Thermodynamique des porteurs de charges dans les verres à conduction ionique

J. Souquet, D. Coppo

► To cite this version:

J. Souquet, D. Coppo. Thermodynamique des porteurs de charges dans les verres à conduction ionique. Journal de Physique IV Proceedings, 1992, 02 (C2), pp.C2-75-C2-86. 10.1051/jp4:1992208 . jpa-00251279

HAL Id: jpa-00251279

<https://hal.science/jpa-00251279>

Submitted on 1 Jan 1992

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.

Thermodynamique des porteurs de charges dans les verres à conduction ionique

J. L. SOUQUET et D. COPPO

*Laboratoire d'Ionique et d'Electrochimie du Solide de Grenoble, URA CNRS D1213, INPG - ENSEEG,
B.P. 75, 38402 Saint Martin d'Hères Cedex, France*

RESUME :

Ionic conductivity in glasses is mainly cationic, singly charged cation leading to the highest conductivities. Despite a large variety of chemical compositions (oxide or chalcogenide glasses) and a very large spread for room temperature conductivity (over 6 orders of magnitude) all glasses present important similarities.

Below their vitreous transition temperature T_g , ionic conductivity is an activated process $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/RT)$ and isothermal conductivity variations with composition are mainly the result of the activation energy variations (E_σ) since all the extrapolated values of conductivity when T tends to infinity (σ_0) are within only one or two orders of magnitude.

This behaviour is explained assuming an ionic displacement due to interstitial pairs in very low concentration. Interstitial pairs formation and migration are activated mechanisms and both contribute to the measured activation energy for ionic conduction.

The usual approach developed by physicists for defect formation in ionic crystals explains very simply the similar values obtained for σ_0 but not the E_σ variations with composition. The dissociation theory, more familiar to chemists, completes this approach and links σ_0 and E_σ to partial entropy and enthalpy of the alkali salts dissolved in the glassy matrix. From these relationships conductivity variations with composition or quenching rate are interpreted.

I CONDUCTION IONIQUE : LES FAITS EXPERIMENTAUX .

Les verres minéraux sont parmi les plus anciens électrolytes solides connus. C'est en effet dès 1884, que Warburg [1] a prouvé la conduction par ions Na^+ du verre de Thuringe en vérifiant la loi de Faraday pour le transfert de sodium entre deux amalgames séparés par une mince membrane de verre. Par la suite, et pour la plupart des verres connus, à base d'oxydes ou de sulfures, l'existence d'une conduction exclusivement cationique a été confirmée. Quelques électrolytes vitreux moins courants, et aussi moins conducteurs, présentent une conduction anionique. C'est le cas de verres à base de fluorures ou de silicates contenant des halogénures de plomb, conducteurs par les anions halogénures [2] [3].

Quelle que soit la nature de l'ion mobile, tous les électrolytes vitreux sont caractérisés par un nombre de transport unitaire et une conductivité qui obéit, en dessous de leur température de transition vitreuse, à une loi d'Arrhénius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \frac{E_\sigma}{R T} \right) \quad (1).$$

Presque tous les électrolytes vitreux présentent des valeurs voisines du terme préexponentiel σ_0 (conductivité extrapolée à température infinie), comprises entre 10 et 10^3 S cm^{-1} . Ils ne diffèrent entre eux que par des variations de l'énergie d'activation E_σ , très sensible à la teneur ou à la nature du cation mobile, et habituellement comprises entre 0.2 eV et 1.0 eV . Il en résulte, au voisinage de la température ambiante, une large fourchette des variations de la conductivité mesurée, entre $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ et $10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$. Les valeurs les plus élevées sont caractéristiques des verres conducteurs par les cations Li^+ ou Ag^+ , les plus faibles, des conducteurs par Cs^+ ou contenant plusieurs alcalins différents (effet d'alcalins mixtes) [4] [5].

La très forte sensibilité de la conduction ionique à la composition est, quant à elle, illustrée en figure 1 qui rassemble les principaux comportements observés à température constante en fonction de la composition. Dans les quatre exemples proposés on observe des variations de plusieurs ordres de grandeur de la conductivité bien que la concentration en cations monovalents reste sensiblement constante.

II LE MECANISME DE LA CONDUCTION IONIQUE, CARACTERISTIQUES DES PORTEURS DE CHARGE .

Quel qu'en soit le mécanisme, la conduction électrique fait toujours apparaître le produit d'une concentration en porteur de charge n par leur mobilité μ . La conductivité est couramment exprimée en S cm^{-1} , la mobilité en $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et le nombre de porteurs de charge en atome cm^{-3} . En affectant d'un indice + ces grandeurs dans le cas d'un transport cationique et en désignant par e la charge élémentaire $1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, on a ainsi la relation :

$$\sigma_+ = e \mu_+ n_+ \quad (2).$$

Figure 1 : Exemples de la sensibilité de la conductivité ionique des verres à leur composition.

- a) Influence de la teneur en modificateur [6].
- b) Influence de la teneur en sel halogéné dopant [7].
- c) Effet d'alcalin mixte [8].
- d) Effet d'anion mixte [9].

Mesurer séparément mobilité et concentration en porteur de charge est difficile dans le cas d'un conducteur ionique car la masse des ions impose une amplitude très faible du signal obtenu par effet Hall (de l'ordre de 10^{-8} V).

Ce que sont les porteurs de charges et leur mécanisme de déplacement reste une question ouverte. Toutefois, l'ensemble des résultats acquis par diverses techniques suggère l'existence de paires interstitielles se déplaçant par un mécanisme indirect. La notion de paires interstitielles est issue de la physique des cristaux ioniques mais s'étend aux matériaux désordonnés que sont les verres en appelant paire interstitielle un site normalement occupé par un cation recevant temporairement un second cation (figure 2).

Figure 2 : Représentation du mécanisme de création d'une paire cationique et de son déplacement d'un oxygène non pontant à un autre dans un verre cationique.

Un mécanisme de déplacement de type interstitiel indirect n'est pas en contradiction avec une valeur du rapport de Haven habituellement comprise entre 0.3 et 0.6 [10] à [12]. Ce rapport du coefficient de diffusion D^* , mesuré par diffusion d'un traceur radioactif, par le coefficient D_σ déduit des mesures de conductivité par la relation de Nernst Einstein peut être mesuré avec une grande précision. Ainsi la mesure simultanée de D^* et D_σ par analyse du profil de diffusion obtenu sous champ électrique [13] conduit à une erreur inférieure à 5 % du rapport Haven.

Les principales caractéristiques de ce type de défaut, mobilité, concentration, durée de vie peuvent assez facilement être estimées par l'approche traditionnelle proposée dans le cas des cristaux ioniques [14]. A titre d'exemple nous la développerons sur le phosphate d'argent vitreux, qui, de part le nombre important de caractérisations structurales [15] [16], dynamiques [17] et électriques [18] qui lui ont été consacrées, constitue aujourd'hui un matériau modèle.

D'une manière générale, la mobilité des paires interstitielles peut s'exprimer par la relation :

$$\mu_+ = \frac{e l^2 v_0}{6 k T} \exp\left(-\frac{E_m}{R T}\right) \quad (3)$$

où l représente la distance de saut du défaut soit la distance séparant deux sites cationiques (typiquement de l'ordre de 4 à 5 Å), v_0 la fréquence d'oscillation des

cations en position interstitielle que l'on estimera à la valeur usuelle de 10^{13} Hz et E_m l'énergie nécessaire au déplacement sur un site voisin. Pour cette dernière, une valeur raisonnable de 0.2 eV peut être retenue en première approximation par comparaison avec celles caractéristiques de la migration de paires interstitielles dans les halogénures d'argent [19]. L'ensemble de ces valeurs conduit à une mobilité estimée des paires interstitielles voisine de 10^{-4} cm² V⁻¹ s⁻¹ à 25 °C, valeur très proche de celle qui a été mesurée par effet Hall ionique [20] [21] mais aussi voisine des mobilités ioniques caractéristiques des ions en solution aqueuse [22]. Connaissant la conductivité à température ambiante de ce verre $\sigma_+ = 2.3 \cdot 10^{-7}$ S cm⁻¹, la concentration n_+ instantanée de paires interstitielles qui se déduit de la relation (2) est égale à $1.4 \cdot 10^{16}$. Puisque, les mesures de densité montrent que le nombre total de cations argent par unité de volume est $1.4 \cdot 10^{22}$, la fraction instantanée d'ions argent en position interstitielle n_+ / n peut être estimée à 10^{-6} . On remarque que cette concentration instantanée en porteur de charge est très réduite.

Leur durée de vie moyenne $\langle t \rangle$ est une autre caractéristique intéressante qui s'exprime simplement par:

$$\frac{1}{\langle t \rangle} = v_0 \exp\left(-\frac{E_m}{R T}\right) \quad (4).$$

Dans l'exemple choisi $t \approx 2.4 \cdot 10^{-10}$ s, ce qui, compte tenu de la concentration relative en cations argent en position interstitielle permet d'estimer à 10^{-4} s le temps nécessaire à ce que tous les cations argent aient occupé au moins une fois une telle position. Autrement dit, toute mesure physique de durée supérieure à ce temps, conduira à observer le déplacement apparent de tous les cations argent du matériau [23].

Le calcul précédent met en évidence la très faible concentration instantanée en paires interstitielles. On peut aussi en proposer une expression formelle à partir de l'équilibre :

En désignant par $\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S_f$ la variation d'enthalpie libre associée à la formation d'une paire interstitielle et puisque $n_+ \ll n$.

$$n_+ = n \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{2 R T}\right) \quad (6).$$

A partir des expressions formelles (3) et (6) il est alors possible de proposer pour la conduction ionique $\sigma_+ = e n_+ \mu_+$ (2) l'expression complète :

$$\sigma_+ = \frac{e^2 l^2 v_0 n}{6 k T} \exp\left(-\frac{\Delta G_f/2 + E_m}{R T}\right) \quad (7).$$

Par identification aux lois expérimentales (1)

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_\sigma}{R T}\right) \quad (1).$$

on obtient les expressions du terme préexponentiel σ_0 et de l'énergie d'activation E_σ

$$\sigma_0 = \frac{e^2 l^2 v_0 n}{6 k T} \exp\left(\frac{\Delta S_f}{2 R}\right) \quad (8)$$

$$E_\sigma = \frac{\Delta H_f}{2} + E_m \quad (9).$$

Pour les valeurs habituelles des différents paramètres, les valeurs calculées de $\log \sigma_0$ sont comprises entre 1 et 3 conformément aux constatations expérimentales. Ainsi, dans l'exemple précédemment choisi, AgPO_3 vitreux, les valeurs calculées et mesurées de $\log \sigma_0$ sont respectivement égales à 2.9 et 2.8 [21]. L'accord est satisfaisant compte tenu de la précision des mesures. Il signifie aussi que l'ordre de grandeur du terme entropique reste faible. Puisque pour tous les verres les valeurs de $\log \sigma_0$ restent voisines, les variations isothermes de conductivités sont à relier aux seules variations de $\Delta H_f/2$ et de E_m avec la composition.

A ce stade, l'influence respective des variations de mobilité (E_m) ou du nombre de porteurs de charge ($\Delta G_f/2$) n'est toujours pas discernable mais l'étude thermodynamique des équilibres de dissociation autorise un nouvel affinement de cette approche.

III THERMODYNAMIQUE DE LA FORMATION DES PORTEURS DE CHARGES, THEORIE DES ELECTROLYTES FAIBLES .

La formation d'une paire interstitielle représentée en figure 2 peut aussi être comparée à une dissociation ionique au sein du verre. Cette dissociation concerne les terminaisons ioniques des chaînes macromoléculaires, autrement dit, l'oxyde modificateur M_2O après "dissolution" dans le formateur de réseau. A l'état dissous, l'oxyde modificateur peut toujours être écrit M_2O étant bien entendu que l'enthalpie libre qui le caractérise est bien inférieure à celle de M_2O pur. Cette différence d'enthalpie libre tient compte de tous les réarrangements structuraux et électroniques survenus lors de la formation du verre par réaction entre les formateurs de réseau et le modificateur. Dans ces conditions, l'équilibre (5) peut être représenté par l'écriture :

dans laquelle l'espèce M^+ représente un cation monovalent en position interstitielle. A cet équilibre est associée une constante de dissociation K_{diss} , fonction de la variation d'enthalpie libre $\Delta G^\circ_{\text{diss}}$ que nécessite la dissociation dans un état de référence choisi. L'écart, pour une composition donnée de l'enthalpie libre partielle de ces entités, à celle dans leur état de référence $\bar{G}_i^0$ est représenté par leur activité thermodynamique suivant la définition $R.T.\ln a_i = \bar{G}_i - \bar{G}_i^0 = \Delta \bar{G}_i$ l'indice i représentant l'espèce considérée. L'égalité des enthalpies libres partielles à l'équilibre conduit alors à :

$$K_{\text{diss}} = \exp \left(\frac{\Delta G^\circ_{\text{diss}}}{R T} \right) = \frac{a_{\text{M}^+} a_{\text{OM}^{\cdot-}}}{a_{\text{M}_2\text{O}}} \quad (11).$$

Puisque cette dissociation concerne un très petit nombre de cations, les activités thermodynamiques des espèces dissociées M^+ et $\text{OM}^{\cdot-}$ peuvent être considérées comme proportionnelles à leur concentration et la relation (11) s'écrit :

$$K'_{\text{diss}} = \frac{n_+^2}{a_{\text{M}_2\text{O}}} \quad (12)$$

La constante K'_{diss} intègre les facteurs de proportionnalité entre la concentration n_+ des espèces ioniques et leur activité thermodynamique.

Ces facteurs dépendent bien sûr du choix de l'échelle de concentration adoptée. Dans ces conditions la concentration en porteur de charge s'écrit :

$$n_+ = K'_{\text{diss}} a_{\text{M}_2\text{O}}^{1/2} = K'_{\text{diss}} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{M}_2\text{O}}}{2 R T}\right) \quad (13).$$

Très souvent, les verres à conductivité ionique très élevée contiennent plusieurs sels d'un même métal alcalin ou argent. C'est par exemple le cas des verres du système AgI-AgPO₃ obtenus par addition à l'oxyde formateur P₂O₅ de l'oxyde modificateur Ag₂O et du sel dopant AgI ou encore des systèmes P₂S₅-Li₂S-LiI et B₂O₃-Li₂O-LiCl qui ont été largement étudiés ces dernières années [24] [25].

Pour ces compositions complexes, l'expression théorique de la concentration en porteurs de charge en fonction de l'activité thermodynamique des constituants est à priori difficile à établir, car plusieurs équilibres de dissociation simultanés doivent être considérés. Cependant, si la dissolution d'un sel - que nous désignerons par MY (avec Y = "OAg", "I", "LiS",...) - est supposée prédominante, la relation (13) écrite en considérant uniquement l'activité du sel MY peut constituer une première approximation. Un indice de la dissociation prédominante d'un sel par rapport aux autres est l'observation d'une très forte augmentation de la conductivité ionique lors de l'addition de ce sel. C'est clairement le cas pour le verre AgPO₃ dopé par AgI (cf figure 1 b) et d'une manière générale pour tous les sels dont l'anion associé présente un large rayon ionique.

Ainsi, lorsque la conductivité ionique d'un verre est dominée par la dissolution d'un sel MY, modificateur ou dopant, la conductivité peut s'exprimer simplement en fonction de l'activité ou de l'enthalpie libre partielle de ce sel :

$$\sigma_+ = e \mu_+ K'_{\text{diss}} a_{\text{MY}}^{1/2} = e \mu_+ K'_{\text{diss}} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{MY}}}{2 R T}\right) \quad (14).$$

Si on analyse à nouveau, à température constante, les variations de la conduction avec la teneur en sel alcalin dont la dissociation produit les porteurs de charge, on remarque que l'on peut attendre une relation de proportionnalité simple avec les caractéristiques thermodynamiques :

$$\sigma_+ \propto a_{\text{MY}}^{1/2} \propto \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{MY}}}{2 R T}\right) \quad (15)$$

si mobilité μ_+ et constante de dissociation K'_{diss} restent indépendantes de la teneur en sel dissous.

Il est expérimentalement possible de mesurer pour différentes compositions de verres leur conductivité et l'activité thermodynamique de l'espèce dissociante. Les mesures d'activités peuvent en particulier se déduire de mesures potentiométriques [26] ou calorimétriques [27].

C'est ainsi que les relations de proportionnalité (15) ont pu être vérifiées expérimentalement sur plusieurs ordres de grandeur, le sel MY étant soit un modificateur de réseau, soit un sel halogéné dissous. Elles sont représentées en figure 3. Ce large accord démontre donc que pour un système donné, à une température donnée les variations de la conductivité ionique avec la composition sont essentiellement dues aux variations de la concentration en porteurs et non à celles de leur mobilité.

Figure 3 : Comparaison (en échelle logarithmique) du rapport des conductivités ioniques et du rapport des activités thermodynamiques.

- De l'oxyde d'alcalin pour différents verres à base de silice.
- Du sel AgX pour différents verres des systèmes $(1-x) AgPO_3 \cdot x AgX$ ($X=Cl, Br, I$).

III APPLICATION DES MESURES DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE A LA THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS VITREUSES .

De ce qui précède, il apparaît que les variations de la conductivité ionique d'un verre avec la teneur en sel MY sont essentiellement associées à l'enthalpie libre partielle de ce dernier. Cette dépendance permet, à l'inverse, d'accéder à des informations sur le type de solution que forme le sel MY avec les autres constituants du verre dans lequel il est dissous. Identifier la nature de la solution (idéale, régulière, quasichimique) permet ensuite, par comparaison avec les modèles statistiques existants, de préciser la nature des interactions entre les différentes espèces constitutives du mélange vitreux. Cette approche est d'autant plus précieuse que nos connaissances quant à la structure des verres sont limitées. L'identification du type de solution nécessite la connaissance des variations d'entropie et d'enthalpie partielles du sel MY en fonction de sa teneur globale, exprimée dans une échelle de concentration donnée (par exemple en fraction molaire x). Les variations de conductivité en fonction de x et T obéissent aux deux lois, l'une expérimentale :

$$\sigma(x) = \sigma_0(x) \exp \left(- \frac{E_\sigma(x)}{R T} \right) \quad (1)$$

l'autre issue du modèle des électrolytes faibles :

$$\sigma(x) = e \mu_+ K_{\text{diss}}^{1/2} \exp \left(- \frac{\Delta G_{MY}(x)}{2 R T} \right) \quad (14).$$

Dans ces relations ce sont surtout les fonctions exponentielles qui imposeront la dépendance de x . On observe cependant des fluctuations de la valeur du terme préexponentiel avec la composition, qui, bien que limitées peuvent varier d'un à deux ordres de grandeur. Compte tenu de ce qui précède on négligera par contre, en première approximation les variations de μ_+ et K'_{diss} avec x . La dérivation de ces deux relations en fonction de x , puis l'identification des termes dépendants ou non de la température conduit aux relations :

$$\frac{\partial \log \sigma_0}{\partial x} = - \frac{\partial \bar{S}_{MY}}{2 R \partial x} \quad (15)$$

et

$$\frac{\partial E_\sigma}{\partial x} = - \frac{\partial \bar{H}_{MY}}{2 \partial x} \quad (16)$$

qui permettent de relier les variations du terme préexponentiel et de l'énergie d'activation à celles d'entropie et d'enthalpie partielles. Ces dépendances sont illustrées en figure 4.

L'étape suivante consiste à comparer les variations des grandeurs partielles déduites des mesures de conductivité avec celles que l'on peut déterminer par l'expérience ou, si possible, calculer à partir de modèles thermodynamiques.

Figure 4 : Analyse thermodynamique des variations du terme préexponentiel σ_0 et de l'énergie d'activation E_σ en fonction de la teneur x en modificateur ou sel dopant d'un électrolyte vitreux.

Dans le cas le plus simple d'un verre binaire constitué d'un oxyde formateur et d'un oxyde modificateur, un modèle thermodynamique, basé sur l'existence de trois configurations possibles de l'oxygène a été proposé [28]. Les hypothèses de base de ce modèle sont identiques à celles utilisées pour le calcul des activités des constituants des laitiers métallurgiques. Il permet de rendre compte des variations très importantes de l'enthalpie libre de l'oxyde modificateur avec sa concentration.

Dans le cas de la dissolution d'un sel halogéné dans un verre à base d'oxydes ou de sulfures, l'augmentation très rapide de la conduction ionique avec la concentration en sel dopant peut s'interpréter par la formation d'une solution régulière entre le sel halogéné et le verre solvant. L'origine microscopique de ce comportement consiste probablement en la formation de quadrupoles formés par les deux cations alcalins associés à un oxygène non pontant et à un anion halogénure [29]. Les enthalpies de formation de ces entités, déduites des mesures de conductivité sont de l'ordre de quelques kJ mol^{-1} et tout à fait comparables aux enthalpies de mélange des solutions de sels fondus associant un même alcalin à deux anions différents.

Les effets résultant du mélange de deux modificateurs à cations différents (effet "d'alcalin mixte") ou de deux formateurs différents (effet "de formateur mixte") sont illustrés sur la figure 1 (1c et 1d). Pour ces deux cas, les modèles thermodynamiques proposés jusqu'à présent pour l'interprétation des résultats correspondants restent qualitatifs. Pour l'essentiel, l'effet "d'alcalin mixte" resterait principalement la conséquence d'un mélange exothermique entre les compositions limites qui abaisse l'enthalpie libre partielle des constituants. Dans ce cas, des valeurs négatives d'enthalpie de mélange ont bien été mises en évidence par calorimétrie [30] [31].

A l'inverse, des valeurs positives (réaction de mélange endothermique) pourraient justifier une augmentation de la conductivité ionique due à l'augmentation de l'activité de l'oxyde alcalin. Dans ce cas, la tendance à la séparation de phase est prononcée et une interprétation purement thermodynamique ne peut s'appliquer qu'à des verres homogènes.

Les relations (15) et (16) mettent en évidence l'influence des variations d'entropie et d'enthalpie partielles sur le terme préexponentiel et l'énergie d'activation. Ces grandeurs partielles peuvent varier en fonction de la teneur x en sel alcalin, mais aussi, pour x constant, en fonction de la vitesse de trempe. En effet l'enthalpie et l'entropie stockées dans un verre dépendent de l'intervalle de température pendant lequel le matériau est resté à l'état surfondu avant de figer sa structure à la température de transition vitreuse. Elles seront d'autant plus élevées que la vitesse de trempe imposée est rapide. En appelant ΔT_g la différence de température de transition vitreuse consécutive à 2 vitesses de trempe différentes et $\overline{\Delta C_{MY}^P}$ la différence de capacité calorifique partielle du sel alcalin entre l'état liquide et vitreux on peut estimer l'excès d'entropie et d'enthalpie partielles conservées lors d'une trempe rapide

$$d \bar{S}_{MY} \propto \frac{\overline{\Delta C_{MY}^P} \Delta T_g}{T_g} \quad (17)$$

$$d \bar{H}_{MY} \propto \overline{\Delta C_{MY}^P} \Delta T_g \quad (18).$$

Ces relations supposent $\Delta T_g \ll T_g$ ce qui est généralement le cas puisque ΔT_g est voisin de 10 K. Les valeurs de $\overline{\Delta C_{MY}^P}$ ne sont pas connues en règle générale mais la différence des capacités calorifiques par atome entre l'état liquide et l'état vitreux est couramment de l'ordre de 10 J deg⁻¹ at⁻¹ [32]. En admettant ces valeurs en première approximation, l'effet de vitesses de trempe différentes peut alors être estimé à :

$$\frac{d \sigma_0}{\sigma_0} = - \frac{d \bar{S}_{MY}}{2 R} \approx 3 \%$$

et

$$d E_\sigma = - \frac{d \bar{H}_{MY}}{2} \approx 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ eV}.$$

Il s'agit de différences très faibles mais pouvant entraîner des différences de conductivité de l'ordre de 10 % à l'ambiante, le matériau ayant subi la vitesse de trempe la plus rapide présentant systématiquement la meilleure conductivité associée à de plus faibles valeurs de σ_0 et E_σ [33]-[35].

REFERENCES

- [1] WARBURG, E., *Am. der Physik*, 21 (1884) 622.
- [2] RAVAINÉ, D., LEROY, D., *J. Non Cryst. Solids*, 38-39 (1980) 575.
- [3] SHULZE, P. C., MIZZONI, M. S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 56 (1973) 65.
- [4] Handbook of glass properties, BANSAL, N.P., DOREMUS, R.H., Academic Press Inc, (1986).
- [5] INGRAM, M.D., *Phys. Chem. Glasses*, 28 (1987) 215.
- [6] PRADEL, A., PAGNIER, T., et RIBES, M., *Solid State Ionics*, 17 (1985) 147.
- [7] MALUGANI, J.P., thèse d'état, Université de Besançon, France, (1986).
- [8] KONE, A., REGGIANI, J.C., et SOUQUET J. L., *Solid State Ionics*, 9/10 (1983) 709.
- [9] TSUCHIYA, T., et MORIYA, T., *J. Non Cryst. Solids* 38/39 (1980) 323.
- [10] HAVEN, Y., et VERKERK, B., *Phys. Chem. Glasses*, 6 (1965) 3.
- [11] TERA, R., et HAYAMI, R., *J. Non Cryst. Solids*, 18 (1975) 231.
- [12] LIM, C., et DAY, D.E., *J. Am. Ceram. Soc.*, 61 (1978) 99.
- [13] KANT, H., KAPS, Ch., et OFFERMANN, *Solid State Ionics* (1988) 215.
- [14] KITTEL, C., *Introduction à la physique de l'état solide*, DUNOD, (1970).
- [15] VILLA, M., SCAGLIOTTI, M., et CHIODELLI, G., *J. Non Cryst. Solids*, 94 (1987) 101.
- [16] CHOWDARI, B.V.R., GOPALAKRISHNAN, R., et TAN, K.L., *Solid State Ionics*, 40-41 (1990) 709.
- [17] MALUGANI, J.P., et MERCIER, R., *Solid State Ionics*, 13 (1984) 293.
- [18] MALUGANI, J.P., WASNIEWSKI, A., DOREAU, M., ROBERT, G., et ALRIKABI, A., *Mat. Res. Bull.*, 13 (1978) 427.
- [19] KROGER, F.A., *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North-Holland, Amsterdam, (1964).
- [20] CLEMENT, V., RAVAINÉ, D., DEPORTES, C., et BILLAT, R., *Solid State Ionics*, 28-30 (1988) 1572.
- [21] DENOYELLE, A., DUCLOT, M.J., et SOUQUET, J.L., *Phys. Chem. Glasses*, 31 (1990) 98.
- [22] BOCKRIS, J.O'M, and REDDY, A.K.N. in "Modern Electrochemistry", Plenum Press Newyork, Vol 1, (1970).
- [23] ROOS, J., BRINKMANN, D., MALI, M., PRADEL, A. et RIBES, M., *Solid State Ionics*, 28-30 (1988) 710.
- [24] MALUGANI, J.P., et ROBERT, G., *Solid State Ionics*, 1 (1980) 519.
- [25] LEVASSEUR, A., BRETHOUS, J.C., REAU, J.M., et HAGENMULLER, P., *Mat. Res. Bull.*, 14 (1979) 921.
- [26] RAVAINÉ, D., et SOUQUET, J.L., *Phys. Chem. Glasses* 18 (1977) 27.
- [27] REGGIANI, D., MALUGANI, J.P., et BERNARD, J., *J. Chim. Phys.*, 75 (1978) 849.
- [28] RAVAINÉ, D., et SOUQUET, J.L., *Phys. Chem. Glasses*, 19 (1978) 115.
- [29] KONE, A., et SOUQUET, J.L., *Solid State Ionics* 18-19 (1986) 454.
- [30] KONE, A., REGGIANI, J.C., et SOUQUET, J.L., *Proceed. X Riso Int. Symp.* (1989) 435.
- [31] TERA, R., et SUGITA, A., *Q. Rep. Goot. Ind. Res. Inst.*, 20 (1978) 353.
- [32] ANGELL, C. A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 51 (1968) 117.
- [33] YOSHIYAGAWA, M., et TOMOZAWA, M., *J. Phys. Coll.*, C9, (1982).
- [34] YOSHIYAGAWA, M., et TOMOZAWA, M., *Solid State Ionics* 23 (1987) 271.
- [35] MENETRIER, M., HOJAJI, A., ESTOURNES, C., et LEVASSEUR A., *Solid State Ionics* 48 (1991) 325.