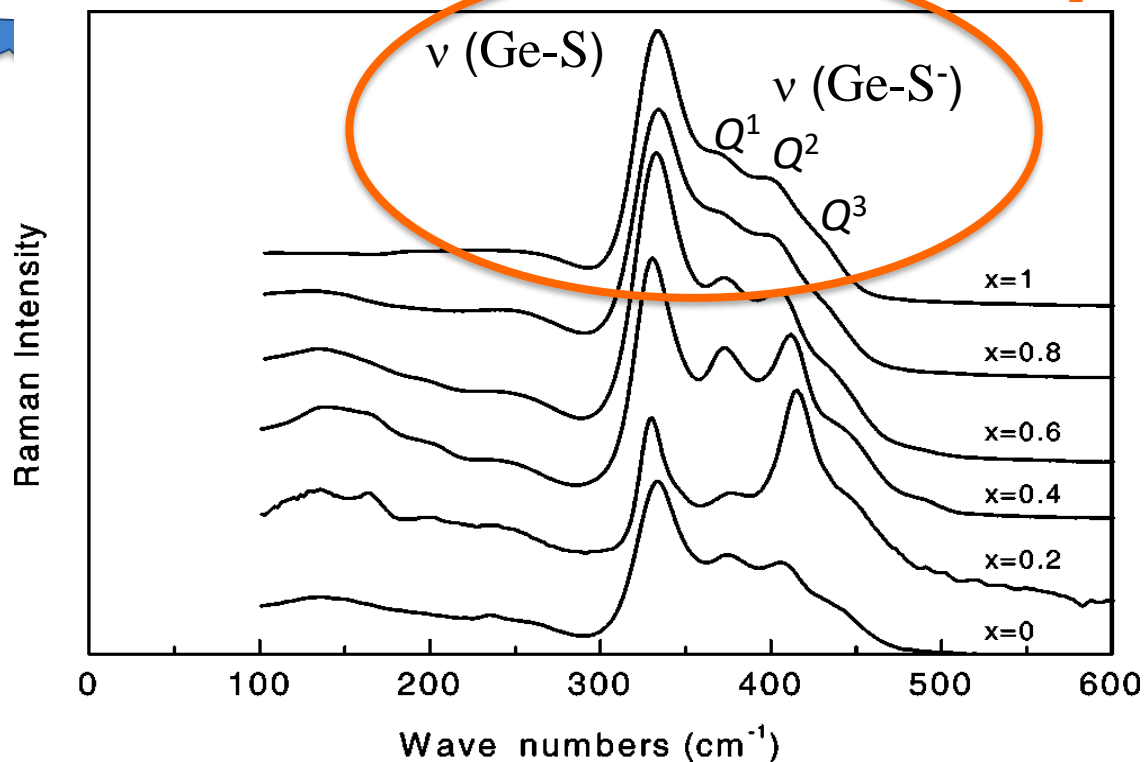


Raman

Ge en environnement tétraédrique



$0.5\text{Ag}_2\text{S}-0.5\text{GeS}_2$

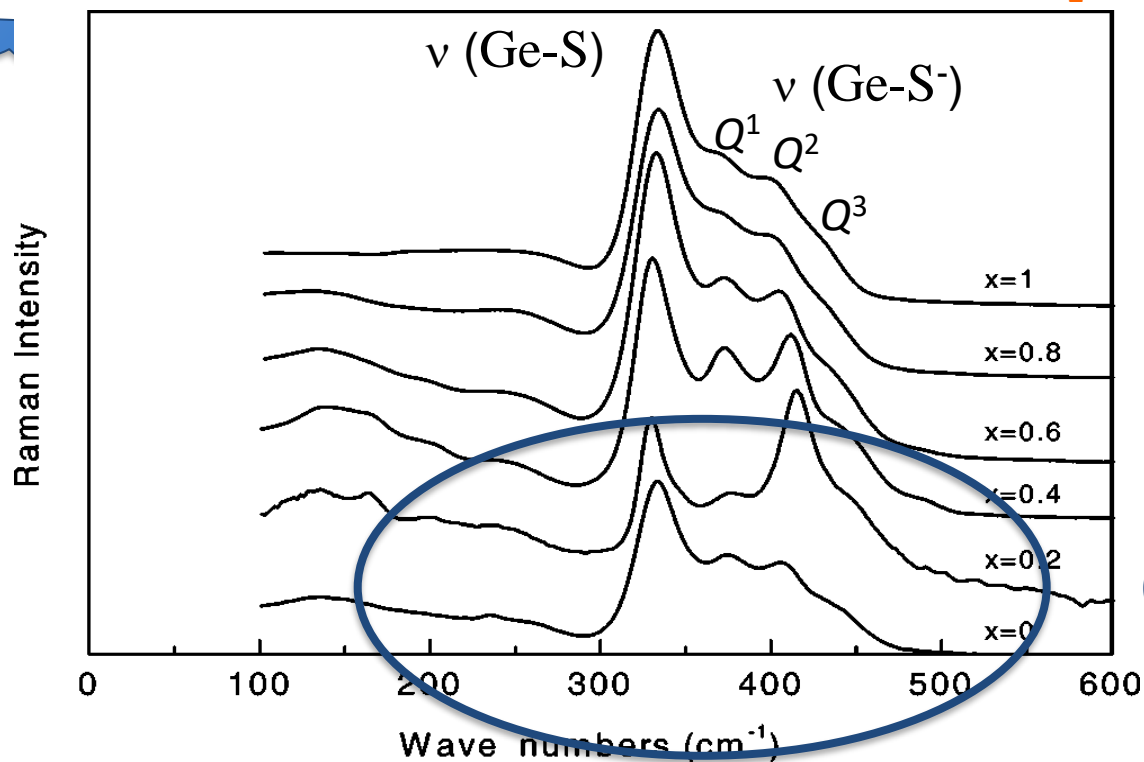


Etude structurale



Raman

Ge en environnement tétraédrique

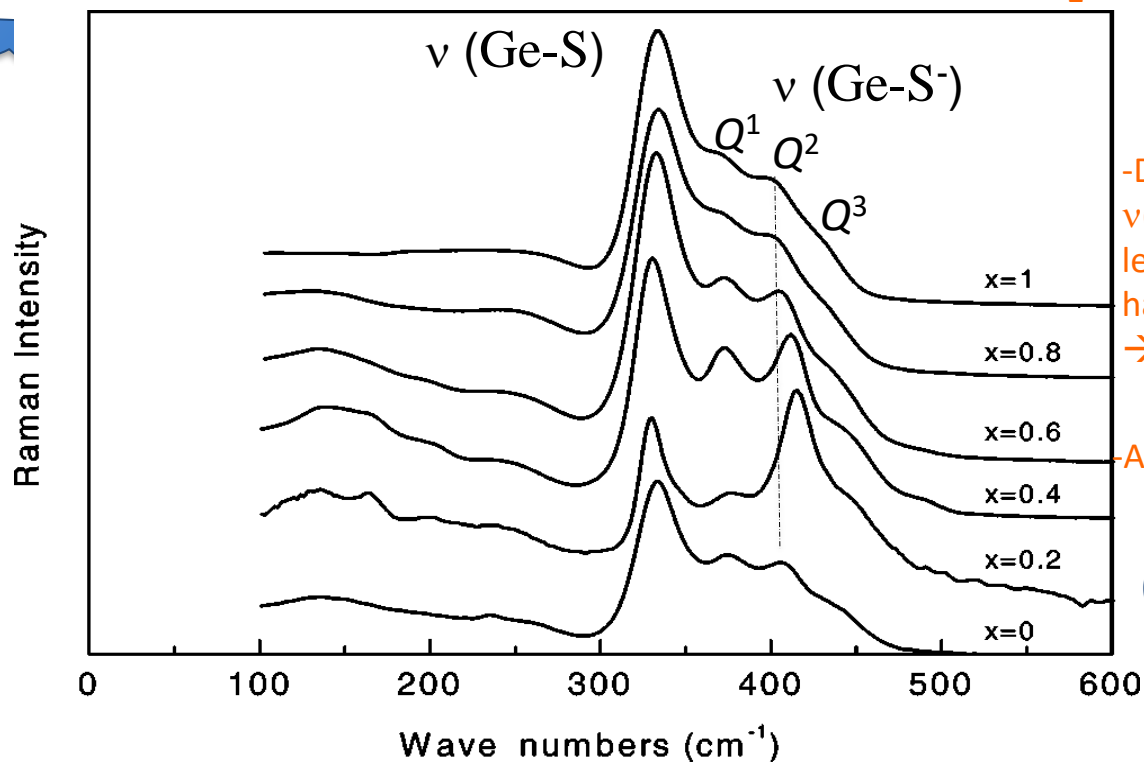


Etude structurale



Raman

Ge en environnement tétraédrique



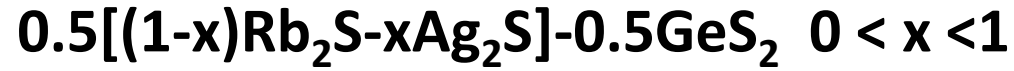
-Déplacements de $\nu(\text{Ge-S}^-)$ Td Q^2 vers les fréquences plus hautes

→ contraintes

-Augmentation relative des entités Td Q^2

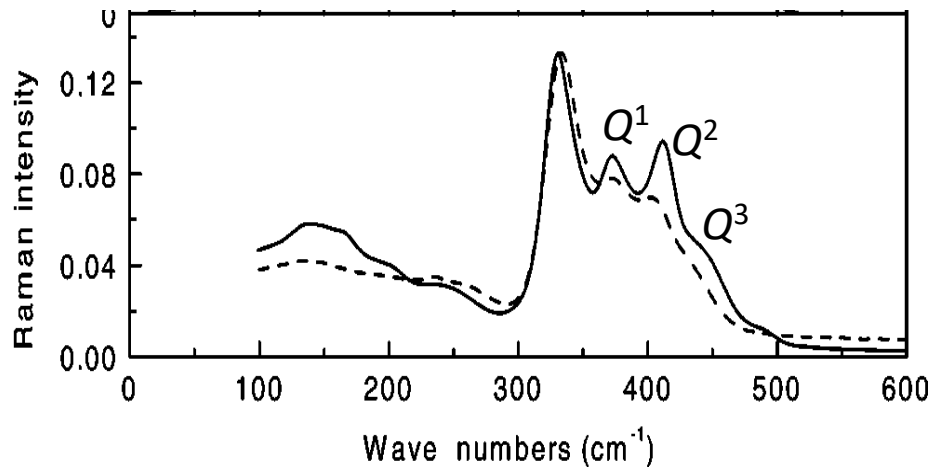


Etude structurale



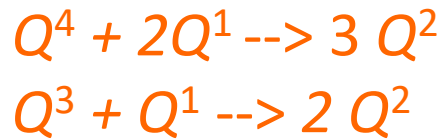
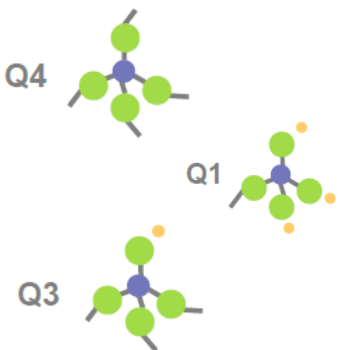
Raman

$X = 0.4$



- Combinations linéaires des spectres des deux compositions limites ($x=0$ and 1)
- Spectre expérimental

La matrice thiogermanate se réorganise et devient plus homogène (Q^2)



Chaînes de Td partageant deux sommets et porteurs de deux S^-

Maximisation de la distance entre cations dissymétriques

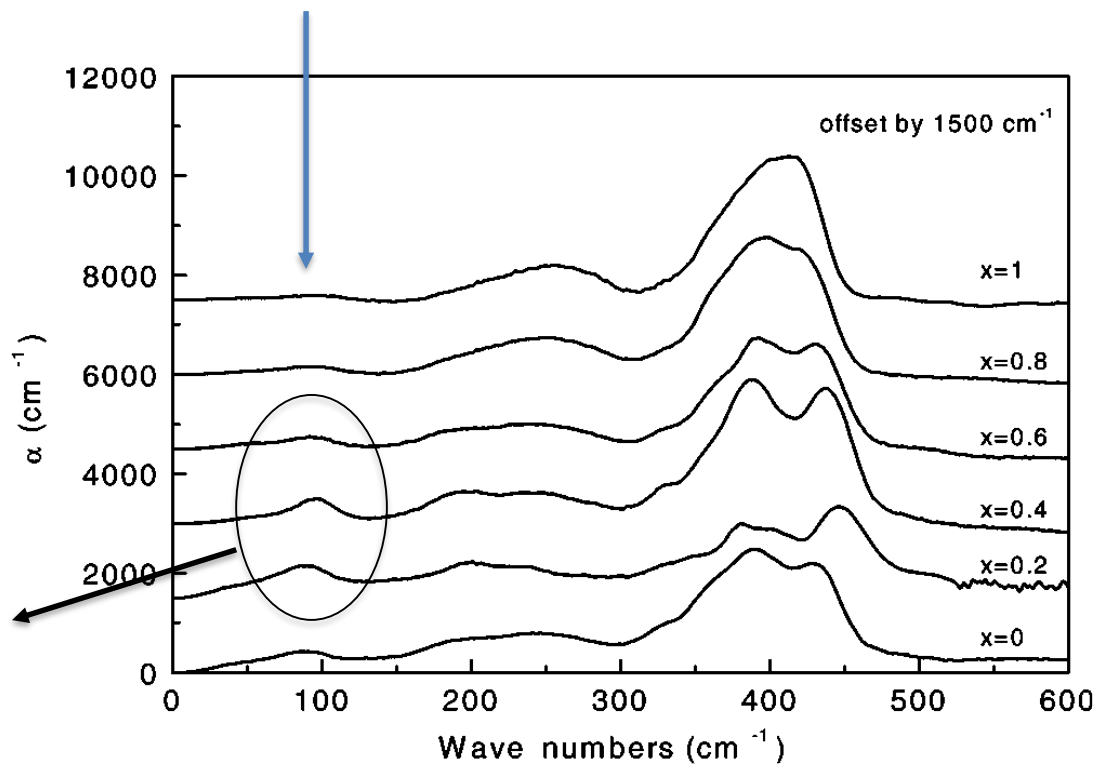
Etude structurale



Spectroscopie IR

Etude de l'environnement des cations

Vibrations des cations Rb^+ et Ag^+ dans leurs sites



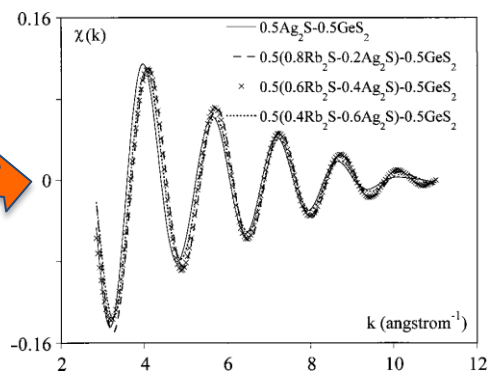
Bandes plus étroites
-> distribution plus
uniforme des sites
accueillant les cations

Etude structurale

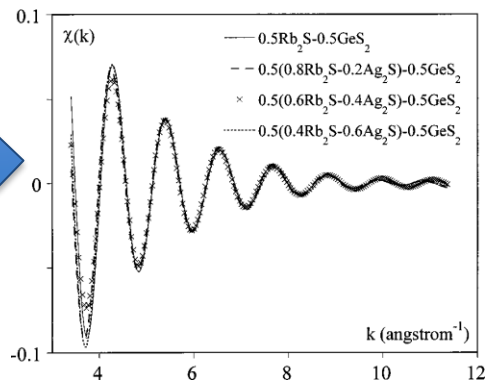
$0.5[(1-x)\text{Rb}_2\text{S}-x\text{Ag}_2\text{S}]-0.5\text{GeS}_2$ $0 < x < 1$

Etude de l'environnement des cations

Ag K-edge EXAFS (35K)



Rb K-edge EXAFS (35K)



x	0.2	0.4	0.6	1
$N_{\text{Ag-S}}$	2.7 ± 0.2	2.8 ± 0.1	2.8 ± 0.2	2.8 ± 0.1
$\Delta\sigma$ (Å)	0.07 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.08 ± 0.01
R (Å)	2.50 ± 0.01	2.51 ± 0.01	2.50 ± 0.01	2.51 ± 0.01

Les cations conservent leur environnement

Nombre de coordination	$N_{\text{Ag}} \sim 2.8$	$N_{\text{Rb}} \sim 4.2$
	$\Delta\sigma = 0.08\text{Å}$	$\Delta\sigma = 0.14\text{Å}$
Longueur de liaison	$\text{Ag-S} \sim 2.50\text{Å}$	$\text{Rb-S} \sim 3.37\text{Å}$

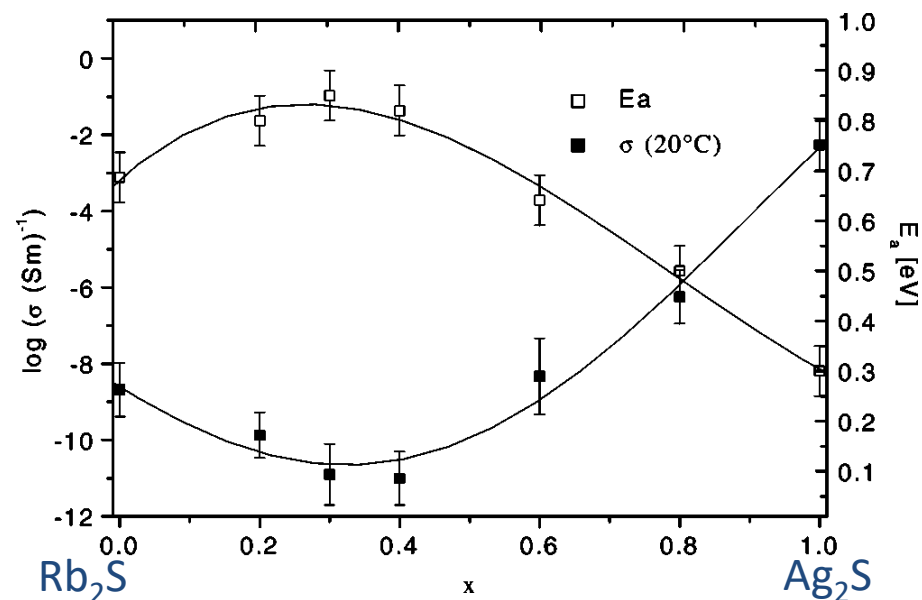
x	0	0.2	0.4	0.6
$N_{\text{Rb-S}}$	4.2 ± 0.2	4.2 ± 0.2	4.1 ± 0.2	4.3 ± 0.2
$\Delta\sigma$ (Å)	0.14 ± 0.01	0.14 ± 0.01	0.14 ± 0.01	0.13 ± 0.01
R (Å)	3.37 ± 0.01	3.37 ± 0.01	3.37 ± 0.01	3.38 ± 0.01



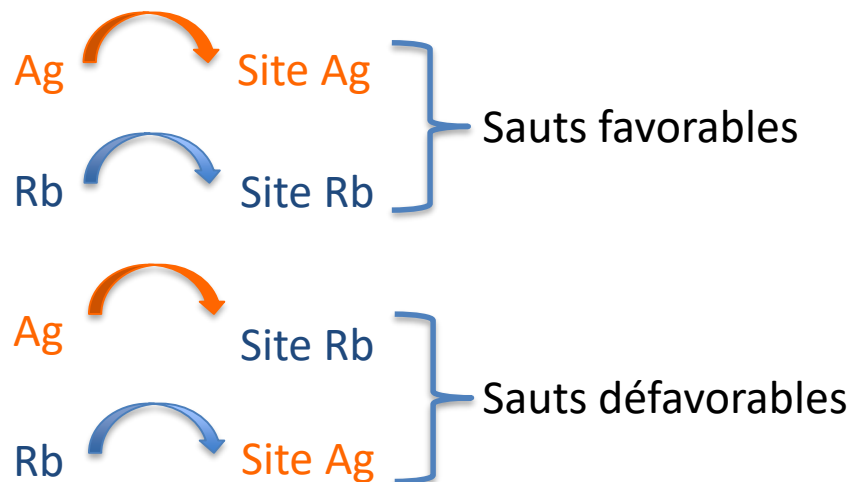
Teneur constante
en modificateur

substitution d'un modificateur par un autre

Conductivité et Energie d'activation



En accord avec les modèles
de structure dynamique

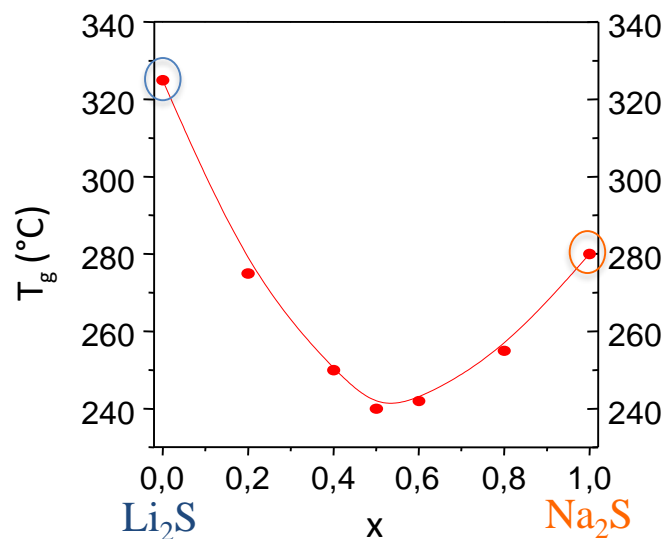


Effet « universel »

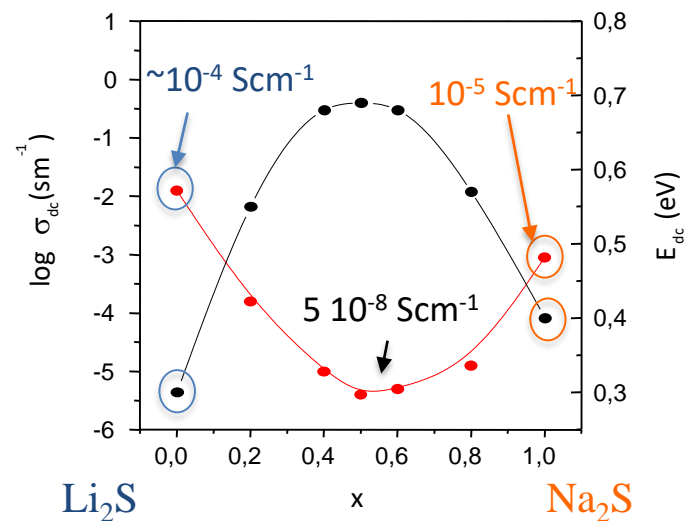
Effet d'alcalins mixtes



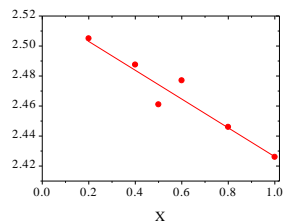
Temperature de transition vitreuse



Conductivité et Energie d'activation



Densité



Effet « universel »

Verres oxydes

Travaux pionniers de Greaves*

EXAFS



Système homologue à $0.5[(1-x)Rb_2S-xAg_2S]-0.5GeS_2$ **



$$N_{Rb} \approx 6 \quad N_{Ag} \approx 2$$

*G.N. Greaves, JNCS, 71, 1985, 203; G.N. Greaves, Philos. Mag. B, 60, 1989, 2793

**C. Huang et al., JNCS, 180, 1994, 40

C. Huang et al., JNCS, 255, 1999, 103

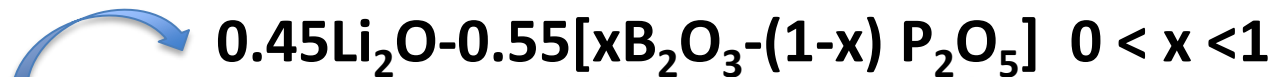
Relation “structure/ conductivité”

Effet de cation mixtes

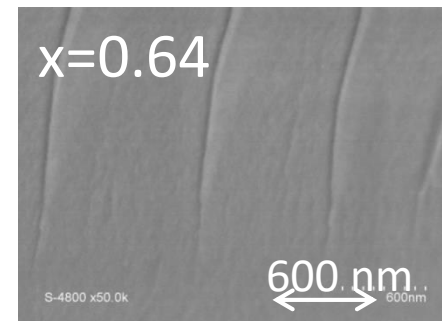
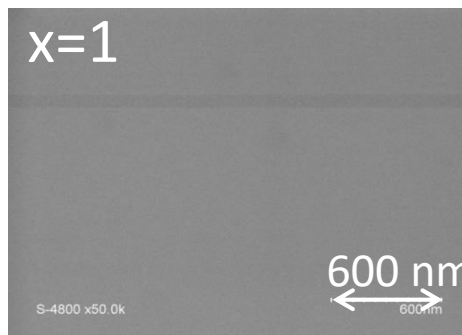
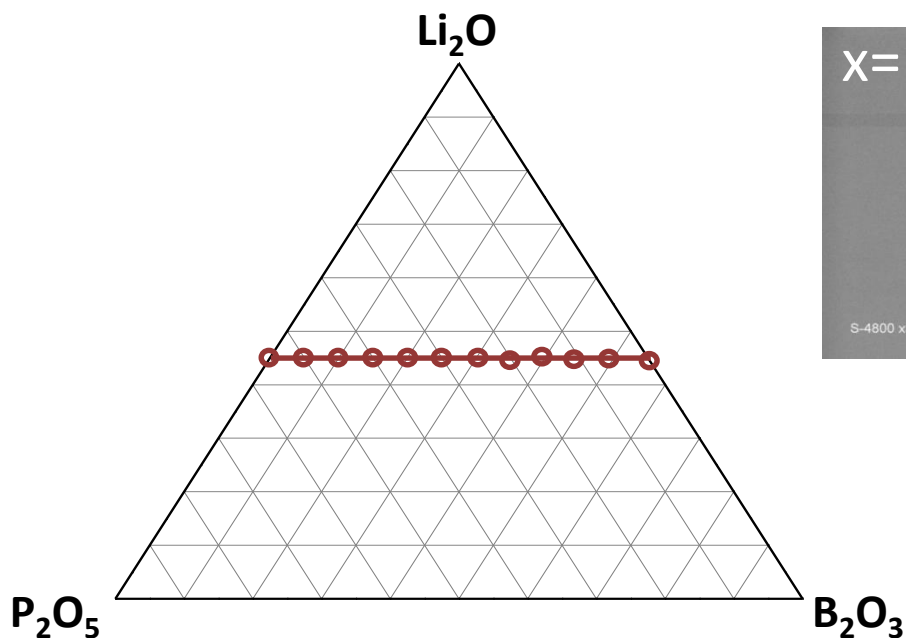
Effet de formateurs mixtes

Effet de formateurs mixtes Système $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$

Teneur constante
en modificateur



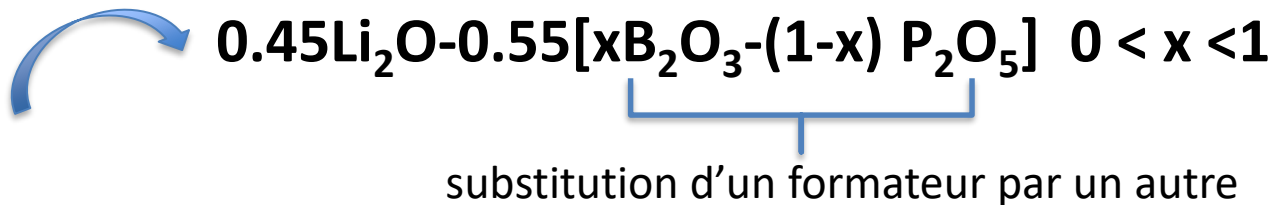
substitution d'un formateur par un autre



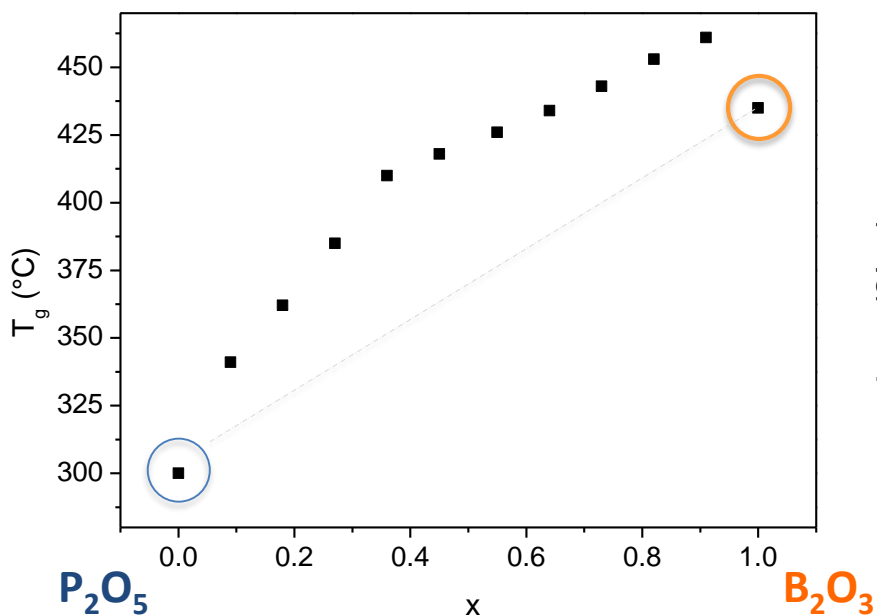
MEB -> Verres homogènes

Effet de formateurs mixtes Système $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$

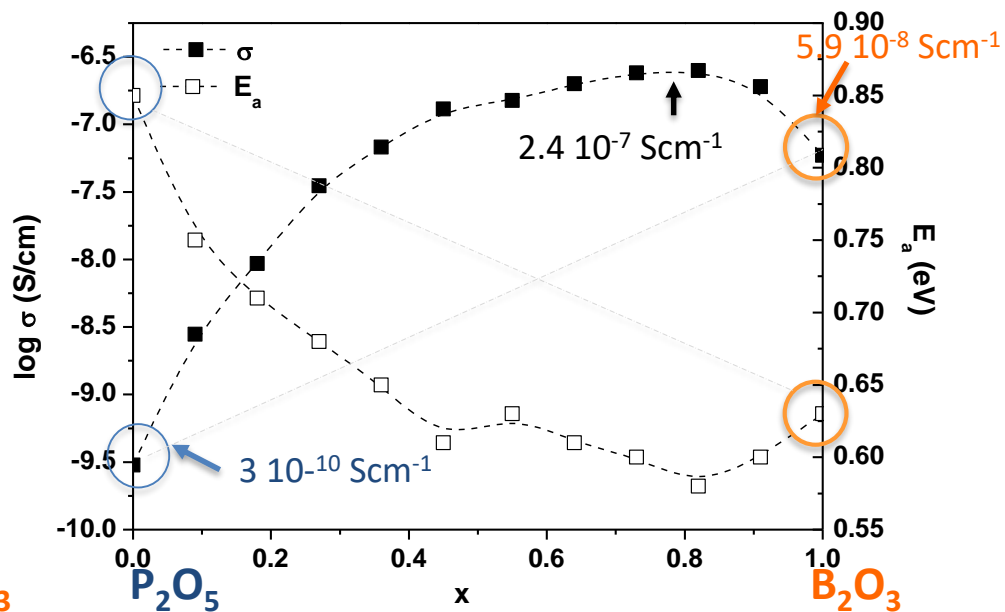
Teneur constante
en modificateur



Temperature de transition vitreuse

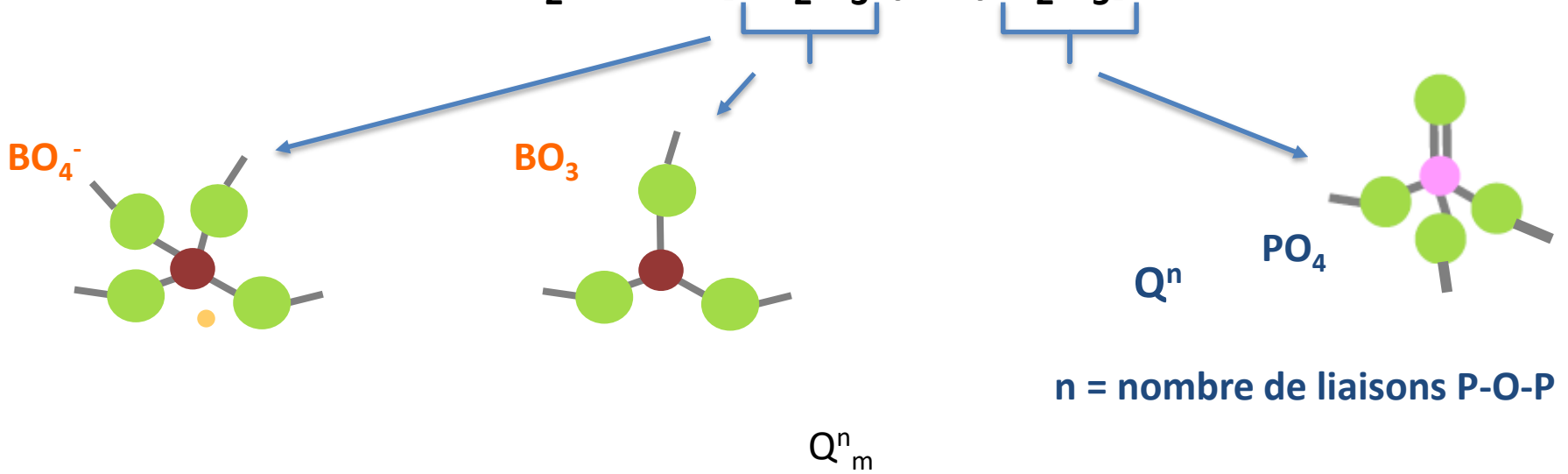


Conductivité et Energie d'activation



Variation non linéaire des propriétés

Etude structurale $0.45\text{Li}_2\text{O}-0.55[\text{x}\text{B}_2\text{O}_3-(1-\text{x})\text{P}_2\text{O}_5]$ $0 < \text{x} < 1$



$\text{BO}_4^- \text{Li}^+$ compensateur de charge

2 types d'ions Li^+

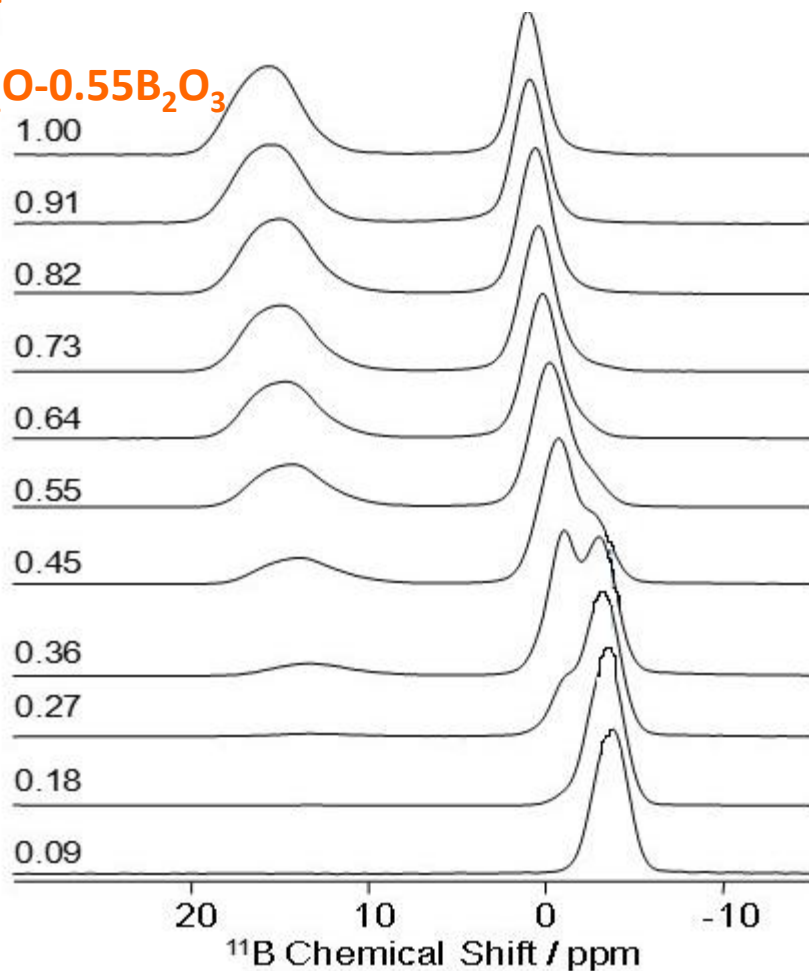
$\text{P(B)} - \text{O}^- \text{Li}^+$ proche d'un oxygène non pontant

Etude structurale $0.45\text{Li}_2\text{O}-0.55[\text{x}\text{B}_2\text{O}_3-(1-\text{x})\text{P}_2\text{O}_5]$ $0 < \text{x} < 1$

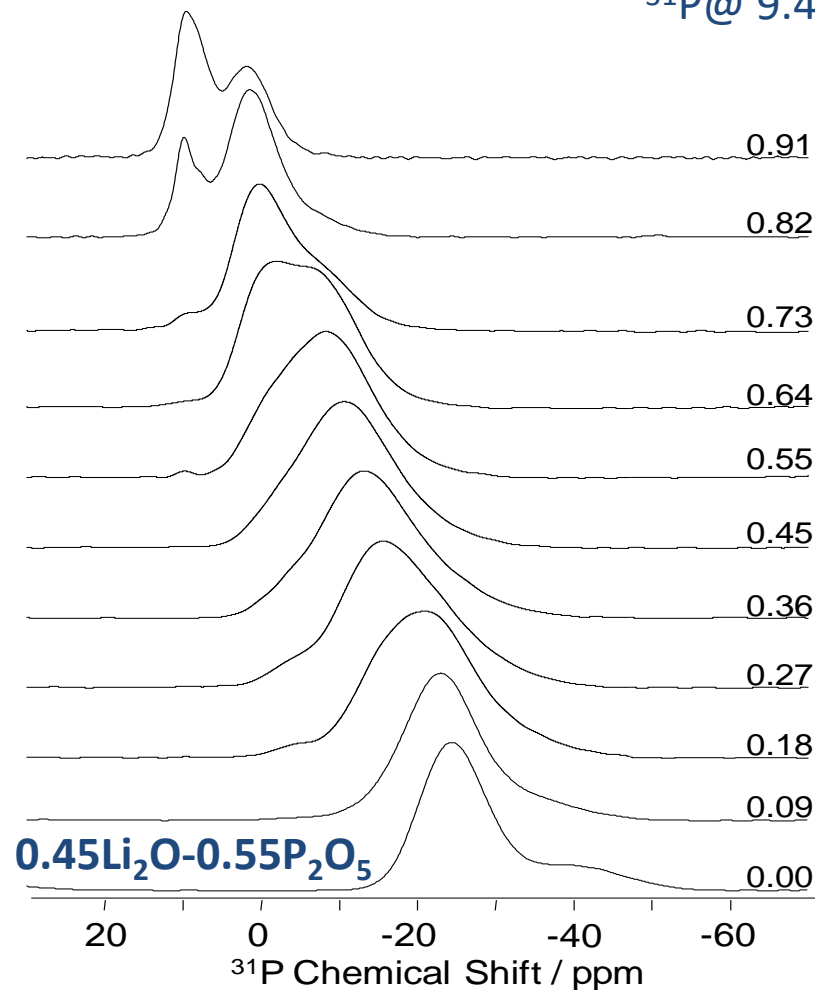
RMN

^{11}B @18.8 T

$0.45\text{Li}_2\text{O}-0.55\text{B}_2\text{O}_3$



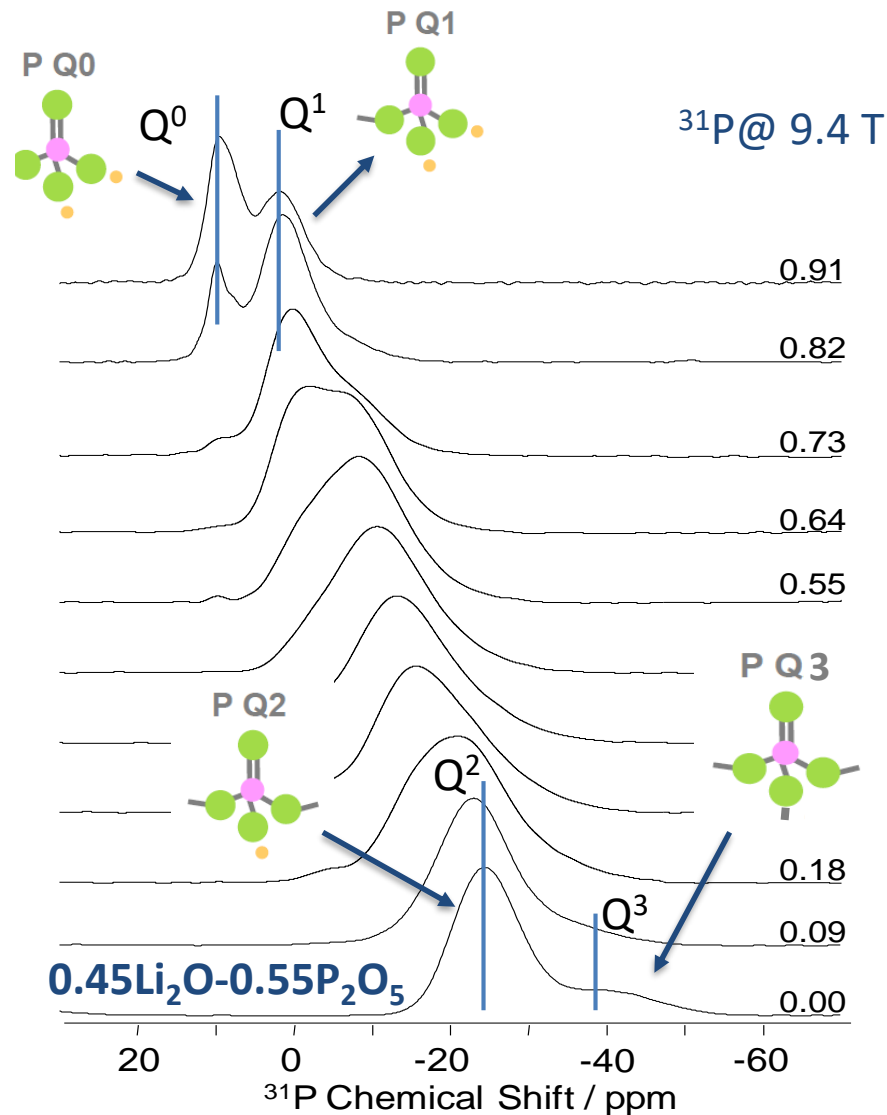
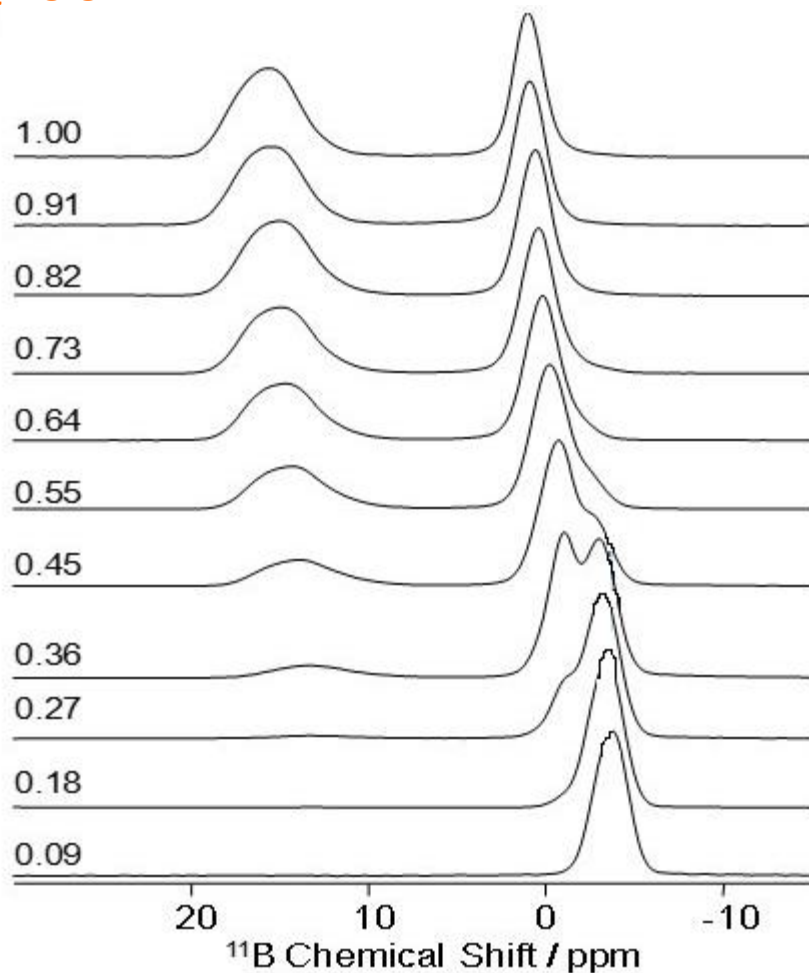
^{31}P @ 9.4 T



Etude structurale $0.45\text{Li}_2\text{O}-0.55[\text{x}\text{B}_2\text{O}_3-(1-\text{x})\text{P}_2\text{O}_5]$ $0 < \text{x} < 1$

RMN

^{11}B @18.8 T

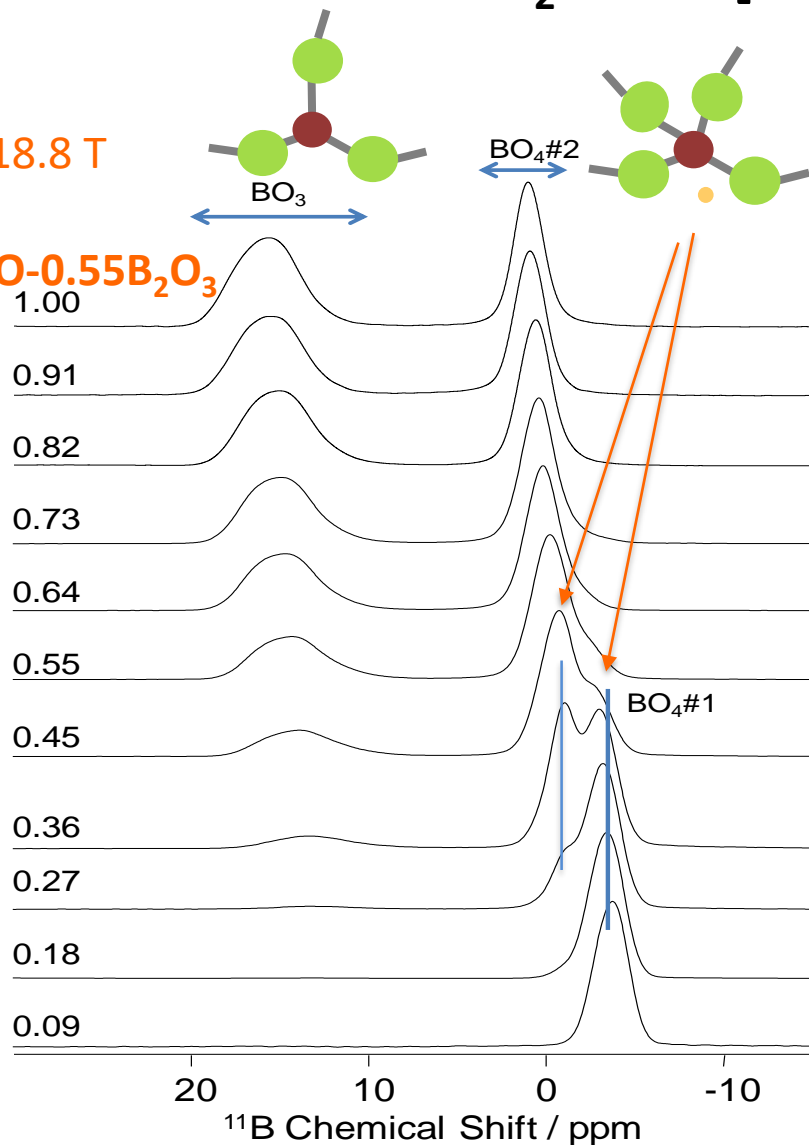


Etude structurale $0.45\text{Li}_2\text{O}-0.55[\text{x}\text{B}_2\text{O}_3-(1-\text{x})\text{P}_2\text{O}_5]$ $0 < \text{x} < 1$

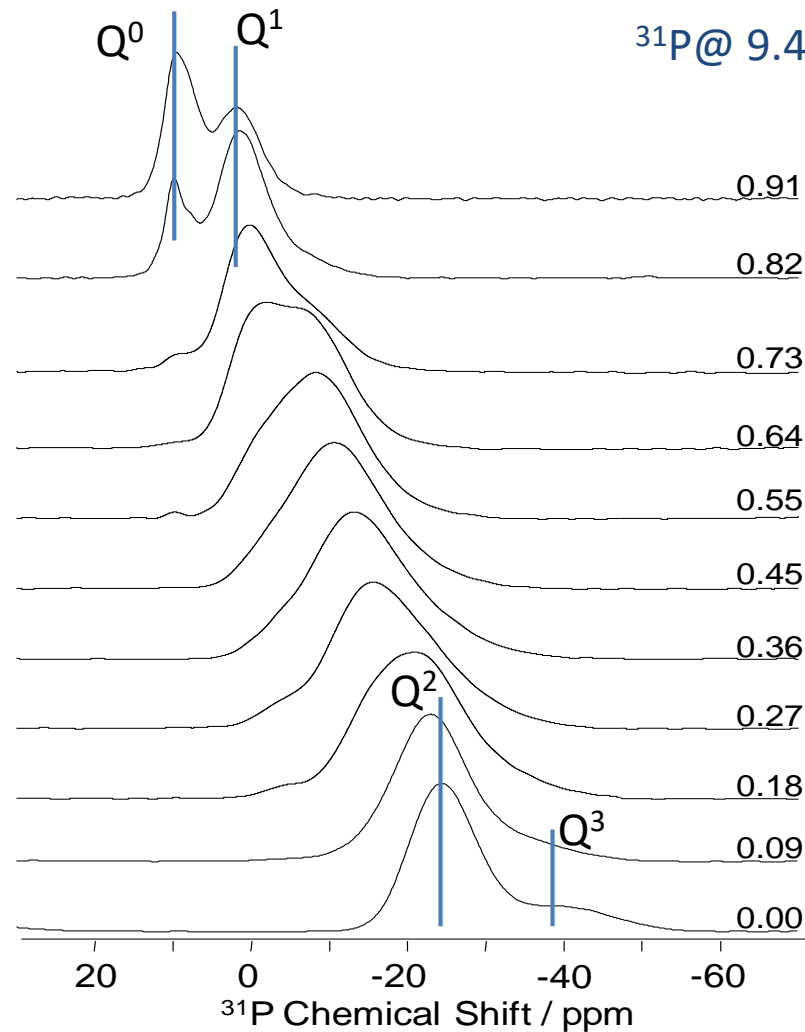
RMN

^{11}B @18.8 T

$0.45\text{Li}_2\text{O}-0.55\text{B}_2\text{O}_3$

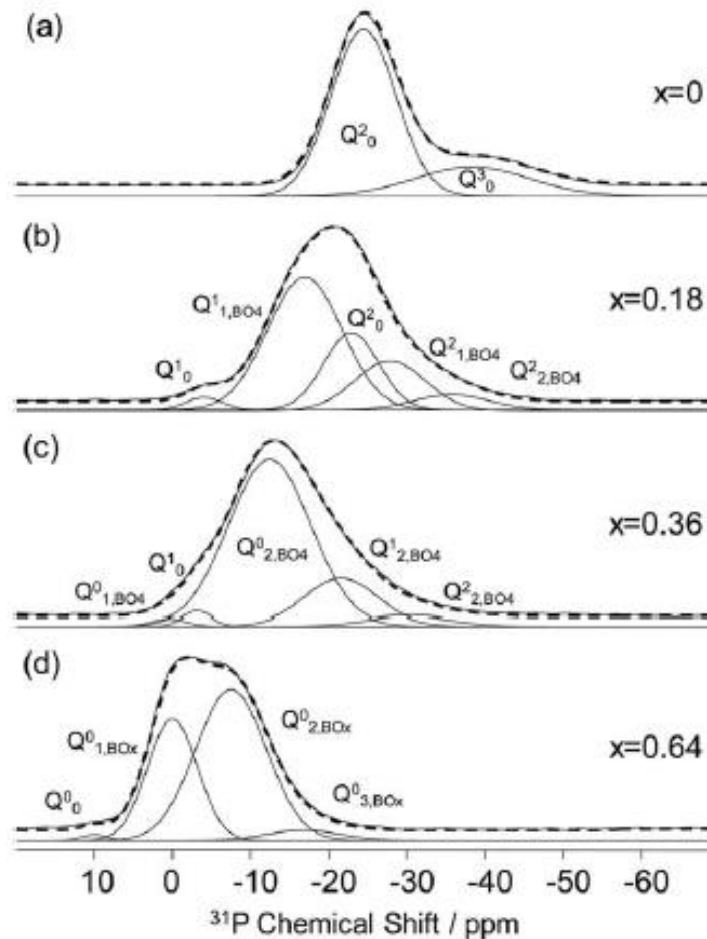
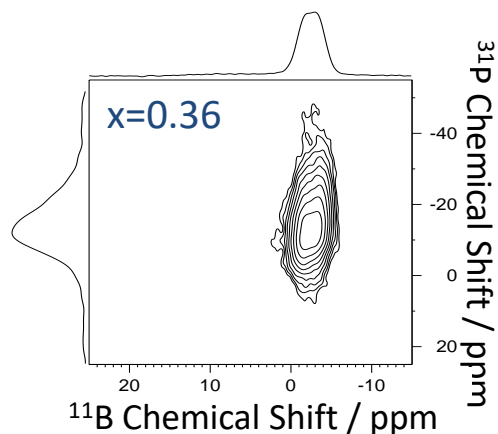
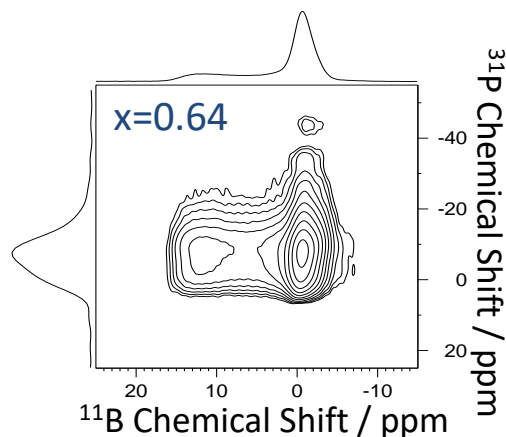
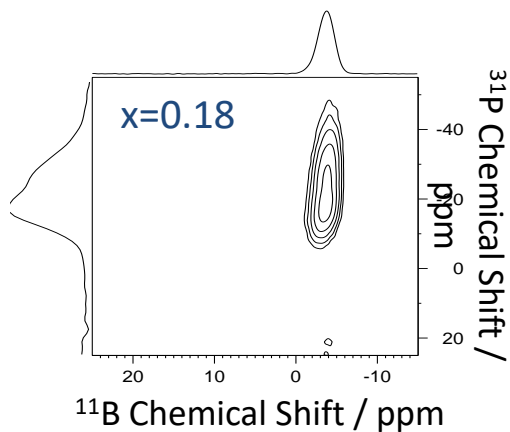


^{31}P @ 9.4 T



Etude structurale $0.45\text{Li}_2\text{O}-0.55[\text{x}\text{B}_2\text{O}_3-(1-\text{x})\text{P}_2\text{O}_5]$ $0 < \text{x} < 1$

RMN D-HMQC @ 9.4 T



Multitude de sites pour le phosphore

Q^n_0

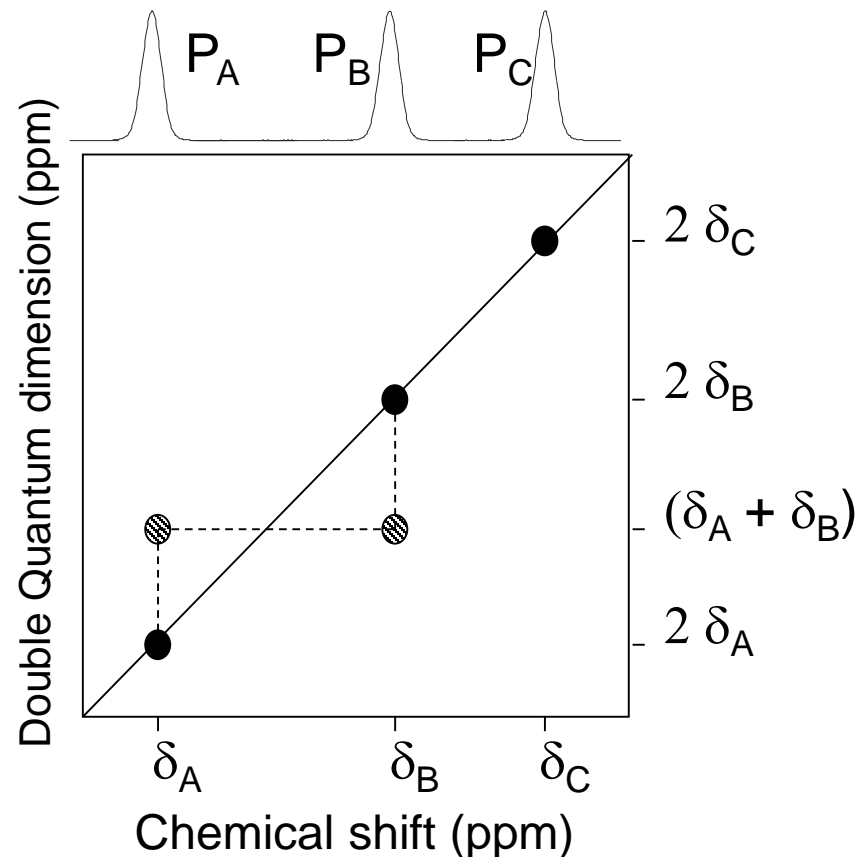
$\text{Q}^n_{m,\text{BO}_x}$

Etude structurale $0.45\text{Li}_2\text{O}-0.55[x\text{B}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ $0 < x < 1$

RMN ^{11}B DQ-SQ @ 18.8 T

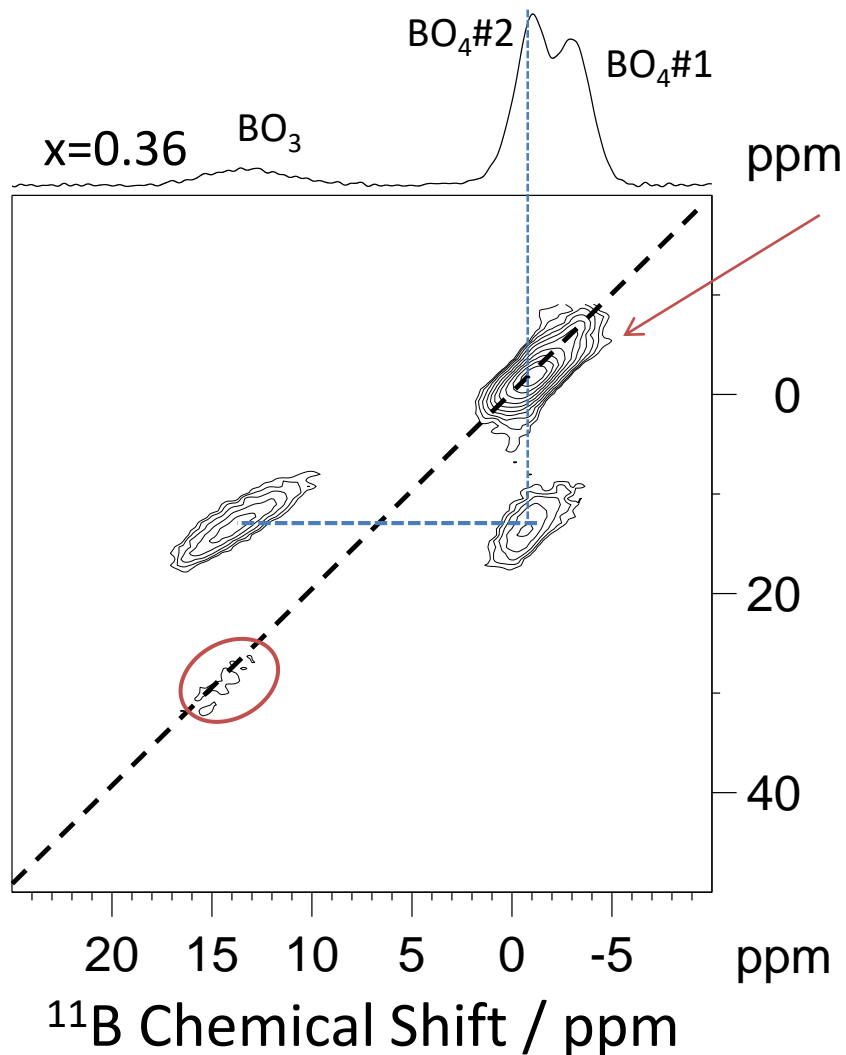
Séquence basée sur le couplage dipolaire:
Donne la proximité spatiale de différents sites d'un même noyau

Signal sur la diagonale \rightarrow auto-correlation
Signal hors diagonale \rightarrow corrélation entre deux sites différents



Etude structurale $0.45\text{Li}_2\text{O}-0.55[x\text{B}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ $0 < x < 1$

RMN ^{11}B DQ-SQ @ 18.8 T



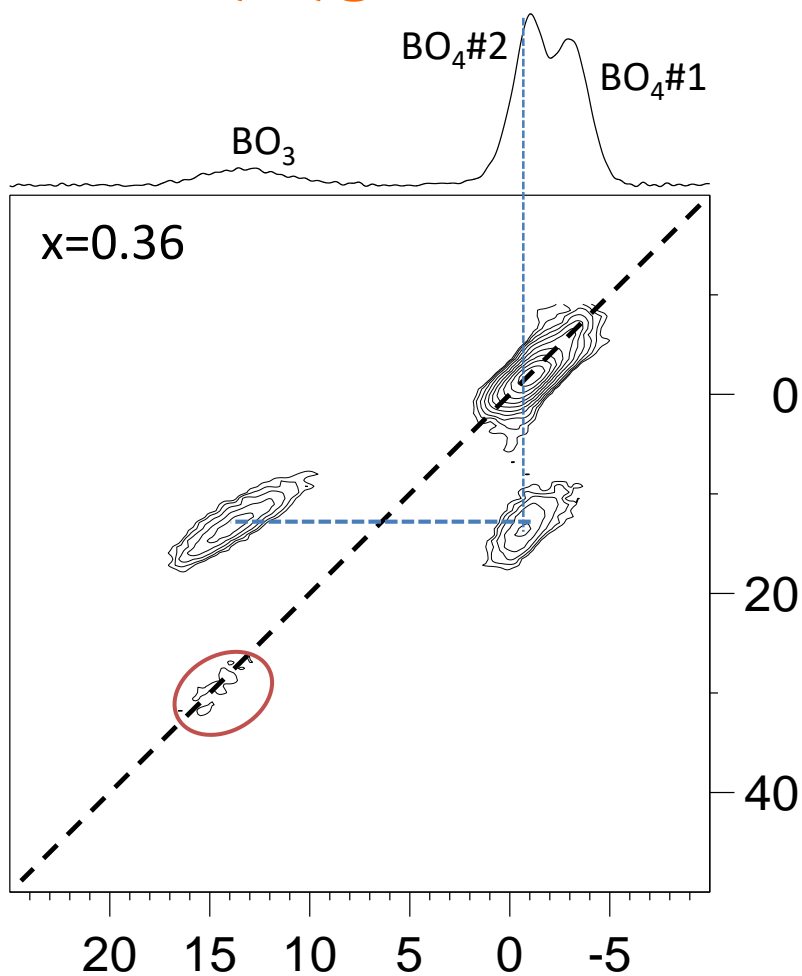
$\text{BO}_4\#2$ - $\text{BO}_4\#2$ auto-correlation $\text{BO}_4\#1$ -
 $\text{BO}_4\#1$ auto-correlation ???

BO_3 - $\text{BO}_4\#2$ correlation

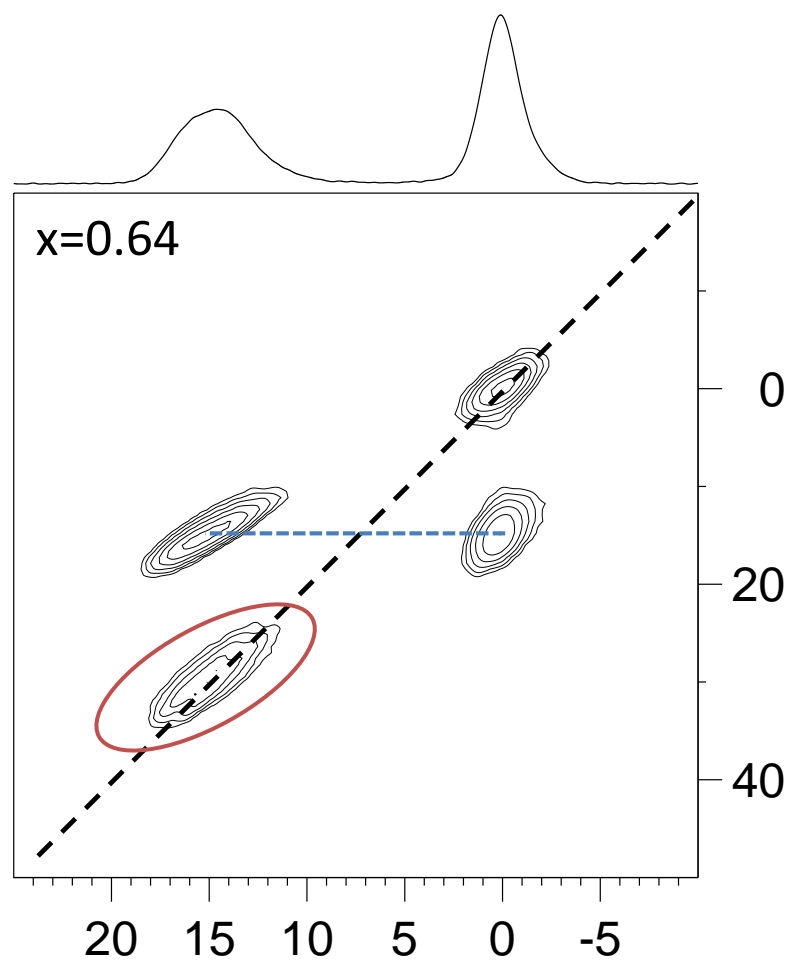
BO_3 - BO_3 auto-correlation

Etude structurale $0.45\text{Li}_2\text{O}-0.55[x\text{B}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ $0 < x < 1$

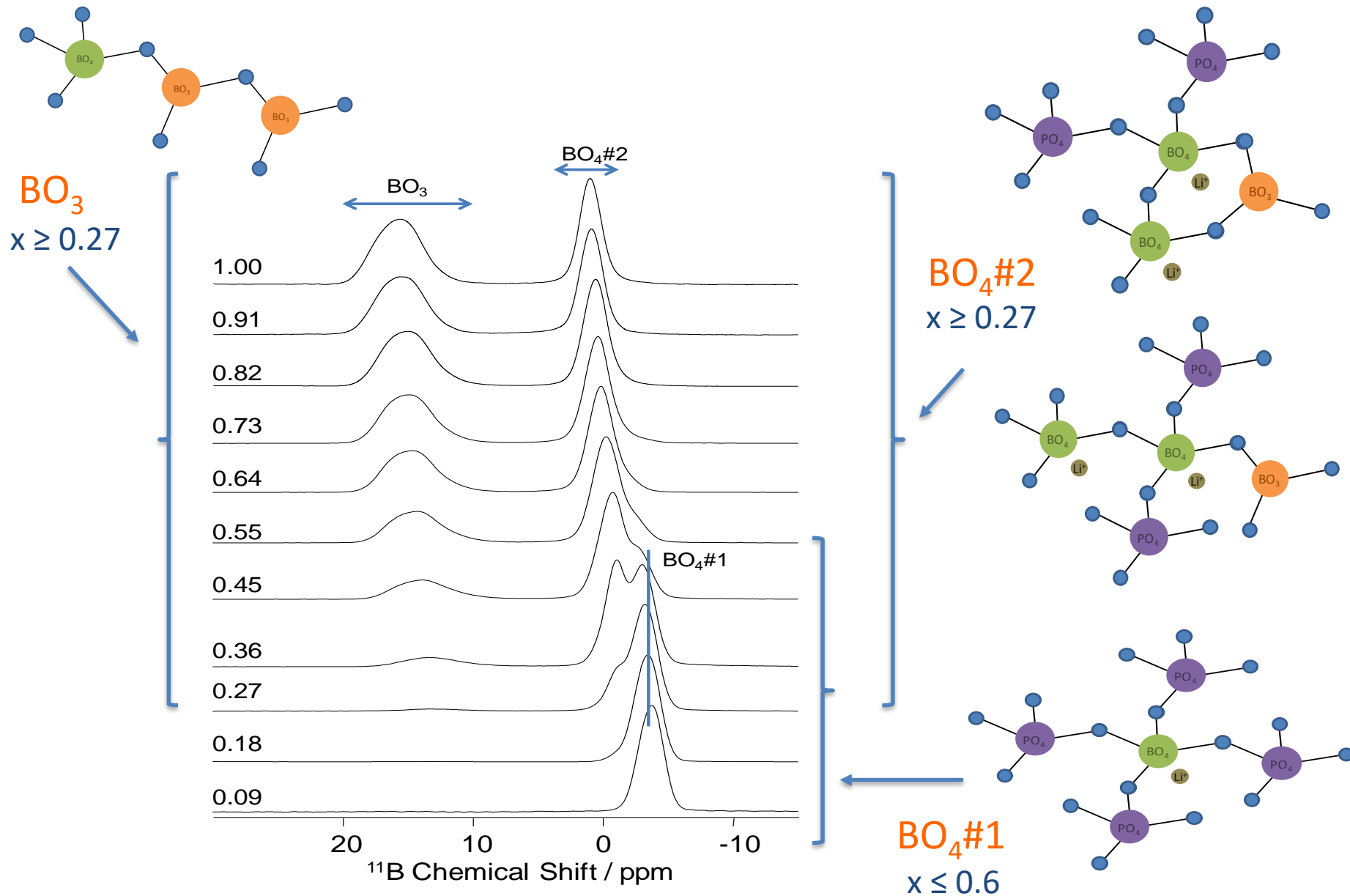
RMN ^{11}B DQ-SQ @ 18.8 T



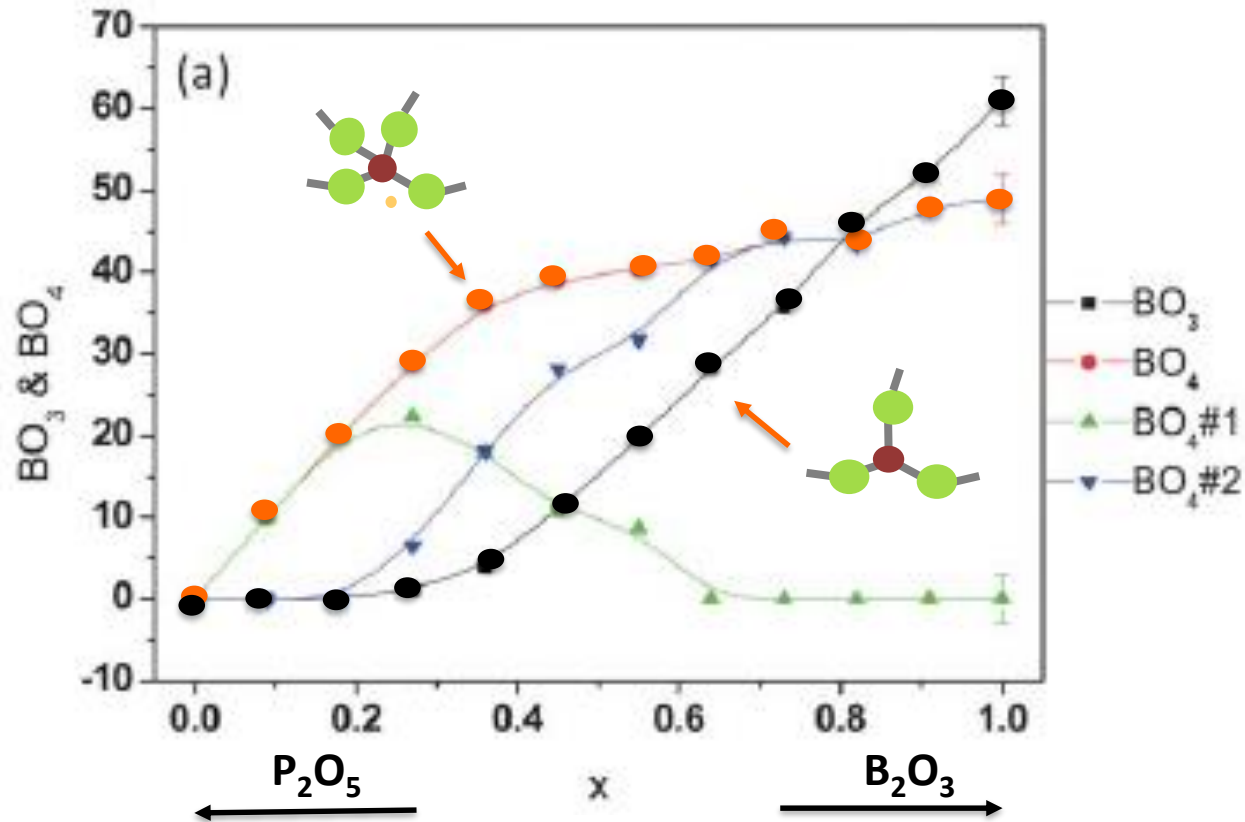
^{11}B Chemical Shift / ppm



^{11}B Chemical Shift / ppm

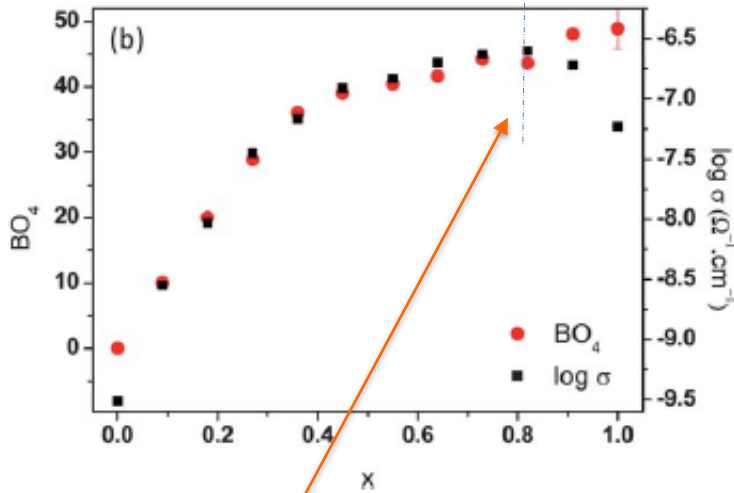


Etude structurale $0.45\text{Li}_2\text{O}-0.55[\text{x}\text{B}_2\text{O}_3-(1-\text{x})\text{P}_2\text{O}_5]$ $0 < \text{x} < 1$



L'introduction de P_2O_5 dans le verre borate favorise la présence de B en environnement tétraédrique au détriment du B en environnement 3

Etude structurale $0.45\text{Li}_2\text{O}-0.55[\text{x}\text{B}_2\text{O}_3-(1-\text{x})\text{P}_2\text{O}_5]$ $0 < \text{x} < 1$



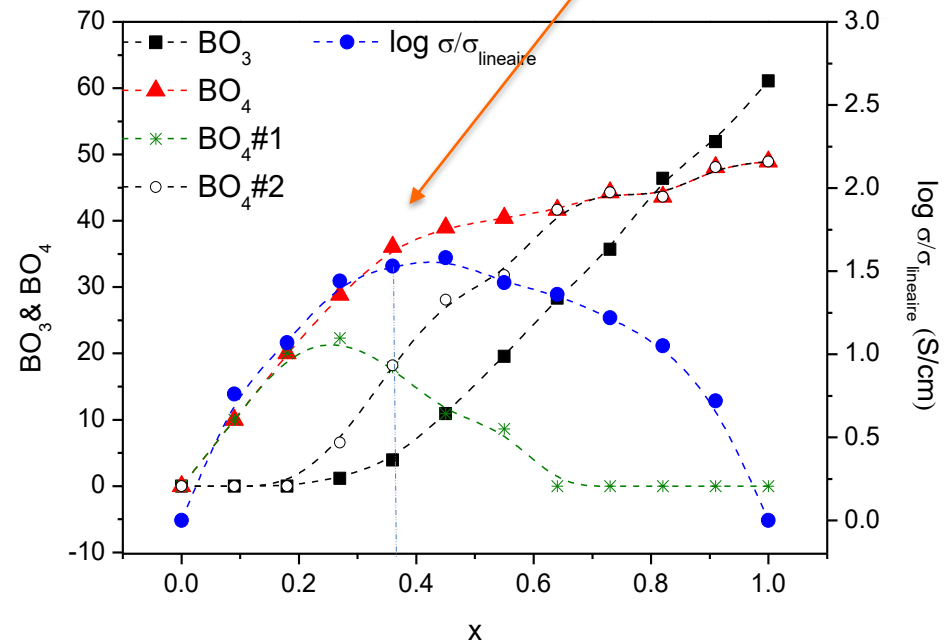
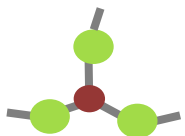
Li⁺ compensateurs de charges plus mobiles que Li⁺ près d'un oxygène non pontant

BO3 apparaissent = écart à la linéarité max

$[\text{BO}_3]/[\text{BO}_4] \geq 1$ σ décroît

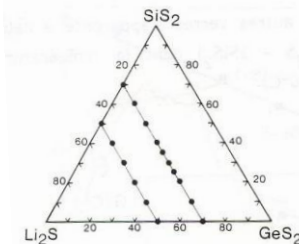
BO3 défavorable à la mobilité

Bloque les chemins de conduction



Effet non-universel, très dépendant du système étudié

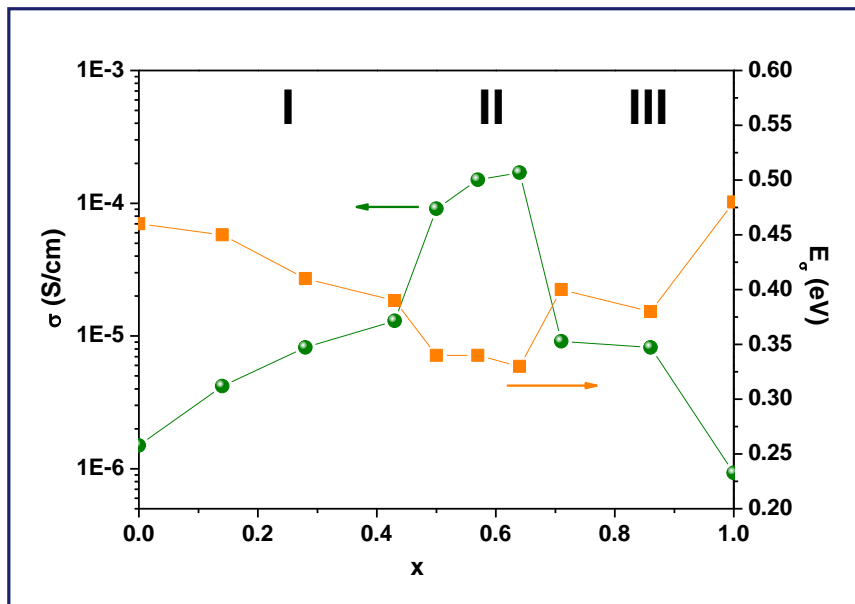
Système $\text{Li}_2\text{S} - [(1-x)\text{SiS}_2 - x\text{GeS}_2]$



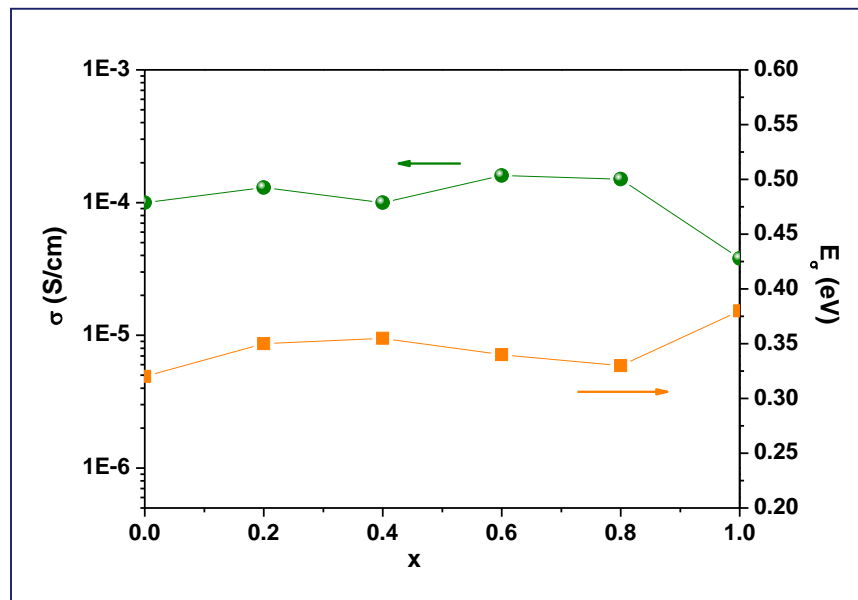
0.3 Li_2S 0.7 $[(1-x)\text{SiS}_2 - x\text{GeS}_2]$

0.5 Li_2S 0.5 $[(1-x)\text{SiS}_2 - x\text{GeS}_2]$

Conductivité et Energie d'activation



Saut de σ et d'énergie d'activation

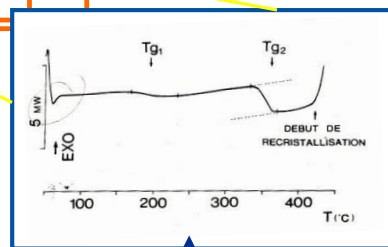
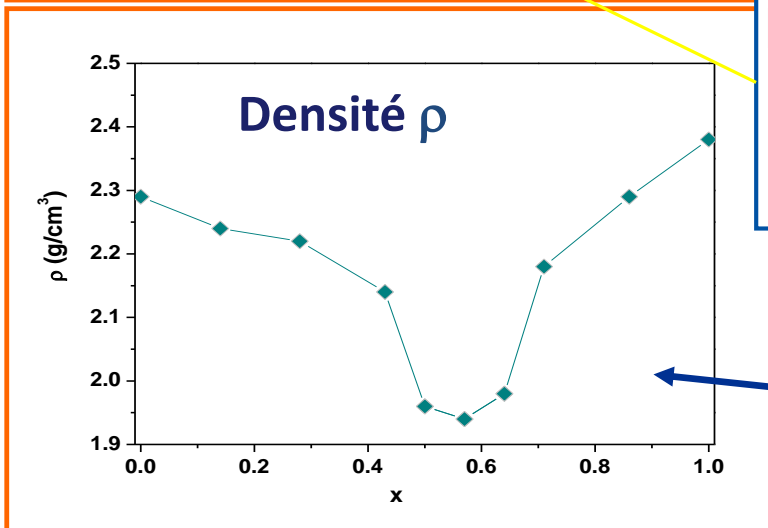
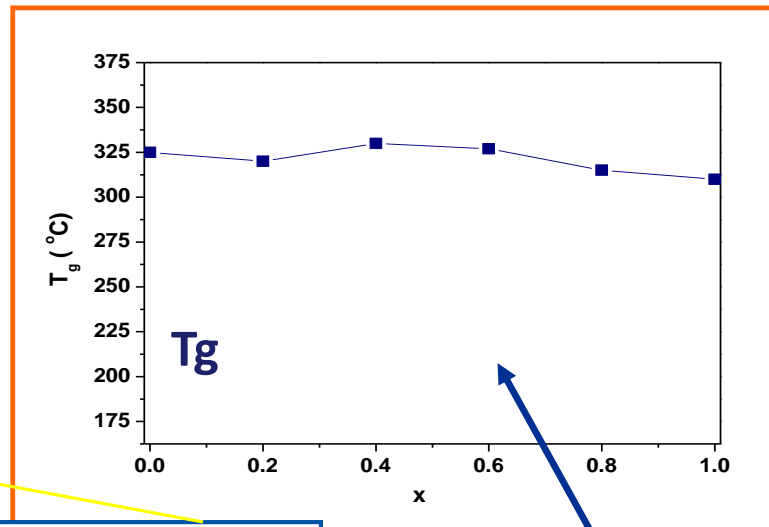
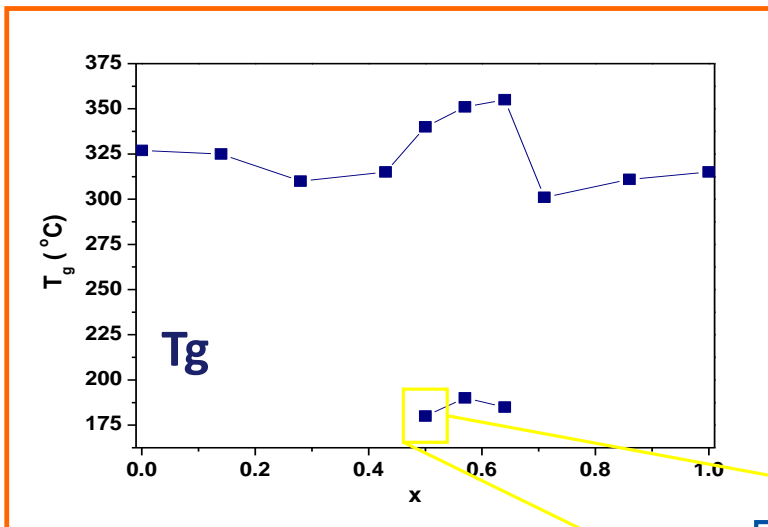


Evolution continue de σ et énergie d'activation

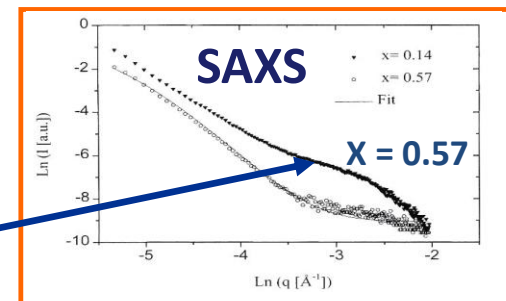
System $\text{Li}_2\text{S}-[(1-x)\text{SiS}_2-x\text{GeS}_2]$

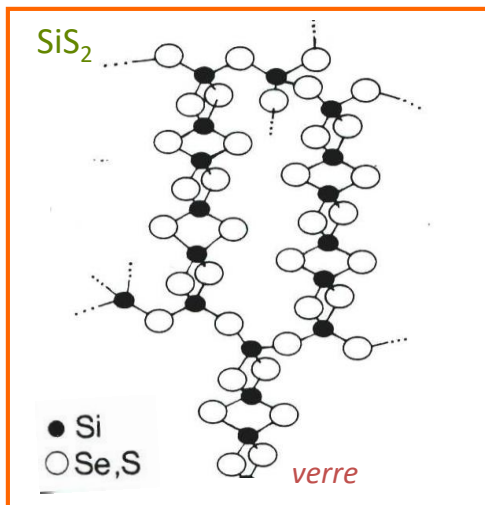
0.3 Li_2S 0.7 $[(1-x)\text{SiS}_2-x\text{GeS}_2]$

0.5 Li_2S 0.5 $[(1-x)\text{SiS}_2-x\text{GeS}_2]$



Changement continu de T_g

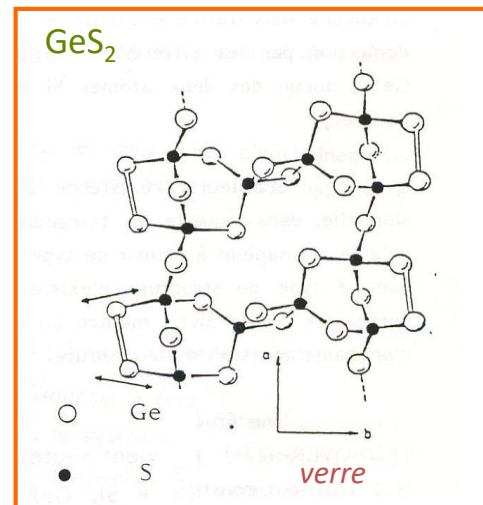




Ordre à moyenne distance différent

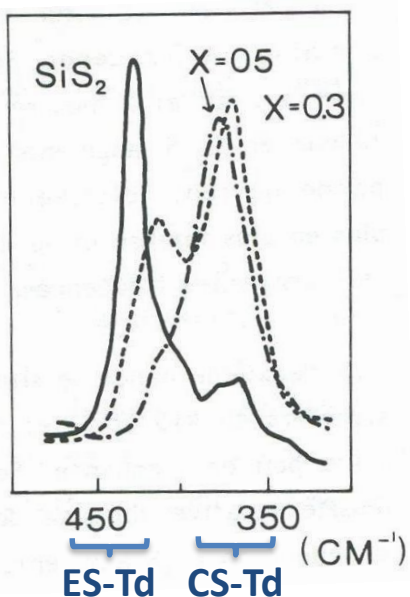
Les 2 formateurs ne peuvent se mélanger

Séparation de phase complète
(Tenhover 1983)



$x\text{Li}_2\text{S} - (1-x)\text{SiS}_2$

Raman



Addition de Li_2S



Destruction préférentielle des Td partageant des arêtes (ES-Td)
(Etude ^{29}Si NMR)



$x=0.3$ MRO différent
Séparation de phase

Nodules GeS_2 piégés dans une matrice $\sim \text{Li}_2\text{SiS}_3$
(Etude Raman)

$x=0.5$ MRO similaire
Solution solide

Conclusion

Modèles « historiques » au caractère prédictif

Synthèses des premiers verres chalcogénures conducteurs par alcalins

Modèles dynamiques

Relaxation de la matrice au passage de l'ion

Existence de sites favorables au déplacement des ions

Etude de la diffusion de traceurs radioactifs en complément de la conductivité

Mise en évidence de trois mécanismes de conduction selon la teneur en ions mobiles

Effet de compétition entre modificateurs (effet d'alcalins mixtes, effet de cations mixtes)

Universel; défavorable à la mobilité des ions

Effet de compétition entre formateurs (borophosphates de lithium, thio-germanosilicates de lithium)

À étudier au cas par cas