

APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE LA CONDUCTION DES ELECTROLYTES VITREUX BINAIRE

AHOUSSOU Ange Privat*, BOKRA Yobou et KONE Ali

*Laboratoire de chimie Physique, UFR Sciences des Structures de la
Matière et Technologie, Université de Cocody, 22 B.P. 582 Abidjan 22
Côte-d'Ivoire*

(Reçu le 25 mars 1998 - Revisé le 18 novembre 1998)

Summary : Recent investigations on the properties of vitreous materials, have shown that the ionic conductivity increases of by several orders of magnitude with the alkali oxide content in the binary former/modifier systems. An interpretation of the variations of electrical conductivity and activation energy with modifier content is proposed on the basis of the weak electrolyte theory. The basic reasoning leads to a correlation of the number of free charge carriers with the thermodynamic activity of the alkali oxide. Particularly the authors of this paper show that it is possible to explain these variations by assuming that the former/modifier solutions behave as regular solutions. The mixing enthalpies can be deduced from conductivity or activation energy data.

Key words : Vitreous electrolyte, former salt, modifier salt, cationic conduction, weak electrolyte, regular solutions, chemical factor, mixing enthalpy.

INTRODUCTION.

La théorie des électrolytes faibles développée par Ravaine et Souquet [1] pour les systèmes binaires "formateur de réseau - modificateur de réseau" a été proposée pour rendre compte des fortes variations de conductivité observées dans de tels systèmes en fonction de la teneur en oxyde modificateur. Ces variations sont telles qu'une variation de la concentration globale en cations alcalins d'un facteur deux, augmente la conductivité de deux à trois ordres de grandeur. L'essentiel du raisonnement conduit à corrélérer le nombre de porteurs de charge libres à un instant donné, non pas à la concentration globale d'alcalins mais à l'activité thermodynamique du sel modificateur qui varie de manière plus importante.

La démarche qui permet d'établir cette relation assimile le verre binaire $xM_2O \cdot (1-x)SiO_2$ par exemple à une solution d'oxyde alcalin (M_2O) à

l'intérieur du solvant que constitue l'oxyde formateur (SiO_2). La constante diélectrique du solvant habituellement comprise entre 5 et 8 peut être considérée comme faible [2][3], et l'oxyde alcalin faiblement dissocié. La concentration en porteurs de charge $(\text{M}_2^*)^\circ$ issus de la dissociation est ainsi proportionnelle à la racine carrée de l'activité thermodynamique de l'oxyde alcalin, si l'on suppose que les coefficients d'activité des produits de la dissociation restent constants [1]. La réaction de dissociation utilisée pour justifier de la racine carrée conduit à deux espèces suivant le schéma :



ou en utilisant une notation [4] dérivant de celle de Kröger [5]

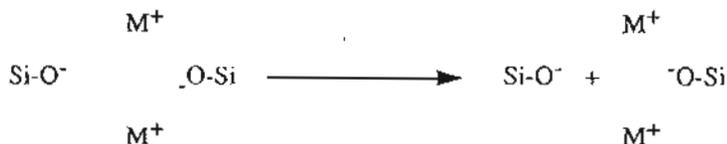


M_2 représente une paire de cations alcalins en position normale, c'est-à-dire au voisinage de deux oxygènes non pontants.

$(\text{M}_2^*)^\circ$ représente une paire interstitielle, c'est-à-dire deux cations alcalins au voisinage d'un oxygène non pontant. L'ensemble est chargé une fois positivement.

V'_{M} est une lacune chargée une fois négativement ; elle correspond à un oxygène non pontant "isolé".

La réaction de dissociation précédente est équivalente à :



La notation utilisée repose sur un modèle de conduction par paires interstitielles développé par Koné [4] et Ingram [7].

L'autre hypothèse développée dans cette théorie suppose qu'à température constante et pour un formateur donné, la mobilité u du cation alcalin obtenu par l'équilibre de dissociation peut être considérée comme constante pour un oxyde formateur donné. Dans ces conditions la conduc-

tivité $\sigma = zF u \{ (M_2^*)^o \}$ (zF est la charge du cation) se trouve être proportionnelle à la racine carrée de l'activité thermodynamique de l'oxyde alcalin :

$$s = k a_{M_2O}^{1/2} \quad (1)$$

Cette relation a été expérimentalement vérifiée en combinant des mesures électriques à des mesures thermodynamiques (figure 1).

Cette approche a servi de guide pour la conception de verres à plus forte conductivité ionique, en particulier de verres à plus fortes constantes diélectriques obtenus par la substitution de germanium au silicium et de l'oxygène par le soufre [9 - 12].

L'objectif dans ce travail est de proposer une expression quantitative de l'activité thermodynamique permettant à partir de courbes de conductivité et d'énergie d'activation d'estimer les grandeurs thermodynamiques de mélange.

I. Théorie des électrolytes faibles et conductivité électrique

Le nombre de porteurs de charge peut s'estimer à partir de l'équilibre de dissociation mentionné précédemment, caractérisé par une constante d'équilibre :

$$K_{\text{éq}} = \frac{a_{V_M} a_{(M_2^*)^o}}{a_{M_2O}} \quad (2)$$

Où a_i est l'activité thermodynamique de l'espèce i . En introduisant les coefficients d'activité y_{V_M} et $y_{(M_2^*)^o}$ et les concentrations $[V_M]$ et $[(M_2^*)^o]$

$$K_g = \frac{y_{V_M} y_{(M_2^*)^o} [V_M]^{v_M} [(M_2^*)^o]^{v_M}}{a_{M_2O}} \quad (3)$$

La dissociation impliquant, on obtient la concentration en porteurs de charge :

$$[(M_2^*)^o] = \left(\frac{K_{\text{éq}} a_{M_2O}}{y_{V_M}} \right)^{1/2} \quad (4)$$

La constante d'équilibre K_{eq} dépend du choix de l'état de référence de l'oxyde M_2O dont la variation d'enthalpie libre lors de la dissociation est notée $\Delta G_{\text{diss}}^{\circ} = \Delta H_{\text{diss}}^{\circ} - T\Delta S_{\text{diss}}^{\circ}$.

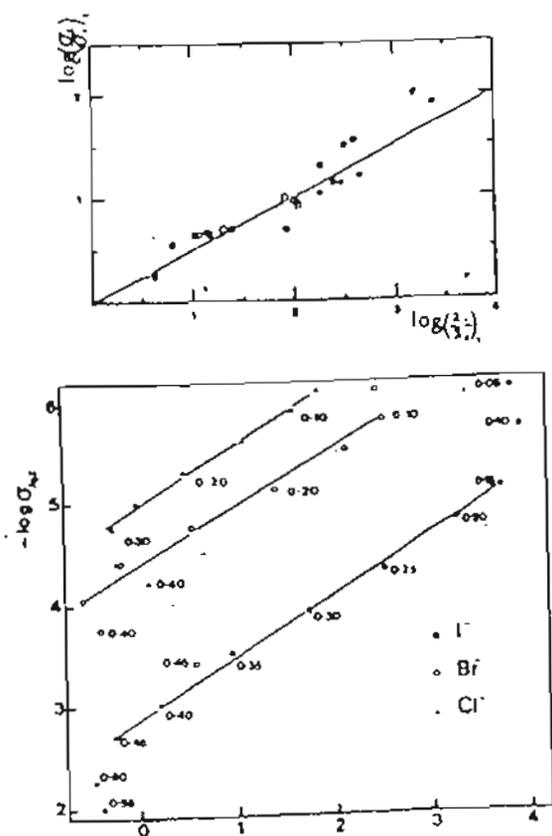


Figure 3 : En haut : Comparaison en échelle logarithmique du rapport des conductivités ioniques et de celui des activités thermodynamiques de l'oxyde alcalin pour différents verres à base de silice (les activités sont déduites des mesures potentiométriques) [1]. En bas : Variation en échelle logarithmique de la conductivité ionique en fonction de l'activité thermodynamique du sel AgX pour différents verres des systèmes $AgPO_3 - AgX$ ($X = Cl, Br, I$) (les activités sont déduites des mesures calorimétriques)[8].

$$K_q = \exp\left(-\frac{\Delta H_{diss}^\circ}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_{diss}^\circ}{R}\right) \quad (5)$$

L'activité thermodynamique a_{M_2O} est fonction de la variation d'enthalpie libre partielle $\overline{\Delta G}_{M_2O}$ du sel modificateur M_2O entre l'état de référence choisi et la composition étudiée.

$$a_{M_2O} = \exp\left(\frac{\overline{\Delta H}_{M_2O}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\overline{\Delta S}_{M_2O}}{R}\right) \quad (6)$$

Pour mieux appréhender l'influence des termes cinétiques et celle des termes thermodynamiques, il est possible de compléter cette approche macroscopique par le modèle microscopique schématisé en figure 2.

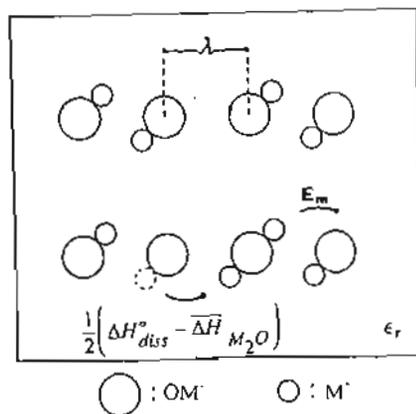


Figure 2 : Création et déplacement d'un cation M^+ en position interstitielle dans un verre binaire formateur - modificateur

Les molécules M_2O en majorité non dissociées dans un milieu à faible constante diélectrique, sont séparées les unes des autres d'une distance λ . Le déplacement de la paire interstitielle selon le schéma représenté sur la figure 2 est caractérisé par une mobilité électrique :

$$u = \frac{zF}{RT} \frac{I}{2n} \lambda^2 v_0 \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right) \quad (7)$$

où n est le nombre de dimensions dans lesquelles se déplace le cation, que nous prendrons égal à 3 dans un verre, λ est la distance moyenne de saut, ν_0 la fréquence de vibration de la paire interstitielle et E_m l'énergie nécessaire à la migration du porteur de charge.

L'association des équations (5), (6) et (7) permet alors d'exprimer la conductivité $\sigma = zFu[(M_2^+)^o]$:

$$\sigma = \frac{\lambda^2 n q^2 F^2}{2nKT} \left(\frac{1}{y_M y_{(M_2^+)}} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{\Delta S_{diss}^o - \overline{\Delta S}_{M_2O}}{2R} \right) \exp \left(-\frac{E_m}{RT} \right) \exp \left(-\frac{\Delta H_{diss}^o - \overline{\Delta H}_{M_2O}}{2RT} \right) \quad (8)$$

Si l'on admet, à température constante, que les coefficients d'activité des espèces dissociées et les termes cinétiques dépendent peu de la teneur en M_2O , cette expression (8) est identique à l'expression (1). Dans les verres binaires formateur-modificateur, on constate que les variations du terme préexponentiel σ_0 , dépendent peu de la teneur en sel modificateur [2]. Ce fait expérimental signifie de faibles variations des termes dont dépend σ_0 , en particulier $\overline{\Delta S}_{M_2O}$.

A température constante la conductivité dépend beaucoup de la teneur en sel modificateur. Si l'on admet une mobilité constante impliquant de ce fait une énergie de migration E_m constante, les variations de conductivité ou d'énergie d'activation observées résultent des seules variations de $\overline{\Delta H}_{M_2O}$ en fonction de la teneur en sel modificateur.

Il reste maintenant à proposer un modèle thermodynamique simple représentatif des grandeurs de mélange du formateur de réseau avec le modificateur de réseau, permettant de justifier simultanément des variations de la conductivité et de l'énergie d'activation avec la composition du verre.

II. Description des interactions "formateur de réseau - modificateur de réseau" par un modèle de solutions régulières

En première approximation, les solutions formateur-modificateur s'apparentent à des solutions de sels fondus auxquelles on applique générale-

ment le formalisme simple de Bragg-Williams ou de solutions régulières [13]. Le mélange des deux constituants entraîne une variation d'enthalpie libre de mélange qui s'exprime en fonction de la fraction molaire x du modificateur de réseau par :

$$\Delta G_m = \alpha x(1-x) + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$$

Dans cette expression, le paramètre α appelé facteur chimique est représentatif du réarrangement des liaisons résultant du mélange. Ce coefficient traduit donc l'affinité réciproque des différents constituants du mélange.

L'enthalpie libre partielle de chaque constituant s'obtient par les équations de Gibbs-Duhem :

$$\overline{\Delta G}_{\text{Formateur}} = \Delta G_m - x \frac{\partial(\Delta G_m)}{\partial x}$$

$$\overline{\Delta G}_{\text{Modificateur}} = \Delta G_m + (1-x) \frac{\partial(\Delta G_m)}{\partial x}$$

D'où on déduit en fonction de x et de α les activités thermodynamiques de chaque constituant :

$$\alpha_{\text{Modificateur}} = \exp\left(\frac{\overline{\Delta G}_{\text{Modificateur}}}{RT}\right) = x \exp\left(-\frac{\alpha(1-x)^2}{RT}\right) \quad (9)$$

et

$$\alpha_{\text{Formateur}} = \exp\left(\frac{\overline{\Delta G}_{\text{formateur}}}{RT}\right) = (1-x) \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{RT}\right) \quad (10)$$

II.1. Estimation des enthalpies de mélange à partir des courbes de conductivité électrique en fonction de la composition

Le modèle des électrolytes faibles et la description des solutions étudiées sur la base du modèle de Bragg-Williams, permet l'expression de la

conductivité σ en fonction de la fraction molaire x et du facteur chimique α . En effet à partir des relations (1) et (10) :

$$\sigma = kx^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\alpha(1-x)^2}{2RT}\right) \quad (11)$$

Sur les figures 3 et 4 nous avons représenté quelques points expérimentaux tirés des travaux de différents auteurs [14 - 22] du logarithme de la conductivité en fonction de la fraction molaire en sel modificateur pour des verres binaires à base de sulfures [14 - 18] et pour des verres binaires à base d'oxydes [19 - 22]. Dans chaque cas, nous avons déterminé la valeur du paramètre α pour obtenir un bon accord entre les variations expérimentales et celles prévues par la relation (11). On remarque que la relation (11) justifie les variations expérimentales de $\log\sigma$ en fonction de x dans l'intervalle considéré. Les valeurs de α déterminées pour les systèmes étudiés sont reportées dans les tableaux I et II.

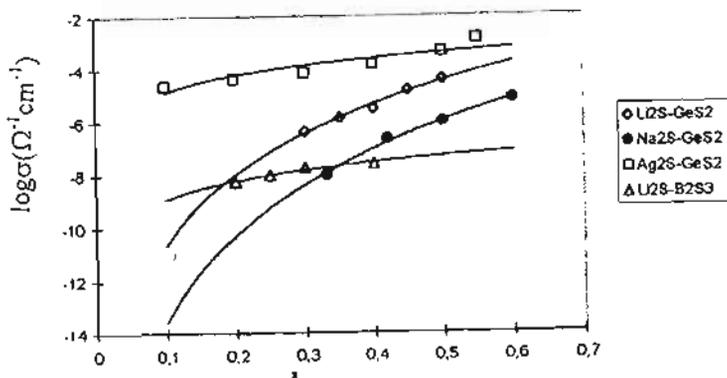


Figure 3 : Variation de la conductivité ionique à 25°C de verres binaires à base de sulfures en fonction de la fraction molaire du sel modificateur. Données expérimentales d'après références [14 - 18].

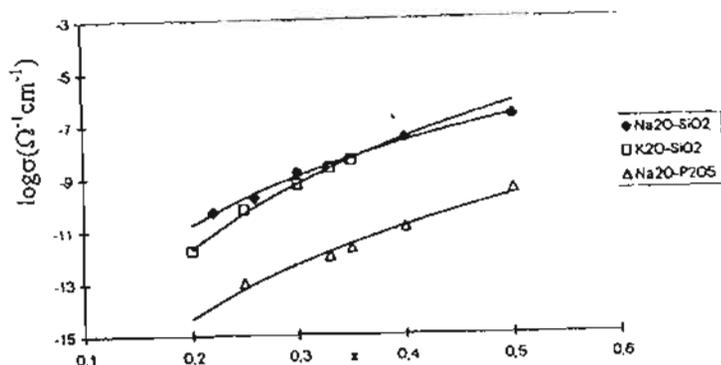


Figure 4 : Variation de la conductivité ionique à 25°C de verres à base d'oxydes en fonction de la fraction molaire du sel modificateur. Données expérimentales d'après références [19 – 22].

Tableau I : Valeurs de α déterminées à partir des variations de conductivité de verres à base de sulfures en fonction de la composition en sel modificateur

Systèmes	α (kJ/mol)
$x\text{Li}_2\text{S} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{S}_3$	20,9
$x\text{Ag}_2\text{S} \cdot (1-x)\text{GeS}_2$	29,3
$x\text{Na}_2\text{S} \cdot (1-x)\text{GeS}_2$	62,7
$x\text{Li}_2\text{S} \cdot (1-x)\text{GeS}_2$	79,4

Tableau II : Valeurs de α déterminées à partir des variations de conductivité de verres à base d'oxydes en fonction de la composition en sel modificateur

Systèmes	α (kJ/mol)
$x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$	125,4
$x\text{K}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$	158,8
$x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$	200,6

II.2 Estimation des enthalpies de mélange à partir des courbes d'énergie d'activation en fonction de la composition

Comme nous l'avons établi précédemment, l'énergie d'activation $E\sigma$ dépend de l'enthalpie partielle $\overline{\Delta H}_{M_2O}$

$$E\sigma = E_m + \frac{\Delta H_{\text{diss}}^\circ - \overline{\Delta H}_{M_2O}}{2}$$

Où E_m et $\Delta H_{\text{diss}}^\circ$ sont supposées constantes dans le modèle des électrolytes faibles. Le modèle de Bragg-Williams permet d'estimer $E\sigma$ en fonction de x et de α , et conduit à l'expression suivante :

$$E_\sigma = E_m + \frac{\Delta H_{\text{diss}}^\circ}{2} + \frac{\alpha(1-x)^2}{2}$$

soit

$$E_\sigma = C^{\text{ste}} + \frac{\alpha(1-x)^2}{2} \quad (12)$$

Par calcul, il est possible d'accéder à α en comparant les courbes expérimentales aux variations théoriques prévues par la relation (12). Les valeurs du paramètre α obtenues à partir des courbes $\log\sigma = f(x)$ et $E\sigma = f(x)$ (figures 5 et 6) sont généralement comparables comme le montrent les tableaux I, II, III et IV.

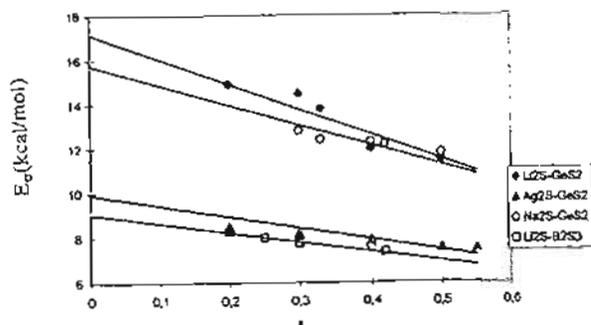


Figure 5 : Variation de l'énergie d'activation de verres à base de sulfures en fonction de la fraction molaire du sel modificateur. Données expérimentales d'après références [14 -18].

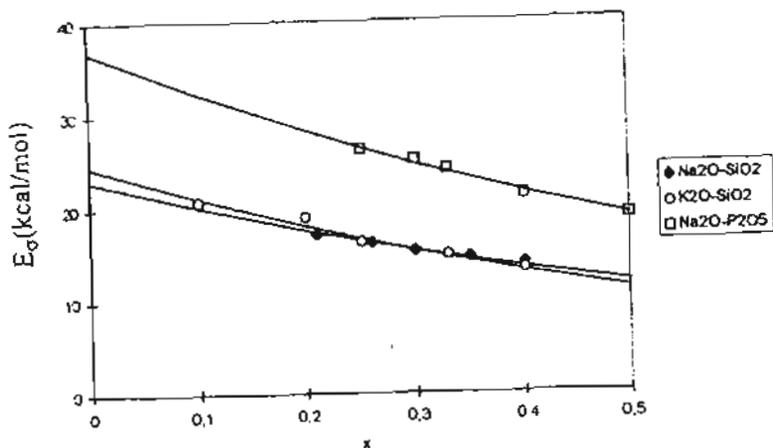


Figure 6 : Variation de l'énergie d'activation de verres à base d'oxydes en fonction de la fraction molaire du sel modificateur. Données expérimentales d'après références [19 - 22]

Tableau III : Valeurs de α déterminées à partir des variations d'énergie d'activation de verres à base de sulfures en fonction de la composition en sel modificateur

Systèmes	α (kJ/mol)
$x\text{Li}_2\text{S} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{S}_3$	20,9
$x\text{Ag}_2\text{S} \cdot (1-x)\text{GeS}_2$	29,3
$x\text{Na}_2\text{S} \cdot (1-x)\text{GeS}_2$	50,2
$x\text{Li}_2\text{S} \cdot (1-x)\text{GeS}_2$	62,7

Tableau IV : Valeurs de α déterminées à partir des variations d'énergie d'activation de verres à base d'oxydes en fonction de la composition en sel modificateur

Systèmes	α (kJ/mol)
$x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$	125,4
$x\text{K}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$	150,5
$x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$	200,6

III. Comparaison avec les mesures calorimétriques et conclusion

La mesure des enthalpies de formation des mélanges par référence aux constituants purs consiste à déterminer l'effet thermique accompagnant la dissolution dans un même solvant (S) du mélange et de chacun des constituants. Dans le cas présent, il s'agit de mesurer l'enthalpie de mélange correspondant à la réaction :



où M et F désignent respectivement le modificateur et le formateur de réseau du binaire étudié.

L'enthalpie de réaction est donnée par

$$\Delta H_m = H_{xM(1-x)F} - [xH_M + (1-x)H_F]$$

où H_i est l'enthalpie de formation de l'espèce i .

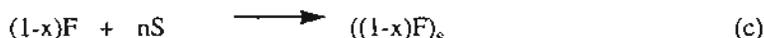
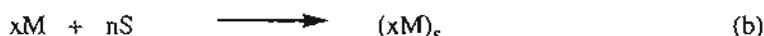
Si nous admettons que

$$H_{xM(1-x)F_{dissous}} = xH_{M_{dissous}} + (1-x)H_{F_{dissous}}$$

en raison de la forte dilution des espèces dissoutes, nous obtenons :

$$\Delta H_m = [xH_{M_{diss}} + (1-x)H_{F_{diss}}] - [xH_M + (1-x)H_F] - [H_{xM(1-x)F_{diss}} - H_{xM(1-x)F}]$$

Nous pouvons considérer un cycle thermodynamique comportant plusieurs étapes où il s'agit de dissoudre séparément dans un même solvant S, le mélange $xM(1-x)F$ et chacun des constituants M et F :



Pour que la somme des produits des réactions (b) et (c) soit identique à celui de la réaction (a), il faut et il suffit que [23][24] :

- les interactions entre M et F en solution résultant de la réaction (a) soient nulles ;

- les concentrations en M et F en solution (a) soient les mêmes que celles des solutions (b) et (c) après réaction.

Ces conditions sont remplies si l'on effectue la mesure des enthalpies des trois réactions précédentes à dilution infinie (ΔH_{diss}^∞). En général, on effectue les mesures d'enthalpie de dissolution en fonction de la concentration en soluté et on extrapole à concentration nulle. L'enthalpie de la réaction :



s'écrit :

$$\Delta H_m = \Delta H_{diss}^\infty + \Delta H_{cdiss}^\infty - \Delta H_{adiss}^\infty$$

soit

$$\Delta H_m = x\Delta H_{diss}^\infty(M) + (1-x)\Delta H_{diss}^\infty(F) - \Delta H_{diss}^\infty(xM(1-x)F)$$

L'enthalpie de mélange est donc la différence entre les enthalpies de dissolution des réactifs M et F en proportions convenables et celles du produit $xM(1-x)F$.

Il existe très peu de données calorimétriques pour ce type de système. Les seules mesures dont on dispose sont celles de Hervig et Navrotsky [13] sur le système $xNa_2O.(1-x)SiO_2$. Pour x compris entre 0 et 0,4 correspondant à peu près au domaine de vitrification, la courbe moyenne des enthalpies de mélange obtenues par Hervig et Navrotsky est représentée sur la figure 7. Sur la même figure, nous avons représenté la courbe théorique d'enthalpie de mélange prévue par les relations que nous proposons (relations (11) et (12)). Les valeurs déduites des courbes expérimentales de Hervig et Navrotsky et nos valeurs théoriques déduites des courbes de conductivité ou d'énergie d'activation en fonction de la composition sont représentées dans le tableau V.

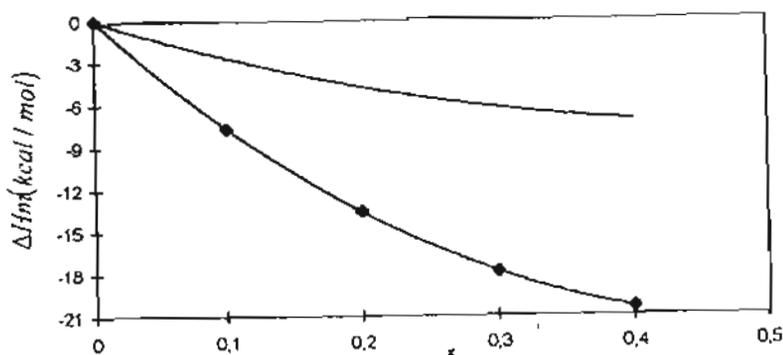


Figure 7 : Variation des enthalpies de mélange à 25°C selon Hervig - Navrotsky (en bas) et selon notre approche théorique (en haut) pour le système $xNa_2O.(1-x)SiO_2$.

Tableau V : Enthalpies de mélange à 25°C déduites des données calorimétriques de Hervig et Navrotsky ($\Delta H_m(\text{exp})$) et de nos valeurs théoriques déduites des courbes de conductivité ($\Delta H_m(\sigma)$) ou d'énergie d'activation ($\Delta H_m(E\sigma)$) en fonction de la composition

Fraction molaire du sel modificateur	$\Delta H_m(\sigma)$ (kJ/mol)	$\Delta H_m(E\sigma)$ (kJ/mol)	$\Delta H_m(\text{exp})$ (kJ/mol)
0	0	0	0
0,1	-11,3	-11,3	-32,2
0,2	-20,1	-20,1	-56,8
0,3	-26,3	-26,3	-74,8
0,4	-30,1	-30,1	-85,3

En attendant que d'autres travaux apportent des données supplémentaires, notons que les résultats présentés dans ce travail appellent les remarques suivantes :

- Premièrement les valeurs expérimentales confirment le caractère exothermique des mélanges formateur - modificateur prévu par notre approche théorique.

- Le rapport entre valeurs expérimentales et théoriques est de l'ordre de 3. En terme d'ordre de grandeur les valeurs théoriques sont comparables aux valeurs expérimentales.

Si l'on se réfère aux mesures obtenues sur d'autres systèmes (figure 8), on se rend compte que la dispersion des points expérimentaux est souvent importante dans ce type de mesure. Aussi les résultats étant du même ordre de grandeur, en tenant compte de l'approximation de la théorie des électrolytes faibles et du modèle de Bragg-Williams, ils peuvent être considérés comme satisfaisants. Cependant ceci devrait être confirmé par un plus grand nombre de mesures calorimétriques.

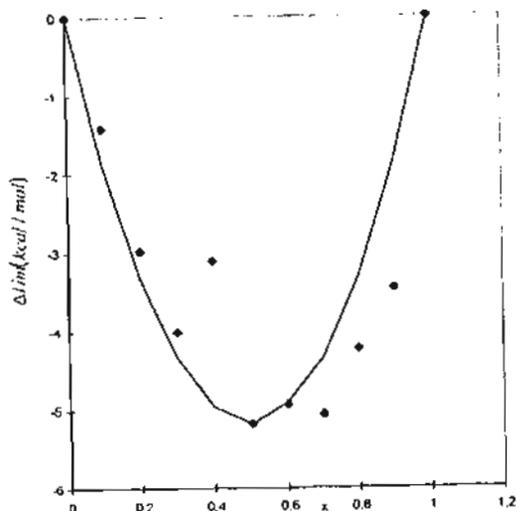


Figure 8 : Enthalpie de mélange à 25°C pour les verres du système $2B_2O_3(xNa_2O.(1-x)LiO_2)$ par calorimétrie de dissolution ($\Delta H_m(\text{exp})$, points expérimentaux) et selon le modèle de Bragg- Williams ($\Delta H_m(\text{Théo})$, courbe) [24].

Ce travail a donc permis d'estimer les variations d'activité du sel modificateur dans les électrolytes vitreux binaires grâce au formalisme des solutions régulières. Les variations de la conductivité ionique et de l'énergie d'activation en fonction de la composition sont donc interprétables ; ainsi il est possible d'accéder aux enthalpies de mélange à partir de la conduction ionique.

L'étude que nous présentons vient compléter une étude entreprise depuis quelques années par différents auteurs[1][2][6] sur l'application de la théorie des électrolytes faibles aux conducteurs ioniques amorphes, couplée avec le formalisme des solutions régulières. Elle montre entre autre que le modèle proposé est une bonne approximation.

Bibliographie

- [1] RAVAINÉ D. and SOUQUET J. L., *Phys. Chem. Glasses*, 1977, 18, N° 2, 27.
- [2] KONE A. and SOUQUET J. L., *Solid State Ionics*, 1986, 18-19, 454.
- [3] CHIODELLI G., MAGISTRIS A., VILLA M. and BJORKSTAM J. L., *J. of Non-Cryst. Solids*, 1982, 51, 143.
- [4] KONE A. and SOUQUET J. L., *African Journal of Chemical and Biochemical Research*, 1995, 1, N°1, 17.
- [5] KRÖGER F. A. and VINK H. J., *Solid State Physics*, 1956, 3, 307.
- [6] KONE A., SOUQUET J. L. and REGGIANI J. C., *Solid State Ionics*, 1983, 9-10, 709.
- [7] INGRAM M. D., *Solid State Comm.*, 1981, 37, 791.
- [8] REGGIANI J. C., MALUGGANI J. P. and BERNARD J., *J. Chem. Phys.*, 1978, 75, N° 9, 849.
- [9] MALUGGANI J. P., FAHYS B., MERCIER R., ROBERT G., DUCHANGE J. P., BAUDRY S., BROUSSELY M. and GABANO J. P., *Solid State Ionics*, 1983, 9-10, 659.
- [10] BARRAU B., RIBES M., MAURIN M., KONE A. and SOUQUET J. L., *J. of Non-Cryst. Solids*, 1980, 37, N° 1, 1.
- [11] WADA M., MENETRIER M., LEVASSEUR A. and HAGENMULLER P., *Mat. Res. Bull.*, 1983, 18, 189.
- [12] PRADEL A. and RIBES M., *Solid State Ionics*, 1986, 18 - 19, N° 4, 351.
- [13] HERVIG R.L., and NAVROTSKY A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1985, 68, N°6, 314.
- [14] SOUQUET J.L., ROBINEL E., BARRAU B. and RIBES M., *Solid State Ionics*, 1981, 3, N°4, 317.
- [15] KONE A. and SOUQUET J.L., *J. of Non-Cryst. Solids*, 1980, 37, 1.
- [16] SALAM F., GIUNTINI J. Ch., SOULEYMAN S. Sh. et ZANCHETTA J. V., *Appl. Phys. A*, 1995, 60, 309.
- [17] ROBINEL E., CARETTE B., RIBES M., *J. of Non-Cryst. Solids*, 1983, 57, 49.
- [18] LEVASSEUR A., OLAZCUAGA R., KBALA M., ZAHIR M. and HAGENMULLER P., *C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris*, 1981, 293, 563.
- [19] SEDDON E., TIPPET E. J., and TURNER W. S., *J. Soc. Glass.*

Technology, 1932, 16, 450.

[20] MAZURIN O. V. and BORISOVSKII E. S., Soviet Phys. Tech. Phys., 1957, 2, 243.

[21] RAVAINÉ D. and SOUQUET J. L., J. Chim. Phys., 1974, 71, N° 5, 693.

[22] KONE A., Thèse de Doctorat d'Etat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1986.

[23] ROGEZ J., CHASTEL R., BERGMAN C., BROUSSE C., CASTANET R. et MATHIEU J. C., Bull. Minéral. 1983, 106, 119.

[24] KONE A., REGGIANI J. C. and SOUQUET J. L., Proceeding of the Tenth RisF International Symposium on Metallurgy and Materials Science.