

Etude du système vitreux $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Li}_2\text{SO}_4$ par RMN du ^7Li

J. OLIVIER-FOURCADE,* C. CAMBIE, ET E. PHILIPPOT

Laboratoire "Chimie des Matériaux," E.R.A. 314, USTL Place E. Bataillon, 34060 Montpellier Cédex, France

ET P. BERNIER

Laboratoire "Groupe de Dynamique des Phases Condensées," L.A. 233, USTL Place E. Bataillon, 34060 Montpellier Cédex, France

Received January 15, 1982; in revised form April 14, 1982

The ^7Li nuclear magnetic spin-lattice relaxation times T_1 were measured over a wide temperature range for vitreous electrolytes belonging to the $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Li}_2\text{SO}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) system. The temperature and frequency dependence of T_1 compared with the variation of the conductivity has shown the existence of two relaxation mechanisms, one due to the long-range ^7Li ionic motions and the other due to the short-range motions. This can be explained by a distribution of correlation times in the glasses which does not exclude only one diffusion mechanism.

Introduction

Les conducteurs ioniques solides font l'objet de nombreuses recherches compte tenu des applications importantes prévisibles (stockage de l'énergie par exemple). Au laboratoire, l'étude de systèmes vitreux conducteurs cationiques est largement développée (1, 2). Cependant la mauvaise connaissance des structures et des mécanismes de conduction dans les verres rend difficile la mise au point d'une systématique permettant l'élaboration de matériaux nouveaux ou l'amélioration de matériaux existants. C'est dans le but d'accroître ces connaissances que nous avons entrepris l'étude du système $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Li}_2\text{SO}_4$ par RMN pulsée du ^7Li .

Cette technique met en évidence certains effets dus aux mouvements des ions, notamment les effets sur le temps de relaxation nucléaire spin-réseau des noyaux tels que le ^7Li .

Synthèse des verres

Les verres $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Li}_2\text{SO}_4$ ont été synthétisés à partir du carbonate de lithium, de silice préalablement deshydratée et de sulfate de lithium monohydraté dans des proportions telles que le rapport $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{CO}_3$ soit égal à deux. Les mélanges finement broyés sont chauffés en creuset de platine à oreilles faisant office de résistance et alimenté sous basse tension. Un premier palier de 30 min à 900°C permet la deshydratation complète du sulfate, la décomposition du carbonate ($\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$) et la réaction à l'état solide entre SiO_2 et Li_2O .

* Personne à qui la correspondance doit être adressée.

L'affinage du verre à l'état liquide s'effectue à 1200°C jusqu'au départ complet des bulles. Par coulée dans un moule en aluminium on obtient des barreaux cylindriques qui sont alors recuits à une température légèrement inférieure à celle de la transition vitreuse ($460^\circ\text{C} > T_g > 410^\circ\text{C}$). Nous avons ainsi synthétisé les phases $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5, x\text{Li}_2\text{SO}_4$ pour des valeurs de $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$; verres incolores et transparents. Au delà de la valeur $x = 0,3$ une démixion dans l'état liquide limite l'étendue du domaine vitreux.

Technique expérimentale

Spectromètre RMN. Les mesures de RMN ont été effectuées avec un spectromètre à résonance pulsée du type "Clark" (3) monté au laboratoire "Groupe de Dynamique des Phases Condensées," pouvant fonctionner dans une gamme de fréquence allant de 1 à 30 MHz. Les séquences de pulses sont adaptables et le montage permet d'introduire un "peigne de pulses" dans le cas d'une mauvaise saturation de la résonance de noyaux à moment quadropolaire non nul tel que le ^7Li . Les temps de relaxation spin-réseau T_1 ont été mesurés à partir des séquences impulsionnelles classiques ($\pi - \tau - \pi/2$) pour trois fréquences, 26, 15,7 et 6,3 MHz.

La durée d'une impulsion de 90° était de 3 μsec pour une fréquence de 15,7 MHz. L'amplitude du H_1 était alors de 50 G. Les variations de T_1 en fonction de la température ont été enregistrées entre 293 et 713K, températures légèrement inférieures au T_g des verres, à l'aide d'un four à refroidissement à eau réalisé au laboratoire.¹

Four: il se compose de deux parties. (1) L'élément chauffant est constitué par un double enroulement de platine ou platine

rhodié de 1/10 mm de diamètre réalisé sur un support en alumine rainuré, le tout isolé électriquement et thermiquement par un tissu en fibre de quartz. La résistance du four varie entre 3 et 6Ω en fonction de la température. L'enceinte chauffée utilisable a 10 cm de longueur et 1,5 cm de diamètre. Le support de l'ensemble, assurant le refroidissement par circulation d'eau est un tube en laiton cylindrique, à double paroi. En tête du tube sont situés un passage étanche pour l'alimentation de l'élément chauffant et un jeu de vannes permettant de réaliser le vide ou une atmosphère contrôlée (Fig. 1a).

(2) La sonde radiofréquence à bobine unique est couplée à l'émetteur et au récepteur. Elle est réalisée en fil de platine de 5/10 mm, le diamètre intérieur est de 5,5 mm. Pour un champ radiofréquence de 15,7 MHz l'enroulement est constitué de 12 spires sur une longueur de 25 mm. Le tout est moulé dans un ciment réfractaire "Protoceram 15" (Fig. 1b).

Par nécessité de miniaturisation un thermocouple Pt, Pt-Rh 10% placé dans la sonde RF au niveau de l'échantillon assure à la fois la mesure et la régulation de température.

La source de courant de l'élément chauffant est une alimentation Drusch stabilisée à 10^{-5} d'une puissance maximum de 1200 W pilotée par une régulation Drusch de type A 11. La stabilité en température au niveau de l'échantillon est de $\pm 0,2^\circ\text{C}$, le temps de mise en température est de 15 min pour un changement de palier de 50°C .

Resultats experimentaux

Les T_1 du ^7Li ont été mesurés pour les échantillons de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5, x\text{Li}_2\text{SO}_4$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$) entre 293 et 440K à une fréquence de 15,7 MHz. Pour l'échantillon $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ils ont été mesurés à température ambiante pour trois fréquences différentes, 26, 15,7 et 6,3 MHz. Ces mesures présentent

¹ Nous remercions M. Chabre du laboratoire de Spectrométrie Physique de Grenoble, pour les renseignements et les conseils amicaux qu'il nous a prodigués lors de la conception du four.

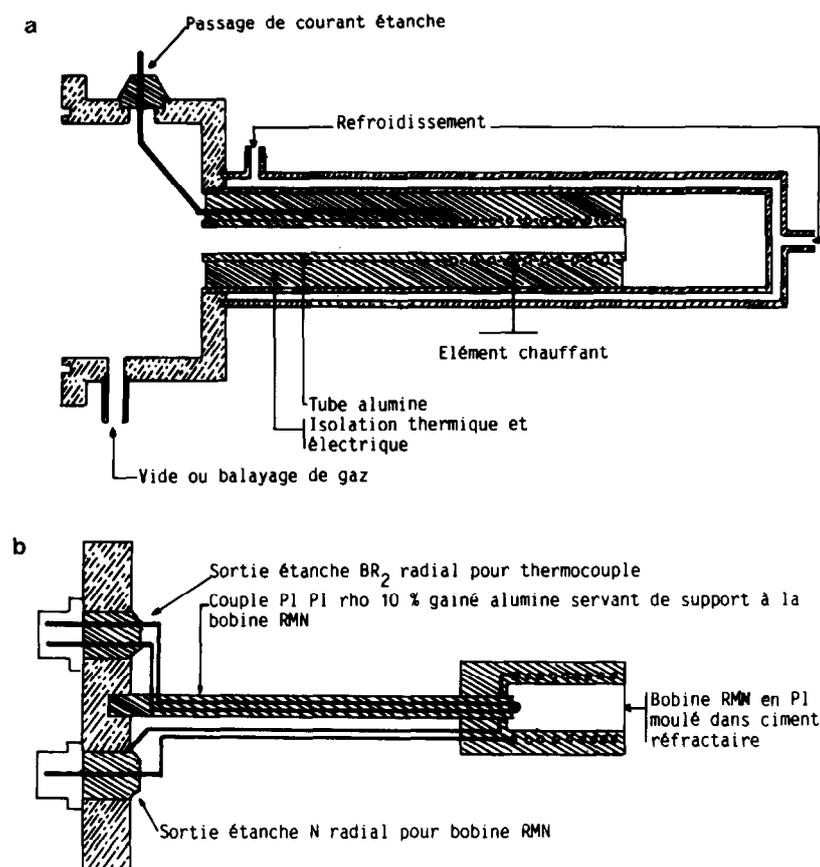


FIG. 1. Schéma du four RMN. L'échelle est arbitraire: (b) grossi par rapport à (a).

certaines difficultés car le ${}^7\text{Li}$ ayant un spin $I = 3/2$, possède un moment quadropolaire électrique. Il existe donc une relaxation due aux interactions entre le moment quadropolaire et les gradients de champ électrique autour du noyau. Tant que les fluctuations des gradients de champ restent plus lentes que la fréquence de Larmor (mouvements lents aux faibles températures) les processus de relaxation par interaction quadropolaire sont la somme de plusieurs décroissances exponentielles de l'aimantation (4). Aux températures où les fluctuations deviennent plus rapides la relaxation quadropolaire obéit alors à une seule loi exponentielle.

La Fig. 2 montre l'existence de ce phénomène pour nos composés et met en évi-

dence la méthode de détermination que nous avons adoptée. Comme le préconisent Cohen et Reif (5) aux températures les plus basses nous avons considéré uniquement la partie de la courbe correspondant aux T_1 les plus longs, la précision de la mesure étant alors de $\pm 3\%$. Les courbes $\ln T_1^{-1} = f(10^3/$

TABLEAU I
VALEURS EXPÉRIMENTALES DU MAXIMUM DE
 T_1^{-1} ET DE LA TEMPÉRATURE T_{max} À
LAQUELLE IL SE PRODUIT

| | x | T_1^{-1} max (sec^{-1}) | T_{max} (K) |
|---|-----|---|-------------------------|
| 1 | 0 | 233 | 595 |
| 2 | 0,1 | 250 | 571 |
| 3 | 0,2 | 227 | 568 |
| 4 | 0,3 | 213 | 543 |

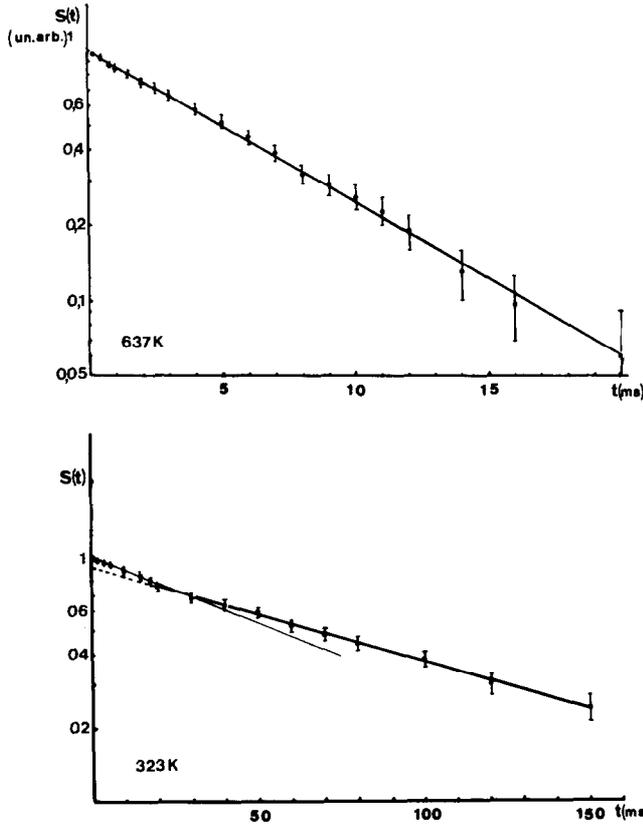


FIG. 2. Variation de l'aimantation en fonction du temps à 323 et 673K (échelle semi-logarithmique).

T) (Fig. 3) font apparaître une forte augmentation de T_1^{-1} quand la température croît jusqu'à une valeur T_{\max} où T_1^{-1} est maximum ($T_1^{-1} \max$). Cette température varie de 595 à 543K pour les valeurs de x allant de 0 à 0,3, les maxima de T_1^{-1} sont fortement élargis pour $x \neq 0$. Enfin ces courbes sont très dissymétriques de part et d'autre de T_{\max} et la dissymétrie est d'autant plus grande que le dopage est important.

Pour la phase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ la variation de T_1 est approximativement proportionnelle à ω ($T_1 \propto \omega^{-1}$) (Fig. 4).

L'ensemble des valeurs expérimentales de T_{\max} et $T_1^{-1} \max$ est reporté dans le Tableau I.

Discussion

La forte dépendance des temps de relaxa-

tion spin-réseau T_1 avec la température pour l'ensemble des échantillons (Fig. 3) suggère un mécanisme faisant intervenir la diffusion des atomes de Li. Si la relaxation est dominée par les interactions quadrupolaires, les valeurs de T_1^{-1} sont données par l'équation établie par Cohen et Reif (5) pour les composés cristallisés:

$$T_1^{-1} = \frac{2 \Pi N_c}{15 V} a^{-3} (\beta e Q / h)^2 \frac{\nu}{\nu^2 + 5 \omega_0^2}$$

N_c = nombre de charges diffusantes,

V = volume du cristal,

a = plus proche distance des charges diffusantes par rapport au noyau étudié,

β = facteur multiplicatif, prenant en compte les effets "d'antishielding" et de polarisation,

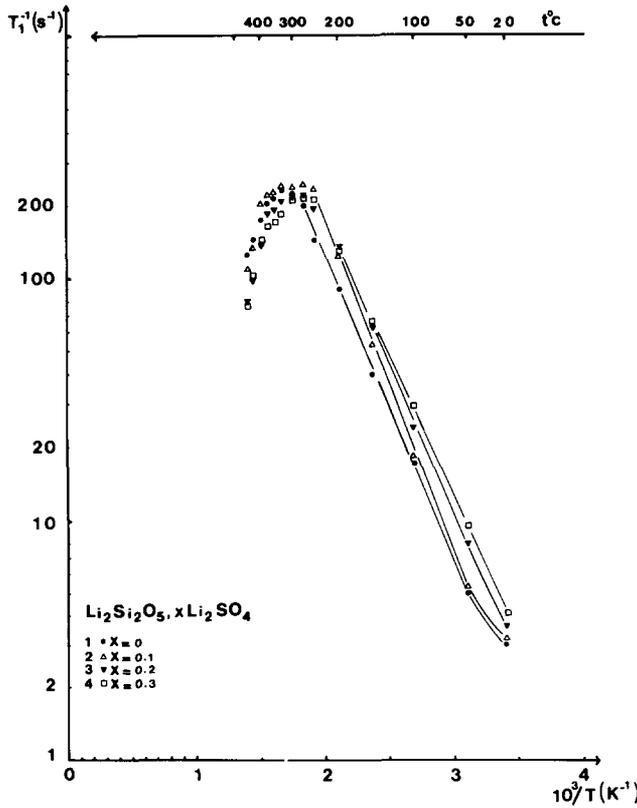


FIG. 3. Variation thermique des temps de relaxation spin-réseau (T_1^{-1} sec $^{-1}$) pour différentes valeurs de x (échelle semi-logarithmique). (Les traits fins servent de guide.)

Q = moment quadrupolaire électrique,
 ν = fréquence de saut des charges diffusantes,
 ω_0 = fréquence de Larmor.

Les charges diffusantes produisent la relaxation la plus efficace quand leur fréquence de saut est de l'ordre de la fréquence de Larmor ω_0 , T_1^{-1} a alors son maximum pour $\nu = 5/2 \omega_0$ c'est à dire $\omega_0 \tau^* = 0,63$. Le temps de corrélation $\tau^* = \nu^{-1}$ pendant lequel la fonction de corrélation reste inchangée est équivalent au temps moyen pendant lequel un atome de lithium reste dans un site donné à la température T_{max} .

Cette valeur pourrait encore être affinée si on tient compte des phénomènes tels que la marche au hasard des charges diffusantes

(6). Ceci entraîne un déplacement de T_{1max}^{-1} vers des valeurs légèrement plus faibles de τ^* .

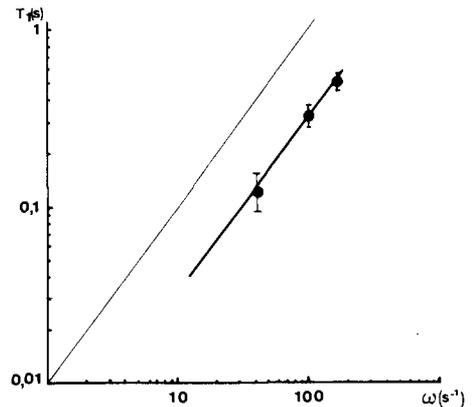


FIG. 4. Variation du temps de relaxation T_1 en fonction de la fréquence ω pour $Li_2Si_2O_5$ à 293K (échelle logarithmique).

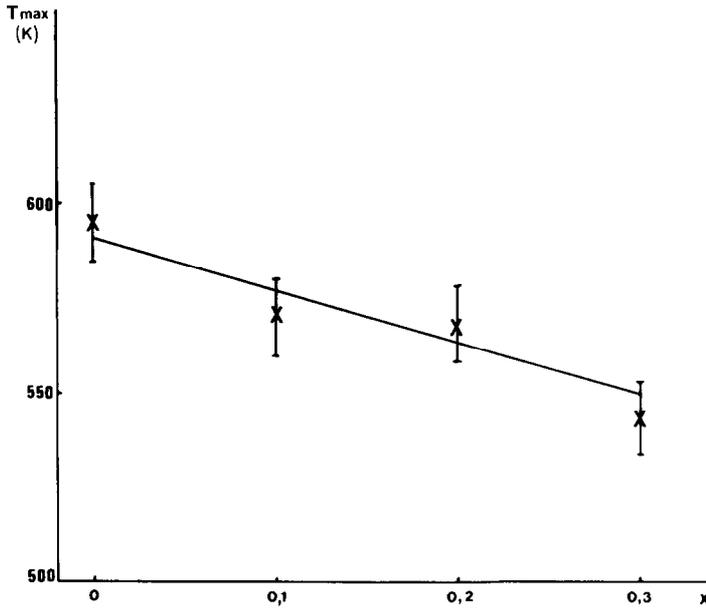


FIG. 5. Variation de la température (T_{\max}) du maximum de T_1^{-1} en fonction de x .

Pour nos échantillons, la valeur de $\tau^* = 6,4 \times 10^{-9}$ sec est atteinte d'autant plus rapidement que x augmente (Tableau I, Fig. 5). On peut donc conclure à une diminution des temps de corrélation lorsque x croît. Ceci est en accord avec l'augmentation de T_1^{-1} pour les températures inférieures à T_{\max} , quand on passe de l'échantillon n°1 à l'échantillon n°4.

Cependant cette décroissance n'est pas régulière. La Fig. 6 met en évidence l'évolution de T_1 en fonction de x à différentes températures.

Les valeurs de T_1 mesurées à 293K sont relativement faibles. Ceci est une caractéristique générale de la relaxation à basse température dans les verres pour des noyaux possédant un moment quadrupolaire. Ces phénomènes ont été largement étudiés par Szeftel et Alloul (7). Entre 1 et 300K la relaxation, faiblement dépendante de la température et de la nature de l'échantillon est dominée par un processus de nature quadrupolaire associé aux défauts tunnels. Corrélativement à température voisine de l'ambiante, certains mouvements activés

thermiquement contribuent à un processus de relaxation spin-réseau qui est dépendant de la nature de l'échantillon (8). Pour $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ vitreux Göbel *et al.* (9) ont montré par RMN continue que le retrécissement par le mouvement des courbes d'absorption commençait à être observable à une température $T^* = 278\text{K}$. Si nous considérons les courbes $\ln T_1^{-1}$ vs $10^3/T$ (Fig. 4) on constate qu'à température ambiante les T_1 des échantillons 1 et 2 se situent entre les paliers caractéristiques des verres et la droite caractéristique de la relaxation par le mouvement. De plus, les conductivités, à cette température, sont très faibles ($\ln \sigma < 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) (10). L'ensemble de ces considérations montre qu'à 293K certains mouvements sont activés thermiquement, les mouvements diffusifs sont peu nombreux, la relaxation étant due essentiellement aux défauts tunnels caractéristiques des verres et aux mouvements locaux non-diffusifs.

À 323K, la décroissance de T_1 est très importante, notamment pour les échantillons 3 et 4. La conduction ionique reste fai-

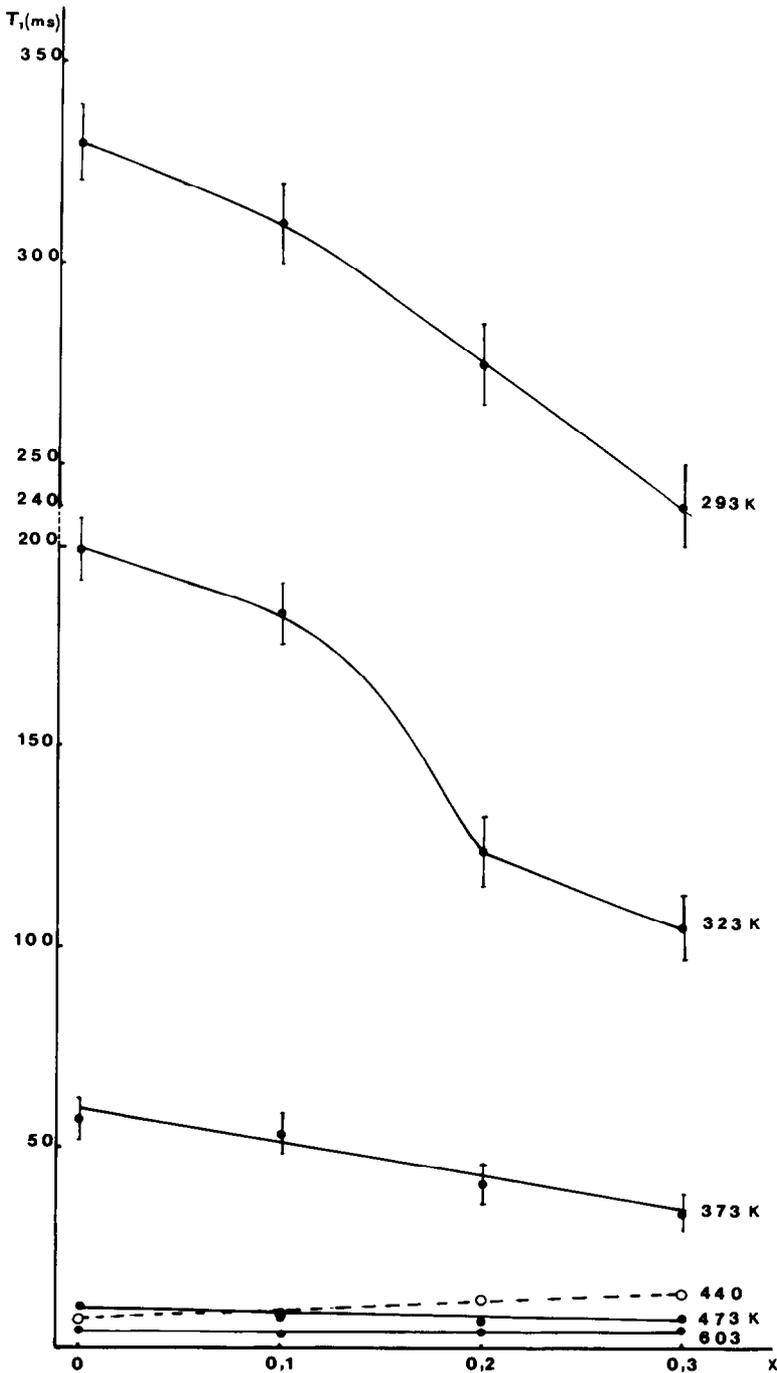


FIG. 6. Variation du temps de relaxation spin-réseau T_1 en fonction de x à différentes températures. La droite en pointillés représente les valeurs de T_1 situées après le maximum de T_1^{-1} .

ble, les mouvements locaux sont prépondérants par rapport aux mouvements à longue distance. On peut expliquer la plus faible diminution de T_1 pour les échantillons

1 et 2 par le blocage de certains mouvements locaux dûs à des microzones de recristallisation du silicate $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Ce phénomène, indécélable par diffraction de R.X., a été mis en évidence par microscopie électronique (10). Il disparaît pour les échantillons 3 et 4, l'ion sulfate jouant le rôle d'inhibiteur de cristallisation.

A 373K l'ensemble des T_1 diminue fortement et l'écart entre les différents échantillons s'amenuise. Leur conductivité est plus importante. Le processus de relaxation prépondérant est dû aux mouvements diffusifs pour l'ensemble des échantillons. L'augmentation de x influe peu sur la relaxation qui passe de 58 msec à 34 msec entre les échantillons 1 et 4. Ceci est confirmé par l'isotherme à 473K, température à laquelle la conduction ionique est importante et les valeurs de T_1 très voisines. Les minima de T_1 atteints aux environs de 603K ont des valeurs comprises entre 40 et 47 msec (Tableau I). Le dopage a donc une faible influence sur les temps de relaxation dominés par les mouvements diffusifs ce qui semble indiquer que le processus de mouvement est le même pour l'ensemble des échantillons, le gain de conductivité étant alors une conséquence de l'augmentation du nombre d'espèces mobiles.

L'ensemble de ces résultats met en évidence des courbes $\ln T_1^{-1} = f(10^3/T)$ fortement dépendantes de la température mais très dissymétriques avec des maxima très élargis pour les composés dopés et une variation pratiquement linéaire de T_1 en fonction de la fréquence ω_0 . Ceci permet d'affirmer que le modèle simple B.P.P. (11), qui suppose un mouvement de diffusion isotrope activé thermiquement avec une barrière de potentiel unique et donc un seul temps de corrélation, ne permet pas de décrire la relaxation nucléaire observée dans nos systèmes. De plus, dans l'hypothèse de ce modèle, les énergies d'activation E^*a , déduites de la pente de la branche basse température des courbes $\ln T_1^{-1}$ vs $10^3/T$

sont beaucoup plus faibles que celles E_σ obtenues à partir des courbes de conductivité (Tableau II), ce qui confirme la contribution à la relaxation nucléaire de plusieurs types de mouvements, des mouvements locaux non diffusifs et des mouvements à longue distance. Ceci s'explique par la structure désordonnée des verres qui entraîne l'existence de positions d'équilibre non équivalentes pour les atomes de Li, correspondant à des barrières d'énergie de hauteurs différentes. Un modèle faisant intervenir une distribution de temps de corrélation se justifie et n'exclue pas un seul mécanisme de diffusion.

L'expression analytique de T_1 est alors de la forme

$$T_1^{-1} = c \left[\int_0^\infty \frac{G(\tau)}{1 + \omega_0^2 \tau^2} d\tau + 4 \int_0^\infty \frac{G(\tau)}{1 + 4 \omega_0^2 \tau^2} d\tau \right] \quad (1)$$

avec

$$\int_0^\infty G(\tau) d\tau = 1.$$

Une fonction densité spectrale $G(\tau)$ de type Cole-Davidson (12) a été utilisée avec succès pour l'ajustage des courbes expérimentales et théoriques dans le cas des verres silicates et borates (9) et de verres sulfurés (13).

TABLEAU II
VALEURS COMPARÉES DES ÉNERGIES D'ACTIVATION DÉDUITES DE LA VARIATION THERMIQUE DES TEMPS DE RELAXATION T_1 (E_a') ET DE LA CONDUCTIVITÉ σ (E_σ)

| | E_a' (B.P.P.) (kJ/mole) | E_σ (kJ/mole) | $\alpha = E_a'/E_\sigma$ | C_{exp} (sec ⁻²) | C_{cal} (sec ⁻²) |
|---|------------------------------|-------------------------|--------------------------|--|--|
| 1 | 24 | 64 | 0,38 | $1,6 \times 10^{10}$ | 3×10^{10} |
| 2 | 26 | 64 | 0,41 | $1,7 \times 10^{10}$ | |
| 3 | 22 | 64 | 0,34 | $1,5 \times 10^{10}$ | |
| 4 | 21 | 64 | 0,33 | $1,5 \times 10^{10}$ | |

Elle est de la forme

$$\begin{aligned} \tau < \tau^*, & \quad G(\tau) = \frac{\sin \alpha \Pi}{\Pi} \left(\frac{\tau}{\tau^* - \tau} \right)^\alpha, \\ \tau \geq \tau^*, & \quad G(\tau) = 0, \end{aligned} \quad (2)$$

τ = temps de corrélation,
 τ^* = temps de corrélation le plus long,
 α = largeur de la fonction de distribution.

Les relations (1) et (2) conduisent à l'expression (3):

$$T_1^{-1} = C \left[\frac{\tau^* \sin(\alpha \operatorname{arc} \operatorname{tg} \omega_0 \tau^*)}{\omega_0 \tau^* (1 + \omega_0^2 \tau^{*2})^{\alpha/2}} + \frac{2 \tau^* \sin(\alpha \operatorname{arc} \operatorname{tg} \omega_0 \tau^*)}{\omega_0 \tau^* (1 + 4 \omega_0^2 \tau^{*2})^{\alpha/2}} \right]. \quad (3)$$

La constante C dépend du mode principal de relaxation, dipolaire ou quadrupolaire (C_D ou C_Q).

La variation de τ^* avec la température suit la loi d'Arrhénius

$$\tau^* = \tau_0^* \exp(E_A/R_T), \quad (4)$$

E_A = énergie d'activation relative au plus long temps de corrélation de la distribution.

On peut évaluer le type de relaxation prépondérant. La distribution de Cole-Davidson conduit à un maximum de la courbe $\log T_1^{-1}$ vs T^{-1} pour une valeur $\operatorname{de} \omega_0 \tau^* = 0,62$ (valeur très proche de celle définie par Cohen et Reif (5)). Pour cette valeur $\tau^* = 6,3 \times 10^{-9}$ sec, on peut déduire la valeur expérimentale de C , qui dépend très peu du type de distribution, à partir de l'équation

$$T_{\max}^{-1} = C \left[\frac{\tau^*}{1 + \omega_0^2 \tau^{*2}} + \frac{4 \tau^*}{1 + 4 \omega_0^2 \tau^{*2}} \right],$$

$$C_{\exp} = \frac{T_1^{-1} \max}{2,3 \tau^*}$$

τ^* = temps de corrélation au max de T_1^{-1} .

Les valeurs de C_{\exp} sont données dans le Tableau II.

D'autre part une évaluation de C_Q peut être faite à partir de la relation $C_{Q \text{ cal}} = 1/25 (e^2 q Q/h) (1 + \eta^{2/3})$ (14). Si nous prenons η , paramètre d'asymétrie, nul (désordre vi-

treux) et la valeur de $e^2 q Q/h = 9 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ donnée pour les silicates par Kramer *et al.* (15), $C_{Q \text{ cal}} = 3 \times 10^{10} \text{ sec}^{-2}$.

On constate que $C_{Q \text{ cal}}$ et C_{\exp} sont du même ordre de grandeur ce qui permet de confirmer un processus de relaxation quadrupolaire dominant.

Dans l'Equation (3) une faible valeur du paramètre α correspond à une importante distribution de la fonction de corrélation qui entraîne une grande dissymétrie des courbes $\ln T_1^{-1} = f(10^3/T)$. Le coefficient α caractérise l'importance relative des mouvements à longue distance par rapport aux mouvements locaux. On peut l'évaluer à partir de la relation $E'_A = \alpha E_A$ (9),

E'_A = énergie d'activation selon BPP,

E_A = énergie d'activation selon Cole-Davidson.

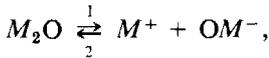
E_A peut être assimilée à E_σ , puisque dans la fonction de distribution E_A est calculée à partir des τ les plus longs. Les valeurs de α ainsi calculées sont données dans le Tableau II. Globalement α diminue quand x augmente ce qui est illustré par l'augmentation de dissymétrie des courbes (Fig. 3). La valeur plus élevée de α pour l'échantillon n°2 rend compte du blocage de certains mouvements locaux expliqué précédemment.

Nos résultats, qui mettent en évidence un seul mécanisme de diffusion auquel ne participe qu'une partie des atomes de lithium, sont compatibles avec l'approche macroscopique de la conduction dans les verres faite par Ravaine et Souquet d'une part (16) et Ingram *et al.* (17) d'autre part.

La conductivité σ obéit à la relation $\sigma = n.z.e.\mu$ (μ = mobilité, ze = charge et n = concentration en porteurs de charges). De façon générale, dans les verres, matériaux désordonnés n n'est pas assimilé à la concentration en défauts comme dans les composés cristallisés mais au nombre d'ions alcalins par unité de volume. Toutefois les résultats expérimentaux montrent qu'il y a

un mauvais accord entre la variation de conductivité et la variation de concentration en espèce ionique. Ces auteurs suggèrent que cet écart est dû au fait que le nombre d'espèces mobiles n est très inférieur au nombre d'espèces ioniques bien qu'étant fortement dépendant de la concentration initiale.

Le verre peut alors être considéré comme un électrolyte faible, le solvant étant le formateur de réseau (SiO_2 dans notre cas) et le soluté (électrolyte) le modificateur de réseau (Li_2O). A partir de mesures d'activités de $M_2\text{O}$ ($M = \text{alcalin}$) pour les verres des systèmes $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ et $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, Ravaine et Souquet (16) déduisent que le nombre de porteurs de charges M^+ provient d'un équilibre de dissociation que l'on peut exprimer de façon formelle:

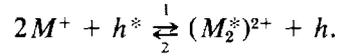


- $M_2\text{O}$: concentration initiale,
- M^+ : espèces mobiles,
- OM^- : entité correspondant aux cations M liés aux oxygènes non pontants du réseau,

et montrent que la variation de conductivité observée, quand la fraction molaire initiale en $M_2\text{O}$ varie, peut être interprétée par une évolution de l'équilibre dans le sens 1 (augmentation de M^+), la mobilité μ restant indépendante de la composition.

Ingram *et al.* (17) arrivent aux mêmes conclusions en proposant le mécanisme des paires interstitielles. Ils partent de l'hypothèse que le site normal d'un cation M^+ dans la matrice vitreuse est proche d'un oxygène non pontant (O chargé $-$), les sites interstitiels h^* étant vacants. Si un cation M^+ vient occuper un site interstitiel h^* proche d'un autre cation M^+ en site normal il y a formation d'un complexe $(M_2^*)^{2+}$ appelé "paire interstitielle" et apparition d'un site cationique normal vacant h .

Le verre est un électrolyte faible et la concentration en paires interstitielles, seules espèces mobiles, obéit à un équilibre du type



Cet équilibre peut être aisément rapproché du précédent.

Dans les deux théories une augmentation de la concentration initiale en "électrolyte" $M_2\text{O}$ ou une augmentation de la température entraîne un déplacement de ces équilibres dans le sens 1, soit une augmentation du nombre n d'espèces mobiles et donc une augmentation de conductivité σ .

Conclusion

A température ambiante les faibles valeurs des temps de relaxation spin-réseau T_1 ($230 < T_1 < 330$ msec) sont caractéristiques du désordre vitreux. Leur forte décroissance avec l'augmentation de température suggère un mécanisme faisant intervenir les mouvements des atomes de Li.

Les valeurs des énergies d'activation E_A' calculées dans l'hypothèse d'un seul type de mouvement isotrope (B.P.P.) diminuant quand x augmente permettraient de conclure à une plus grande facilité de diffusion (Fig. 7).

Cependant d'une part les énergies d'activation $E \sigma$ calculées à partir des courbes

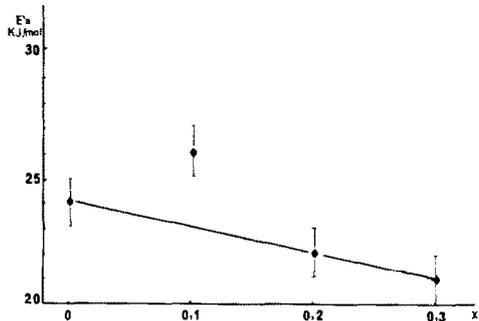


FIG. 7. Evolution de l'énergie d'activation E_A' calculée à partir du modèle B.P.P. en fonction de x .

de conductivité sont indépendantes de x et nettement supérieures aux valeurs de E'_A , d'autre part les valeurs de T_1 ont une dépendance quasiment linéaire avec la fréquence et si leur variation thermique en fonction de x est très importante dans un domaine de température où la conductivité ionique reste faible ($293 < T < 373\text{K}$) elle devient pratiquement nulle au-delà de 373K , les maxima de T_1^{-1} ne subissant qu'un très faible déplacement.

Ceci permet de conclure que plusieurs types de mouvements participent à la relaxation, les mouvements locaux prépondérants à $T < 373\text{K}$, fortement dépendants de x et les mouvements à longues distances, prépondérants aux $T > 373\text{K}$ qui sont les seuls à rendre compte de la conduction ionique. La faible valeur du coefficient α indique une importante participation des mouvements locaux par rapport aux mouvements diffusifs pour l'ensemble des échantillons. Leur proportion est d'autant plus grande que la valeur de x est plus élevée exception faite pour l'échantillon n°2 ($x = 0,1$) pour lequel le blocage de certains mouvements locaux est expliqué par l'existence de microdomaines cristallisés. Le calcul de T_1^{-1} doit donc se faire à partir d'un modèle qui tienne compte d'une distribution des temps de corrélations sans exclure un seul mécanisme de conduction. La mobilité des ions reste alors constante et la variation de la conduction en fonction de x ne dépend que de la variation du nombre d'espèces mobiles n . L'introduction de sulfate de Li entraîne peu de modifications dans l'évolution des temps de relaxation, contrairement à l'introduction de Li I dans les systèmes vitreux Li_2S , GeS_2 (travail en cours) et les résultats sont comparables à l'addition de Li_2O dans SiO_2 .

Ceci nous permet de conforter l'hypothèse selon laquelle les ions sulfates té-

traédriques SO_4 , de dimensions voisines de celles des tétraèdres SiO_4 peuvent se substituer à ces derniers et s'insérer ainsi dans le réseau anionique.

L'ensemble de ces conclusions justifie l'application de la théorie des électrolytes faibles à ces conducteurs cationiques vitreux.

Ceci devra être confirmé par l'ajustage de nos courbes avec les courbes calculées à partir de l'équation de Cole-Davidson, travail actuellement en cours de réalisation.

Références

1. J. L. SOUQUET, A. KONE, ET M. RIBES, *J. Non-Cryst. Solids* **38** et **39**, 307 (1980).
2. J. L. SOUQUET, E. ROBINEL, B. BARRAU, ET M. RIBES, *Solid State Ionics* **3** et **4**, 317 (1981).
3. W. G. CLARK, *Rev. Sci. Instrum.* **35**, 316 (1964).
4. A. ABRAGAM, "Les principes du magnétisme nucléaire," Presses Univ. France, Paris (1961).
5. M. H. COHEN ET F. REIF, *Solid State Phys.* **5**, 321 (1957).
6. H. C. TORREY, *Phys. Rev.* **92**, 962 (1953).
7. J. SZEFTTEL ET H. ALLOUL, *J. Non-Cryst. Solids* **29**, 253 (1978).
8. J. SZEFTTEL, Thèse de Docteur ès Sciences Physiques (1979).
9. E. GÖBEL, W. MULLER-WARMUTH, H. OLYSCHLAGER, ET H. DUTZ, *J. Magn. Reson.* **36**, 371 (1979).
10. A. KONE, B. BARRAU, J. L. SOUQUET, ET M. RIBES, *Mater. Res. Bull.* **14**, 393 (1979).
11. N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL, ET R. V. POUND, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).
12. D. W. DAVIDSON ET R. H. COLE, *J. Chem. Phys.* **19**, 1484 (1951).
13. J. SENEGAS ET J. OLIVIER-FOURCADE, à paraître.
14. P. S. HUBBARD, *J. Chem. Phys.* **53**, 985 (1970).
15. F. KRAMER, W. MULLER-NARMUTH, J. SCHEERER, ET H. DUTZ, *Z. Naturforsch. A* **28**, 1338 (1973).
16. D. RAVAINÉ ET J. L. SOUQUET, *Phys. Chem. Glasses* **18**, 27 (1977).
17. M. D. INGRAM, C. T. MOYNIHAN, ET A. V. LESIKAR, *J. Non-Cryst. Solids* **38** et **39**, 371 (1980).