



HAL
open science

Etude des propriétés de conduction et structurales des verres du système Hgl -Ag S-As S : application en tant que capteur chimique

Rémi Boidin

► **To cite this version:**

Rémi Boidin. Etude des propriétés de conduction et structurales des verres du système Hgl -Ag S-As S : application en tant que capteur chimique. Autre. Université du Littoral Côte d'Opale, 2013. Français. NNT : 2013DUNK0339 . tel-00958154

HAL Id: tel-00958154

<https://theses.hal.science/tel-00958154>

Submitted on 11 Mar 2014

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.



**Etude des propriétés de conduction et structurales des
verres du système $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$:
Application en tant que capteur chimique**

THESE

Présentée

Devant l'Université de Lille Nord de France / Université du Littoral Côte d'Opale

Pour obtenir

Le grade de Docteur de l'Université du Littoral Côte d'opale

Mention : CHIMIE

Spécialité : CHIMIE DES MATERIAUX

par

Rémi BOIDIN

Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère

Soutenue le 22 Octobre 2013

Composition du jury :

H. DELBARRE	Professeur, Université du Littoral Côte d'Opale	Président de jury
A. PRADEL	Directrice de Recherches CNRS, Université de Montpellier 2	Rapporteur
L. CORMIER	Directeur de Recherches CNRS, Université de Paris 6-7	Rapporteur
E. BYCHKOV	Professeur, Université du Littoral Côte d'Opale	Directeur de Thèse
K. MICHEL	Ingénieure, BRGM Orléans	Examinateur
D. LE COQ	Maître de conférences, Université de Rennes 1	Examinateur

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère de l'Université du Littoral Côte d'Opale, dirigé par Hervé Delbarre. Je tiens à la remercier de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et de la bienveillance qu'il manifeste vis-à-vis de tous les étudiants (notamment au travers des rencontres doctorants-directeur). Je le remercie également d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

J'adresse toute ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse. Merci à Annie Pradel, directrice de recherches CNRS à l'Université de Montpellier 2, et Laurent Cormier, directeur de recherches CNRS à l'Université de Paris 6-7, pour tout l'intérêt qu'ils ont montré à mes travaux en acceptant d'en être les rapporteurs.

Mes sincères remerciements s'adressent à mes directeurs de thèse Eugène Bychkov, professeur à l'ULCO, et à David Le Coq, MCF à l'ULCO puis à l'Université de Rennes 1. Je remercie Eugène en particulier pour sa grande confiance en mes capacités (plus que moi-même), pour sa patience et sa pédagogie lors des études structurales mais également pour la visite personnalisée de Kyoto ! J'en viens maintenant à David qui « n'est pas mon chef » mais qui représente pour moi en quelque sorte un « grand frère en sciences » toujours là pour m'encourager et me donner de bons conseils. Bien qu'il soit parti en cours de route, il n'a jamais cessé de m'encadrer et la qualité de ce manuscrit doit beaucoup à ses corrections. Mon seul regret est de ne pas l'avoir battu au tennis mais ce jour viendra ...

Je remercie Karine Michel du BRGM de m'avoir encadré lors de mes visites régulières à Orléans. Je sais qu'elle aurait préféré que je soutienne en période de carnaval et j'espère qu'elle me pardonnera de soutenir dans les temps !!

Je remercie également tous les autres permanents du groupe verre, Maria Bokova, Pascal Masselin et tout récemment Mohammad Kassem, toujours là quand j'avais besoin d'un coup de main. J'adresse des remerciements particuliers à Mariana Miloshova avec qui j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler sur les tests capteurs.

Je remercie Marc Fourmentin pour les nombreuses magnifiques figures et les calculs DFT qu'il a réalisés mais par contre je ne le remercie pas pour son rôle d'espion à la solde de David (nom de code « l'œil de Moscou »).

Mes remerciements s'adressent également à Arnaud Cuisset qui en plus de quelques beaux matchs de tennis a réalisé de magnifiques calculs DFT.

Je remercie tous les autres membres du LPCA parmi lesquels Julien, notre secrétaire, qui m'a aidé plus d'une fois à me sortir des méandres de l'administration !

Merci aux personnes qui ont contribué aux résultats présentés dans ce manuscrit : Brigitte Beuneu, Chris Benmore, Igor Alekseeïv, Abdeltif Lahfid, Aleksei Bytchkov, Alex Hannon.

Que serait une thèse sans les thésards ? C'est pourquoi j'adresse de chaleureux remerciements à mes collègues avec qui j'ai partagé beaucoup plus de choses qu'un bureau pendant ces trois années. Si c'était un plaisir de venir au bureau c'est grâce à vous. Je pense à Sophie (tss !) et à Ophélie qui avons vécu ces trois années de thèse ensemble et avec qui j'ai passé beaucoup de bons moments. Je tiens également à remercier Rabih, mon directeur de campagne, co-président du comité, voisin de bureau et ami de m'avoir intégré dans le groupe « des libanais » et de m'avoir appris le « kit de survie » de la langue libanaise ;-). Je souhaite beaucoup de courage à Sohayb, mon successeur, c'était un réel plaisir de travailler avec lui et d'être son « coach » pendant ces quelques mois. Il a réalisé une grande partie des tests capteurs pendant que je rédigeais ce manuscrit et je l'en remercie profondément. Je lui conseil quand même d'un peu moins s'intéresser à l'horoscope et un peu plus à la science ;-). Je remercie tous les autres thésards du LPCA que j'ai eu la chance de côtoyer quotidiennement (Assis, Trang, Hélène, Amélie, Christophe, Yang, Chun et Ginnette). Le groupe des thésards ne se limitant pas à ceux du LPCA, je remercie tous les thésards des autres groupes pour les goûters et les soirées (Sara, Eléonore, Alejandro, Tarek, Capucine, Capitaine crochet, Adib, Raya, Mireille, Cloé, Julien, Zazoo, Boris).

Je remercie également mes amis de « la vie normale », je pense en particulier à Agnès et Dorothée qui suivent mes aventures depuis de nombreuses années maintenant. Je sais qu'on continuera à se voir pendant encore très longtemps même si beaucoup de kilomètres nous séparent.

Enfin, je terminerai ces remerciements par ma famille. Je remercie mes parents qui m'ont plus que tout autre soutenu et encouragé. Si j'en suis là aujourd'hui c'est grâce à eux et je n'ai pas de mots assez forts pour les en remercier. Je remercie également ma sœur et mon frère ainsi que mon beau-frère et ma belle –sœur qui n'ont jamais compris l'intérêt de mon travail mais qui ont quand même sans s'en rendre compte contribué au bon déroulement de ce travail. Je fais de gros bisous à mes neveux et nièces qui ont illuminés ces années de thèse. Tonton Mi ne sera jamais bien loin.

Sommaire

Introduction générale	7
Chapitre I : Les verres du système ternaire $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$	13
I.1. Généralités sur les verres	16
I.2. Les verres de chalcogénures	18
I.2.a Définition	18
I.2.2 Intérêts des verres de chalcogénures	19
I.3. Synthèse des verres	21
I.3.1. Purification préliminaire du soufre	21
I.3.2. Synthèse des composés de départ	22
I.3.3. Synthèse du verre	24
I.3.4. Détermination du domaine vitreux	24
I.4. Propriétés macroscopiques	26
I.4.1. Propriétés thermiques	27
I.4.2. Densité	29
I.4.3 Volume atomique moyen	31
I.5. Conclusions	33
I.6. Bibliographie	34
Chapitre II : Conduction ionique dans les verres du système $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$	39
II.1. Introduction	42
II.1.a. Conductivité électronique	42
II.1.b. Conductivité ionique	43
II.1.c. Cas des verres de chalcogénures	45
II.2. Principes de la conductivité	49
II.3. Spectroscopie d'impédance	50
II.3.a. Théorie	50
II.3.b. Mode opératoire	52

II.3.c. Résultats	53
II.4. Polarisation Wagner	58
II.5. Diffusion de traceur radioactif ^{108}mAg	59
II.5.a. Principe	59
II.5.b. Mode opératoire	61
II.5.c. Résultats	62
II.6. Conclusions	65
II.7. Bibliographie	66

Chapitre III : Structure des verres du système ternaire

Hgl₂-Ag₂S-As₂S₃	71
III.1. Spectroscopie Raman	74
III.1.a. Principes expérimentaux	74
III.1.b. Instruments	77
III.1.c. Résultats	78
III.1.c.1. Le verre As ₂ S ₃	79
III.1.c.2. Hgl ₂ cristallin et binaire vitreux Hgl ₂ – As ₂ S ₃	82
III.1.c.3. Binaire vitreux Ag ₂ S – As ₂ S ₃	84
III.1.c.4. Ternaire vitreux Hgl ₂ -Ag ₂ S-As ₂ S ₃	86
III.2. Techniques de diffraction	93
III.2.a. Diffusion des rayons X à haute énergie (HEXRD) – Mode opératoire	98
III.2.b. Diffusion de neutrons – Mode opératoire	100
III.2.c. Discussion des résultats	101
III.2.c.1. Verre As ₂ S ₃ et binaire vitreux Hgl ₂ -As ₂ S ₃	101
III.2.c.2. Verres binaires Ag ₂ S-As ₂ S ₃	105
III.2.c.3. Le système ternaire Hgl ₂ -Ag ₂ S-As ₂ S ₃	108

III.2.c.4. Evolution au niveau de l'ordre intermédiaire	129
III.2.c.5. Structure atomique dans le ternaire HgI ₂ -Ag ₂ S-As ₂ S ₃	131
III.3. Relations structure – propriétés	134
III.3.a. Hypothèse 1 : le changement de type de conductivité majoritaire	134
III.3.b. Hypothèse 2 : Les chemins de conduction intrinsèques	134
III.3.c. Hypothèse 3 : Les chemins de conduction extrinsèques	136
III.4. Conclusions	140
III.5. Bibliographie	142
Chapitre IV : Elaboration de capteurs chimiques	149
IV.1. Chimie du mercure dans l'eau	153
IV.1.a. Propriétés chimiques du mercure	153
IV.1.b. Toxicité du mercure	155
IV.2. Méthodes chimiques et physico-chimiques de dosage du mercure	158
IV.3. Les capteurs chimiques	160
IV.3.a Les électrodes de 1er, 2nd type et systèmes redox	161
IV.3.b Capteurs sélectifs aux ions	162
IV.3.c. Les capteurs sensibles au mercure dans la littérature	167
IV.4. Quelques notions de potentiométrie	169
IV.4.a. Généralités	169
IV.4.b. Potentiel de jonction liquide	171
IV.4.c. Electrode de référence	173
IV.4.d. Electrode indicatrice	173
IV.5. Caractérisation des capteurs – Mode opératoire	174
IV.5.a. Sensibilité et limite de détection	174
IV.5.b. Sélectivité en présence d'ions interférents	176

IV.6. Assemblage des capteurs	177
IV.7. Discussion des résultats pour les capteurs sensibles aux ions Hg ²⁺	178
IV.7.a. Sensibilité et limite de détection	178
IV.7.b. Sélectivité dans les solutions standards	184
IV.7.b.1. Sélectivité en présence des ions interférents de sodium Na ⁺	184
IV.7.b.2. Sélectivité en présence des ions interférents de calcium Ca ²⁺	185
IV.7.b.3. Sélectivité en présence des ions interférents de nickel Ni ²⁺	185
IV.7.b.4. Sélectivité en présence des ions interférents de cuivre Cu ²⁺	186
IV.7.b.5. Sélectivité en présence des ions interférents de plomb Pb ²⁺	186
IV.8. Evolution de la surface des membranes	187
IV.9. Conclusions	190
IV.10. Bibliographie	191
Conclusion générale	195

Introduction générale

Les problématiques liées à l'environnement ne cessent de prendre de l'importance aussi bien au niveau du grand public qu'au niveau des instances politiques et de recherches où divers programmes visant notamment à renforcer la recherche et le développement dans le contrôle de l'eau, des sols et de l'air ambiant ont été lancés.

La pollution métallique peut être due à différents métaux comme l'aluminium, l'arsenic, le chrome, le cobalt, le cuivre, le manganèse, le molybdène, le nickel, le zinc... mais aussi aux métaux lourds comme le cadmium, le mercure ou le plomb dont les toxicités sont encore plus importantes. De multiples activités humaines en sont responsables. Cette pollution provient essentiellement :

- des rejets d'usines, notamment de tanneries (cadmium, chrome), de papeteries (mercure), d'usines de fabrication de chlore (mercure) et d'usines métallurgiques,
- des épandages sur les sols agricoles d'oligo-éléments ou de boues résiduelles de stations d'épuration,
- de l'utilisation de certains fongicides (mercure),
- des retombées des poussières atmosphériques émises lors de l'incinération de déchets (mercure) ou de la combustion d'essence automobile (plomb),
- du ruissellement des eaux de pluie sur les toitures et les routes (zinc, cuivre, plomb).

La pollution métallique pose un problème particulier, car les métaux ne sont pas biodégradables. En outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. Cette bioaccumulation explique leur très forte toxicité.

Parmi les métaux lourds, le mercure est sans conteste l'un des plus dangereux et c'est la raison pour laquelle nous avons opté pour l'étude de nouveaux verres dédiés spécifiquement à sa détection en solution aqueuse. La première pollution grave imputée au mercure s'est produite au Japon en 1953 où une usine de fabrication de matières plastiques déversait alors ses déchets dans la baie de Minamata. Au bout de quelques années, les habitants des littoraux voisins qui consommaient beaucoup de poissons et de fruits de mer ont commencé à être victimes de graves troubles osseux conduisant pour certains à un décès ("maladie de Minamata"). Dans les années 1950 et 1960, 150 tonnes de mercure ont

ainsi été déversées dans la baie avec pour conséquence des taux de mercure dans les poissons contaminés 500 000 fois supérieurs à ceux des eaux de la baie.

Dans le monde, des milliers de tonnes de mercure sont rejetées chaque année dans les cours d'eau où ce métal se transforme en méthylmercure, un composé très stable qui se concentre ensuite dans les organismes vivants. La toxicité élevée du mercure est liée à son aptitude à se combiner au soufre. Dans les organismes vivants, il peut ainsi bloquer certains sites actifs comportant des atomes de soufre, comme celui de la vitamine B12. Les composés à base de mercure sont particulièrement dangereux pour le cerveau où ils s'accumulent.

Les recommandations actuelles sont toujours à la réduction des limites de rejet dans les eaux ce qui nécessite de développer de nouveaux capteurs toujours plus performants. Parmi les techniques actuelles de mesures des métaux disponibles sur le marché, seule la potentiométrie permet une mesure in-situ et en continu des teneurs de différents métaux lourds dans les eaux. Les verres de chalcogénures sont des matériaux prometteurs comme membranes sensibles d'électrode ionique spécifique dédiées au dosage des métaux lourds en milieu aqueux. Le Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA) possède une grande expertise pour la réalisation de telles membranes. Il y a notamment été réalisé ces dernières années des capteurs dédiés au dosage du cuivre et du cadmium ainsi qu'un nouveau capteur chimique pour la détection du plomb qui a été breveté.

Ce travail de thèse s'inscrit donc dans un contexte environnemental fort où les recherches fondamentales sur le verre de chalcogénures à effectuer en amont sont d'un intérêt scientifique particulièrement intéressant. Le développement de nouveaux capteurs plus performants, dans le cas présent dédiés au mercure, nécessite une méthodologie rigoureuse permettant de déterminer toutes les relations entre la composition, la structure, les propriétés de transport ionique et/ou électronique dans le matériau massif. Au final, ce mémoire se compose de 4 chapitres.

Dans le chapitre 1, après quelques généralités sur les verres et en particulier sur les verres de chalcogénures nous décrivons les différentes étapes mises en œuvre au LPCA pour synthétiser les verres du système pseudo-ternaire $HgI_2-Ag_2S-As_2S_3$ faisant l'objet de ce travail de thèse. Les propriétés macroscopiques telles que les températures caractéristiques, la densité, ou bien encore les volumes atomiques moyens seront également analysés.

Le chapitre 2 traitera des propriétés de conduction électrique des verres du système $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$. Ces études ont été menées par spectroscopie d'impédance complexe ainsi que par la méthode de l'électrode bloquante de Wagner. Pour compléter ces études réalisées intégralement au LPCA, des mesures de diffusion du traceur radioactif $^{108\text{m}}\text{Ag}$ ont également été entreprises à l'Université de Saint-Petersbourg en Russie. Les données obtenues au travers de ces trois types de mesures sont discutées et analysées afin d'émettre certaines hypothèses sur les mécanismes de transport au sein de ces matériaux vitreux.

Le chapitre 3 est consacré aux études structurales des verres du système $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$. Les analyses structurales sur des verres à cinq éléments se révèlent être très difficiles à interpréter et l'utilisation de plusieurs techniques complémentaires est nécessaire. Nous avons dans un premier temps mené nos études en couplant la spectroscopie Raman à la modélisation DFT pour obtenir des informations précieuses sur la structure locale des verres. Dans un second temps nous avons fait appel aux grands instruments et plus particulièrement à la complémentarité qu'offrent les mesures par diffraction de rayons X à haute énergie (APS – Argonne – Etats-Unis) et par diffusion de neutrons (LLB – CEA Saclay). Au final, à l'aide de toutes les expériences menées, des hypothèses sur les ordres à petite et moyenne distances sont avancées.

Le chapitre 4 est axé plus particulièrement sur le développement de membrane ionosélective en verre de chalcogénures pour les ions Hg^{2+} . Après quelques généralités sur les différents types de membranes sensibles existantes, nous nous intéresserons aux caractéristiques principales des capteurs développés qui sont la limite de détection, la sensibilité et la sélectivité en présence d'ions interférents. La sensibilité et la limite de détection sont déduites de calibrations dans une solution standard. Deux méthodes de détermination des coefficients de sélectivité sont employées selon le degré d'interférence de l'ion testé.

Chapitre I :

Les verres du système ternaire



Sommaire

I.1. Généralités sur les verres	16
I.2. Les verres de chalcogénures	18
I.2.a. Définition	18
I.2.b. Intérêts des verres de chalcogénures	19
I.3. Synthèse des verres.....	21
I.3.a. Purification préliminaire du soufre.....	21
I.3.b. Synthèse des composés de départ.....	22
I.3.c. Synthèse du verre	24
I.3.d. Détermination du domaine vitreux.....	24
I.4. Propriétés macroscopiques.....	26
I.4.a. Propriétés thermiques	27
I.4.b. Densité.....	29
I.4.c. Volume atomique moyen	31
I.5. Conclusions.....	33
I.6. Bibliographie	34

I.1. Généralités sur les verres

Les verres sont des solides amorphes ne présentant pas d'ordre à grande distance bien qu'ils soient ordonnés à courte distance. Ils sont obtenus par refroidissement rapide d'un liquide surfondu. En dessous de la température de transition vitreuse (T_g), les atomes ne sont plus assez mobiles pour atteindre les sites thermodynamiquement stables de l'état cristallin entraînant la formation d'un verre. D'un point de vue thermodynamique, le verre est un solide hors équilibre pouvant tendre vers un état d'équilibre stable par cristallisation si suffisamment d'énergie lui est fournie. Ce changement d'état réversible se produit généralement lorsqu'on élève la température, et s'accompagne toujours d'une variation importante des propriétés physiques (volume, enthalpie, indice de réfraction ou encore conductivités thermique et électrique).

Les verres sont constitués d'un mélange pouvant contenir jusqu'à quatre composants de base : un formateur de réseau, un modificateur, un composé intermédiaire et un sel dopant [1, 2].

Les formateurs de réseau :

Ce sont des éléments ou des composés qui ont tendance à donner très facilement des verres par refroidissement rapide tels que les oxydes ou les chalcogénures de silicium, de bore, de phosphore, de germanium ou d'arsenic. Ils sont constitués d'unités structurales élémentaires liées entre elles en un réseau mono-, bi- ou tri-dimensionnel (Figure I-1). Les unités structurales élémentaires sont constituées d'atomes liés entre eux par des liaisons covalentes.

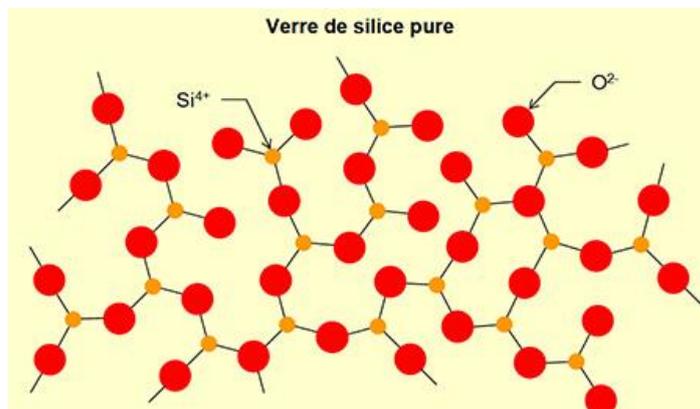


Figure I-1 : Exemple de réseau vitreux (SiO_2)

Les modificateurs de réseau :

Ce sont des oxydes ou des chalcogénures alcalins, alcalino-terreux ou métalliques. Ils ne peuvent former seuls des verres mais induisent, après dissociation, des changements structuraux dans le réseau du formateur. Les anions du modificateur sont incorporés au réseau du formateur qui devient localement chargé négativement. Les cations sont répartis dans les sites interstitiels de la matrice vitreuse (Figure I-2). Ce sont ces cations qui sont par exemple à l'origine de la conduction ionique.

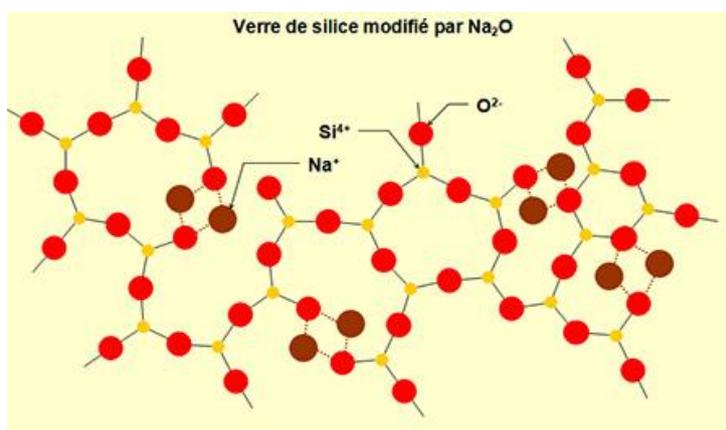


Figure I-2 : Réseau vitreux (SiO_2) modifié par Na_2O

Les composés intermédiaires :

Ces composés, habituellement des oxydes ou des chalcogénures, sont incorporés dans le réseau du formateur, modifiant ainsi sa structure. Ils peuvent jouer, suivant les situations, soit le rôle de formateur soit le rôle de modificateur de réseau.

Les sels dopants :

Ce sont par exemple des halogénures ou des sulfates contenant le même cation que le modificateur. Pour eux, la matrice vitreuse agit comme un solvant. Ils induisent par exemple un accroissement de la conductivité ionique par une augmentation du nombre de porteurs mobiles et par une redistribution des sites négatifs utilisables pour le mouvement des cations. Les sels dopants peuvent également intervenir au niveau des propriétés optiques des verres.

I.2. Les verres de chalcogénures

I.2.a. Définition

Les éléments du groupe VIA (S, Se, Te) sont susceptibles de former des verres lorsqu'ils sont mélangés à un ou plusieurs éléments des groupes IIIa (Ga, In), IVa (Ge, Si), Va (Sb, As) ou VIIa (F, Cl, Br ou I) (Figure I-3). La considérable capacité de formation de verre avec de nombreux éléments du tableau périodique rend possible la variation de la composition des verres chalcogénures sur une large gamme, entraînant des modifications de propriétés physiques et chimiques.

																		VIII											
IA																		III B	IV B	V B	VII B	He							
H	1																	B	C	N	O	F	Ne						
Li	3	Be	4															Al	Si	P	S	Cl	Ar						
Na	11	Mg	12	III A	IVA	VA	VIA	VIII A					IB	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr										
K	19	Ca	20	Sc	21	Ti	22	V	23	Cr	24	Mn	25	Fe	26	Co	27	Ni	28	Cu	29	Zn	30	31	32	33	34	35	36
Rb	37	Sr	38	Y	39	Zr	40	Nb	41	Mo	42	Tc	43	Ru	44	Rh	45	Pd	46	Ag	47	Cd	48	49	50	51	52	53	54
Cs	55	Ba	56	La	57	Hf	72	Ta	73	W	74	Re	75	Os	76	Ir	77	Pt	78	Au	79	Hg	80	81	82	83	84	85	86
Fr	87	Ra	88	Ac...	89	Unq	104	Unp	105	Unh	106	Uns	107	Uno	108	Une	109												
																		* Ce 58 Pr 59 Nd 60 Pm 61 Sm 62 Eu 63 Gd 64 Tb 65 Dy 66 Ho 67 Er 68 Tm 69 Yb 70 Lu 71											
																		** Th 90 Pa 91 U 92 Np 93 Pu 94 Am 95 Cm 96 Bk 97 Cf 98 Es 99 Fm 100 Md 101 No 102 Lr 103											

Figure I-3 : Tableau périodique présentant les chalcogènes (en rouge) et les principaux éléments (en bleu) qui peuvent leur être associés dans les compositions des verres de chalcogénures

I.2.b. Intérêts des verres de chalcogénures

Les verres de chalcogénures sont à la base de nombreux travaux de par leurs applications variées en science et technologique. Ils possèdent des propriétés uniques telles que :

- Une très basse énergie de phonon
- Une large transmission dans l'infrarouge
- Un indice de réfraction linéaire et non-linéaire élevé
- Une haute photosensibilité sous rayonnement laser

Toutes ces propriétés font qu'ils ont été développés pour des applications dans divers domaines parmi lesquels l'optique infrarouge [3], les biocapteurs infrarouge [4], le stockage de données [5] ou les systèmes holographiques [6].

L'utilisation des verres de chalcogénures dans le domaine de l'optique infrarouge est facilitée par leurs propriétés viscoplastiques qui permettent une mise en forme aisée que ce soit pour la réalisation de lentilles pour caméras infrarouges [7, 8] de guides d'onde planaires pour l'optique intégrée [9, 10] ou de fibres optiques en tant que capteurs infrarouges [11–13].

Les systèmes optiques basés sur des verres de chalcogénures peuvent être classés selon deux catégories : les systèmes actif et passif.

Pour ce qui est de l'optique active, les verres de chalcogénures permettent l'obtention d'un rendement quantique important pour les terres-rares [14]. De plus, grâce à leur fort indice de réfraction non linéaire (environ 500 fois supérieur à celui de la silice), les verres de chalcogénures ont montré leur fort potentiel en optique non linéaire [15].

L'optique passive quand à elle repose sur la transparence exceptionnelle des verres de chalcogénures dans le moyen infrarouge. La largeur de cette fenêtre de transmission peut encore être agrandie avec l'ajout de sels dopants de type halogénures d'alcalins pour finalement s'étendre du visible jusqu'à plus de 20 μm [16–19]. Des biocapteurs sont aussi développés pour, par exemple, détecter des cellules cancéreuses de poumon [3, 12, 20, 21].

La haute photosensibilité de ces verres et donc leur capacité à passer de l'état amorphe à l'état cristallisé sous impulsion laser permet d'envisager également des applications pour le stockage optique des données (DVD) [5]. Les verres de la famille des tellurures et plus particulièrement ceux de la famille GST (Ge-Sb-Te) semblent être très prometteurs pour de telles applications [22–25].

Bien que la majorité des études portent sur les propriétés optiques des verres de chalcogénures, l'ajout de sels dopant contenant des ions métalliques permet d'en faire des verres conducteurs ioniques [26, 27]. Récemment, les propriétés thermoélectriques des verres de chalcogénures ont été mises en évidence et suscite un réel intérêt [28–30]. Les matériaux thermoélectriques ont la capacité de convertir une différence de températures en énergie électrique (effet Seebeck) mais aussi de convertir une énergie électrique en énergie thermique (effet Peltier). Certaines applications utilisent déjà des matériaux thermoélectriques comme par exemple le module de Peltier qui permet par exemple le refroidissement du matériel électronique (microprocesseurs, capteurs CCD ...). Des études portent également sur les propriétés photoélectriques des verres [31–33]. L'effet photoélectrique permet la conversion de lumière en énergie électrique, des applications de détection de la lumière (cellule photoélectrique, photodiode) ou de création d'électricité (cellule photovoltaïque) sont donc envisageables avec les verres de chalcogénures. Toujours dans le domaine de l'énergie, les verres de chalcogénures sont étudiés pour la réalisation d'électrolytes solides (batteries lithium) [34–37]. De récentes études tendent à développer des électrolytes solides mais en remplaçant le lithium par du sodium beaucoup moins onéreux et plus abondant. Des résultats assez prometteurs ont par ailleurs été observés très récemment [38, 39].

L'excellente conductivité des verres dopés ainsi que leur résistance en milieu très acide en font des candidats idéaux pour des applications en tant que capteurs chimiques dédiés à l'analyse des eaux (que ce soit industrielles ou naturelles) [40–42]. Ces capteurs potentiométriques ou électrodes ioniques spécifiques ont été développés car ils ont des seuils de détection très bas, une sélectivité et une durée de vie très élevées ainsi qu'une réponse très rapide comparée aux capteurs commerciaux [40, 43, 44]. Ce type de capteurs a par exemple été réalisé par Kassem pour doser le cadmium en solution [45].

I.3. Synthèse des verres

Lors de ce travail, nous avons choisis de travailler sur le système ternaire $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$. En effet, As_2S_3 joue le rôle de formateur de réseaux car celui-ci est très connu pour donner très facilement du verre. Ag_2S est choisi pour apporter de la conductivité ionique au système (condition nécessaire au bon fonctionnement des capteurs développés au chapitre IV) et enfin HgI_2 est introduit pour intégrer des ions Hg^{2+} dans le système et ainsi permettre de rendre les éventuels capteurs développés spécifiques au dosage du mercure.

Les propriétés des verres de chalcogénures dépendent en partie de leur pureté. Une part importante du travail de synthèse consiste donc à purifier les éléments utilisés bien qu'ils soient vendus avec une très grande pureté.

I.3.a. Purification préliminaire du soufre

Le soufre est introduit dans le montage en silice comprenant un filtre et un tube (Figure I-4). Le montage est mis sous vide primaire ($\approx 3,5$ mbar). La partie filtre contenant le soufre (Acros Organics 99,999%) est portée à 130°C jusqu'à légère ébullition pendant 24h. Cette étape permet l'élimination des composés volatiles tels que l'eau et l'anhydride sulfureux. Le montage est ensuite scellé et les impuretés moins volatiles (carbone et traces de métaux) sont éliminées par distillation à 430°C . Le soufre ainsi purifié servira à la préparation des composés de départ Ag_2S et As_2S_3 .



Figure I-4 : Photographies (après utilisation) du montage en silice utilisé pour purifier le soufre

I.3.b. Synthèse des composés de départ

- As_2S_3

La synthèse du trisulfure de diarsenic (As_2S_3) se fait à partir d'arsenic (Cerac 99,9999%) et du soufre préalablement purifié. Le montage est constitué d'une partie en pyrex pour la purification de l'arsenic ainsi que d'un filtre et d'un tube en silice pour la distillation des éléments et la synthèse du verre (Figure I-5).

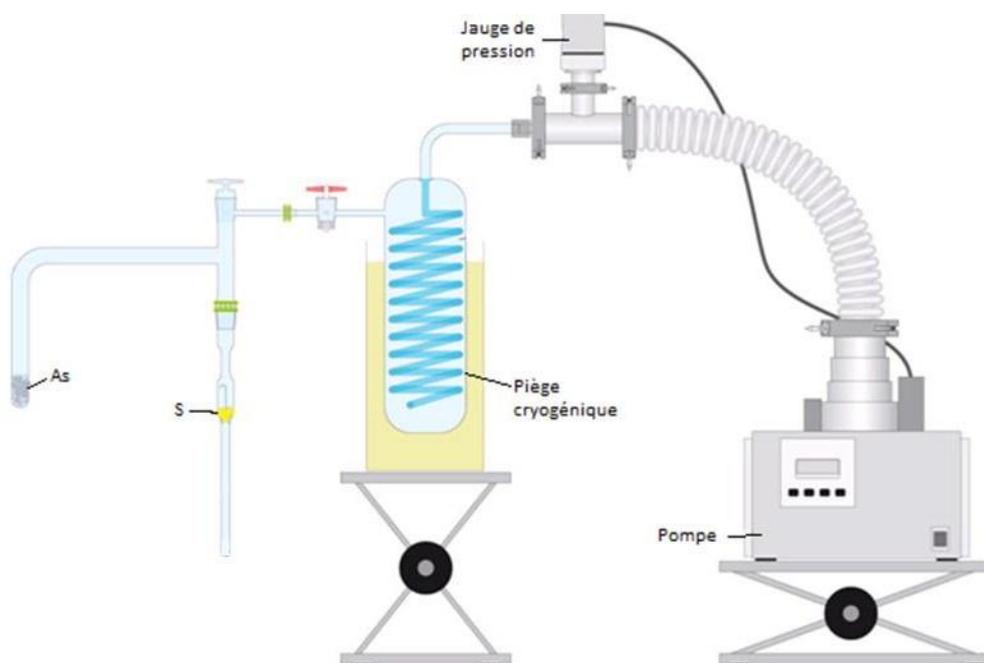


Figure I-5 : Montage expérimental utilisé pour la synthèse du verre As_2S_3

L'arsenic est introduit dans le montage en pyrex alors que le soufre est introduit dans le filtre en silice. L'ensemble du montage est mis sous vide secondaire ($\approx 10^{-6}$ mbar). L'arsenic est porté à $320^\circ C$ pour évaporer la couche d'oxydes en surface. Initialement noir, l'arsenic oxydé devient alors gris argenté après cette opération. Il est ensuite transféré dans la partie filtre avec le soufre. Une dernière distillation est réalisée à $800^\circ C$ après scellée. Le mélange est homogénéisé pendant 24h à $800^\circ C$ dans un four basculant puis une trempe à l'air est réalisée à partir de $650^\circ C$ ce qui permet l'obtention du verre.

- Ag_2S

Le montage en silice se compose de deux parties (Figure I-6). L'argent (Neyco 99,999%) est introduit dans le montage coudé puis cette partie du montage est soudée à l'autre partie qui est constituée d'un filtre.

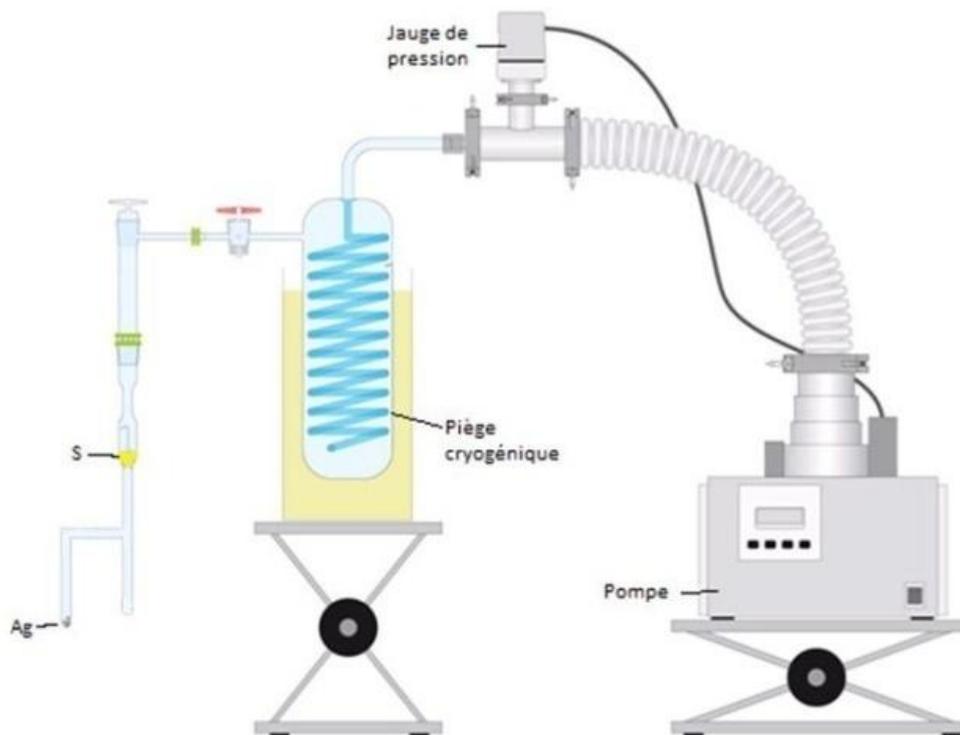


Figure I-6 : Montage expérimental utilisé pour la synthèse de Ag_2S

Le soufre préalablement purifié est introduit dans la partie filtre du montage. L'ensemble du montage est mis sous vide secondaire puis l'argent est chauffé à $640^{\circ}C$ pour éliminer la couche d'oxydes présente en surface. Après scellages, le soufre est de nouveau distillé et vient condenser sur l'argent purifié ayant été préalablement transféré dans le tube final de synthèse. La synthèse est réalisée à $950^{\circ}C$ dans un four basculant et une trempe à l'eau est réalisée pour obtenir Ag_2S .

I.3.c. Synthèse du verre

Ag₂S, As₂S₃ et HgI₂ (Sigma-Aldrich 99,999%) sont introduits dans un tube en silice. Après scellage, le mélange est homogénéisé à 800°C pendant 24h puis une trempe à l'air est réalisée depuis 650°C comme dans le cas de la synthèse de As₂S₃.

I.3.d. Détermination du domaine vitreux

La présence de cristaux dans les échantillons a été testée par DRX. Deux diffractomètres avec tube de cobalt furent employés dans cette étude, un D5000 avec un détecteur à scintillation et un D8 Advance Da Vinci avec un détecteur Linxeye. Les diffractogrammes ont été réalisés de 4 à 84° avec un pas de 0,02° et un temps de comptage de 1 seconde. Quelques diffractogrammes d'échantillons appartenant à une série étudiée postérieurement sont présentés à la Figure I-7. Ceux présentant des pics de Bragg sont considérés comme cristallisés alors que les autres sont amorphes. Les pics ont été indexés à l'aide de la base de données JCPDS.

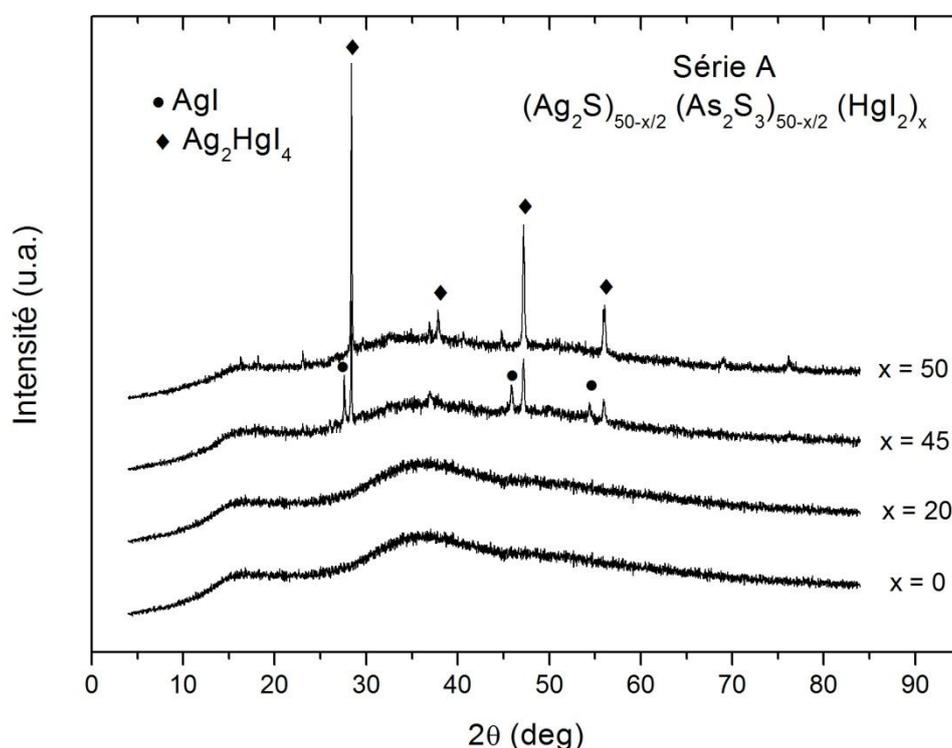


Figure I-7 : Diffractogrammes typiques obtenus à l'ajout de HgI₂ sur une matrice de type Ag₂S-As₂S₃ et indexation par les fiches JCPDS correspondantes

Le domaine vitreux déterminé dans les conditions de synthèse présentées préalablement est présenté à la Figure I-8. Celui-ci s'étend de 0 à 60% de As₂S₃ sur la ligne du binaire Ag₂S - As₂S₃ et il est possible d'insérer environ 45% de Hgl₂ au maximum. Ces résultats sont très proches de ceux obtenus par Zhenhua et Coll. [46].

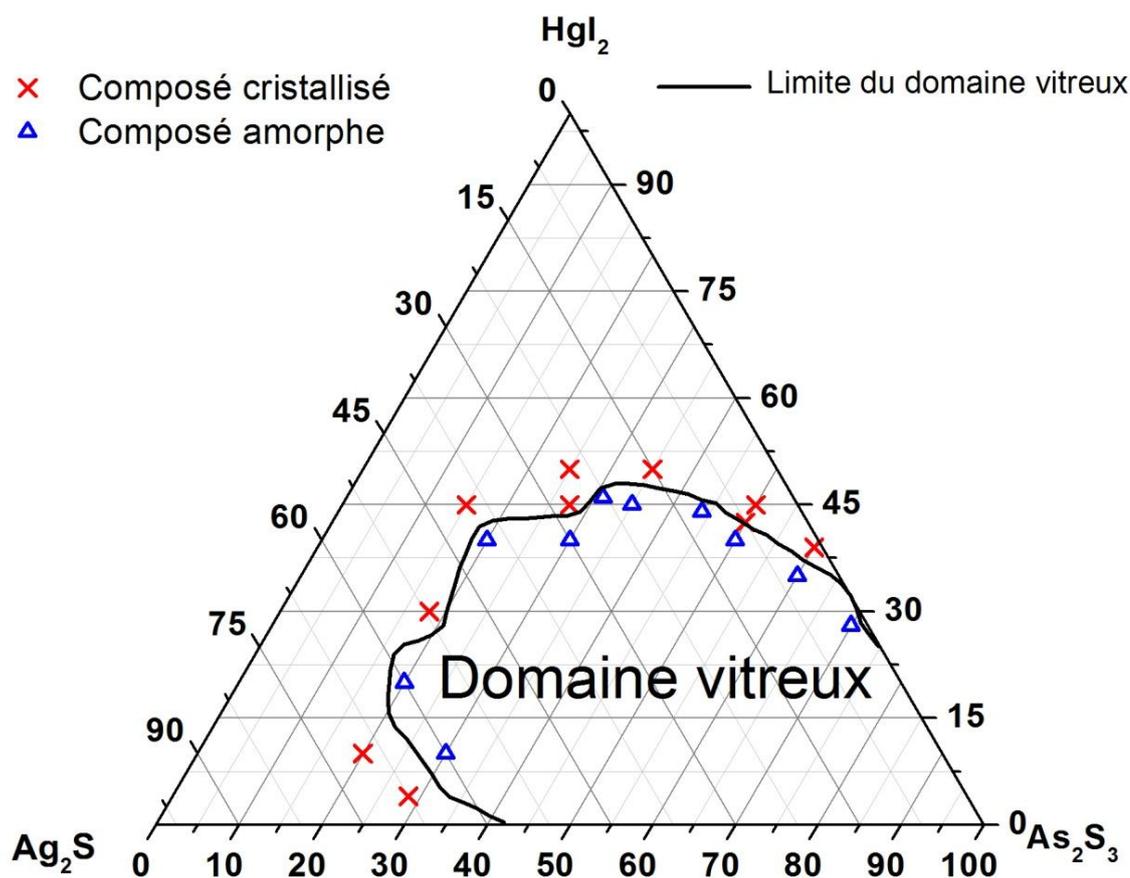


Figure I-8 : Représentation du domaine vitreux dans le système pseudo-ternaire Ag₂S-As₂S₃-Hgl₂ déterminé expérimentalement

Afin de mieux comprendre l'influence de chaque composé sur les propriétés verres du système étudié, les études ont été effectuées sur la base des quatre séries suivantes, matérialisées à la Figure I-9 :

1. Série A : (Hgl₂)_x (Ag₂S)_{50-x/2} (As₂S₃)_{50-x/2} correspondant à une addition de Hgl₂ dans la matrice (Ag₂S)₅₀(As₂S₃)₅₀.

2. Série B : (Hgl₂)₂₀ (Ag₂S)_{80-y} (As₂S₃)_y correspondant à une substitution de Ag₂S par As₂S₃ avec un taux constant de Hgl₂ égal à 20%.
3. Série C : (Hgl₂)_{50-z} (Ag₂S)_z (As₂S₃)₅₀ correspondant à une substitution de Hgl₂ par Ag₂S avec un taux constant de As₂S₃ égal à 50%.
4. Série D : (Hgl₂)_w (Ag₂S)₄₀ (As₂S₃)_{60-w} correspondant à une substitution de As₂S₃ par Hgl₂.

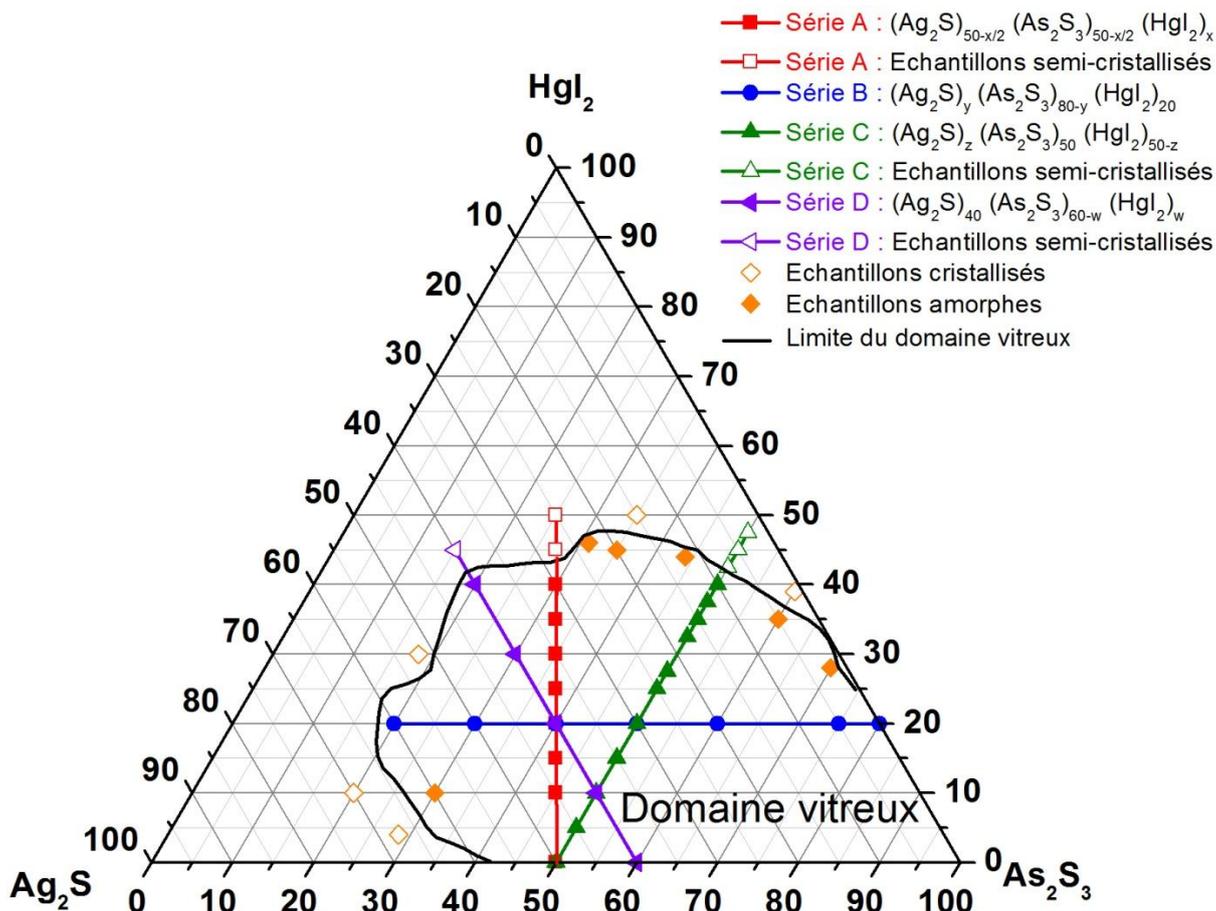


Figure I-9 : Diagramme ternaire du système Ag₂S-As₂S₃-Hgl₂ sur lequel sont repérées les 4 séries étudiées. Les symboles vides et pleins correspondent respectivement aux composés semi-cristallisés et aux composés amorphes.

I.4. Propriétés macroscopiques

Les propriétés macroscopiques étudiées sont les propriétés thermiques, la densité et le volume atomique moyen. L'étude de ces propriétés macroscopiques permet d'observer

d'éventuels changements de structure à l'échelle macroscopique ou encore de caractériser la stabilité thermique des verres qui sont des propriétés essentielles à connaître avant leur éventuelle utilisation dans d'autres dispositifs.

I.4.a. Propriétés thermiques

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) permet de mesurer les températures caractéristiques et les flux de chaleur associés aux différents phénomènes thermiques qui peuvent se produire lors du chauffage ou du refroidissement de matériaux. Trois températures caractéristiques peuvent être déterminées à l'aide de cette technique : les températures de transition vitreuse (T_g), les températures de cristallisation (T_c) et les températures de fusion (T_f).

La température de transition vitreuse a été identifiée comme étant la température correspondant à l'intersection des deux portions linéaires [47] jouxtant le coude de la transition d'un thermogramme DSC. La transition vitreuse est un phénomène endothermique d'une importance capitale pour le verre. Avant cette température, la viscosité du verre est infinie (état solide) et à T_g la viscosité est par définition égale à 10^{13} poises. Au-delà de cette température, la viscosité diminue continûment et progressivement. La mobilité des atomes induite par cette diminution de viscosité est telle qu'ils ont la possibilité de s'organiser. C'est ce qu'on appelle la cristallisation qui est caractérisée en analyse thermique par un pic exothermique.

Les propriétés thermiques des verres sont étudiées à l'aide d'une DSC TA instruments Q200. Les échantillons d'une masse comprise entre 3 et 15 mg sont hermétiquement scellés dans des capsules en aluminium et sont chauffés avec une pente de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 10 à 400°C sous un flux d'azote. Une courbe DSC typique de chacune des quatre séries étudiées, obtenue dans ces conditions, est présentée à la Figure I-10. On distingue d'une part les trois températures caractéristiques sur chacune de ces courbes. D'autre part, les pics de cristallisation étant assez larges, il a été choisi de prendre la température de début de cristallisation déterminée par une méthode des tangentes

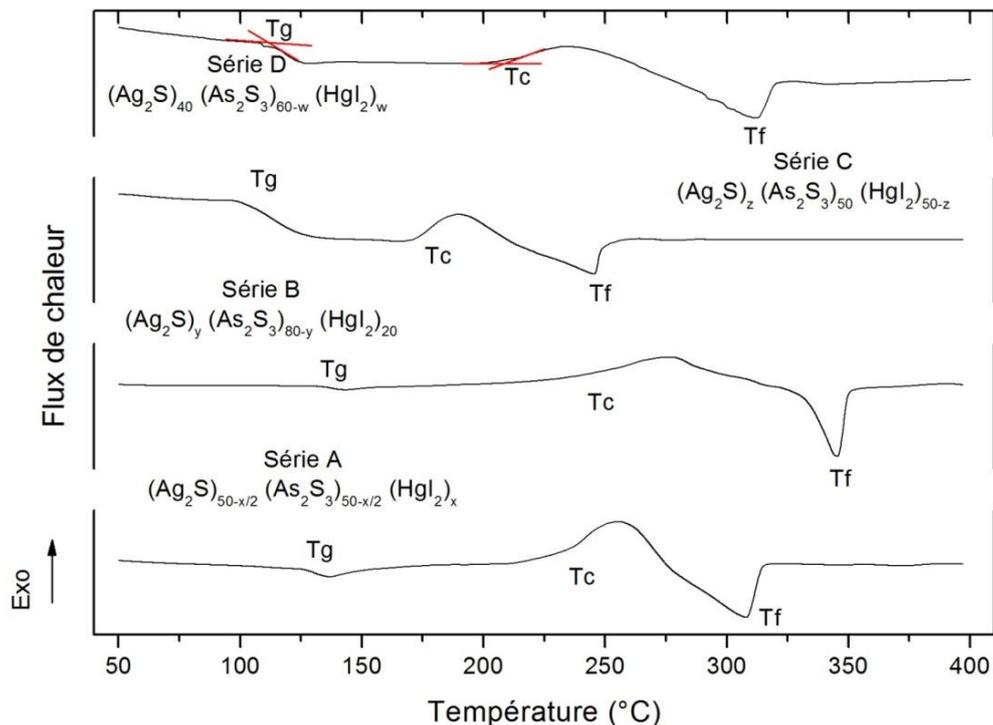


Figure I-10: Courbes DSC typiques pour des échantillons appartenant aux séries A, B et C permettant de déterminer les températures de transitions vitreuses (T_g), les températures de cristallisation (T_c) et les températures de fusions (T_f)

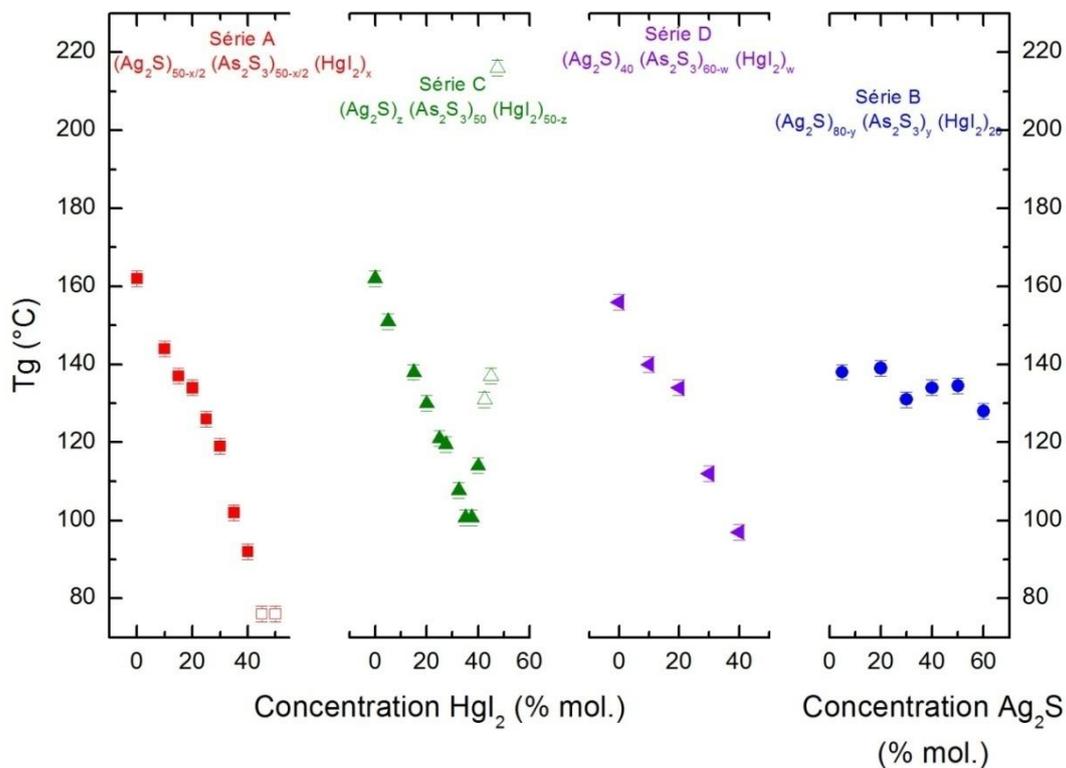


Figure I-11: Evolution des températures de transitions vitreuses des verres des séries A, C et D en fonction de la teneur en Hgl₂ et de la série B en fonction de la teneur en Ag₂S

La Figure I-11 représente l'évolution des T_g pour chacune des séries étudiées. De façon générale, l'ajout de Hgl₂ dans le verre provoque une diminution de T_g comme cela est observé dans les séries A, C et D. La matrice vitreuse possède une température de transition vitreuse égale à 162°C. A l'ajout de Hgl₂ dans cette matrice, T_g diminue pour les séries A et C respectivement jusque 76°C ($x = 50$) et 100°C ($z = 40$). Pour la série D la descente s'effectue de 156°C pour le pseudo-binaire (Ag₂S)₄₀ – (As₂S₃)₆₀ jusque 98°C après substitution de As₂S₃ par Hgl₂ ($x = 40$). Une dépolymérisation du réseau vitreux liée à l'ajout de Hgl₂ peut expliquer cette évolution [46]. En effet l'insertion de gros éléments diminue la taille des grains et diminue ainsi la température de transition vitreuse. Ce type d'évolution a déjà été observé par Zhao et coll. à l'ajout de Hgl₂ sur un verre de type As₂Te₃ avec une diminution de T_g de 116°C (10% Hgl₂) à 68°C (80% Hgl₂) [48]. En ce qui concerne la série B, où le pourcentage de Hgl₂ est constant, on remarque une stagnation de T_g autour de 135°C. Ce comportement est analogue à celui observé dans la littérature sur le pseudo-binaire Ag₂S-As₂S₃ [49], excepté le fait que dans le pseudo-binaire T_g oscille autour de 155°C. Cette observation est cohérente avec le fait que l'ajout de Hgl₂ diminue la température de transition vitreuse.

I.4.b. Densité

La densité est une propriété macroscopique du verre que nous avons mesurée par une méthode hydrostatique en utilisant le toluène comme fluide d'immersion et le germanium comme standard. Le changement de densité est lié à la masse atomique des éléments présents dans la composition. Et de façon générale plus les masses atomiques des éléments ajoutés à la composition sont élevées et plus la densité est importante. Cependant, un changement de pente dans l'évolution de la densité en fonction de la composition peut être un indice concernant d'éventuels changements structuraux dans le verre.

L'ajout de Hgl₂ dans la matrice Ag₂S-As₂S₃ s'accompagne d'une augmentation de la densité dans la série A pouvant s'expliquer par la différence de masse volumique entre la matrice [(As₂S₃)₅₀(Ag₂S)₅₀] et Hgl₂ (respectivement 4,64 et 6,36 g.cm⁻³). La substitution de As₂S₃ par Hgl₂ s'accompagne également d'une augmentation de la densité dans la série D. Cette évolution est attendue car la masse volumique de As₂S₃ à l'état vitreux est égale à 3,19 g.cm³ ce qui est environ deux fois plus faible que celle de Hgl₂ [50].

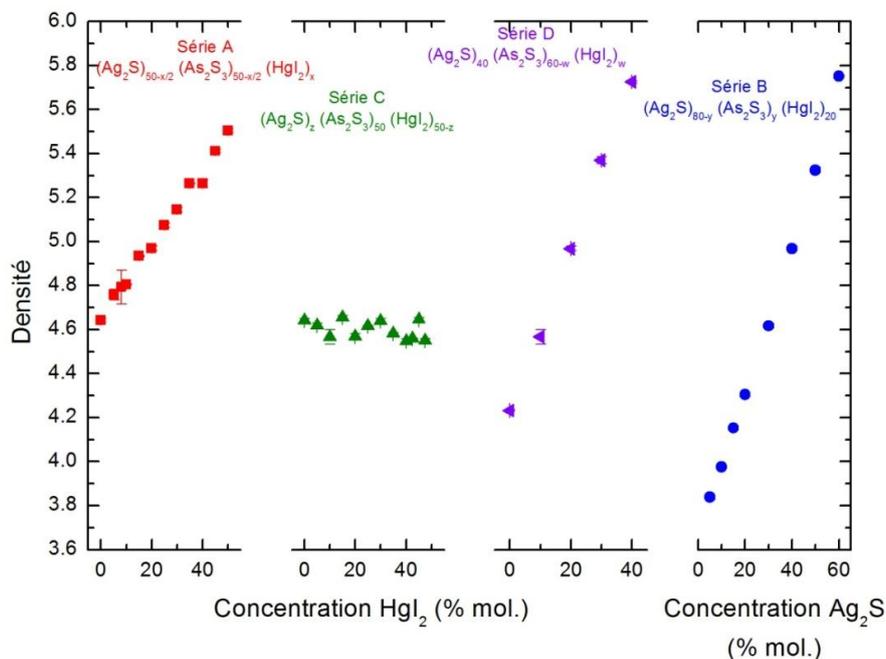


Figure I-12: Evolution de la densité en fonction de la composition pour les séries A, C, D et B

La substitution de As₂S₃ par Ag₂S dans la série B s'accompagne d'une augmentation linéaire de la densité. Le fait que Ag₂S (cristallisé) et As₂S₃ (vitreux) présentent respectivement des masses volumiques de 7,23 et 3,19 g.cm⁻³ permet de justifier cette évolution.

La densité de la série C stagne vers 4,6 lorsqu'on substitue HgI₂ (6,36 g.cm⁻³) par Ag₂S (7,23 g.cm⁻³). Autrement dit, cette différence de masse volumique entre les deux composés ne semble pas être suffisamment importante pour générer une variation de densité pour cette série.

Quelle que soit la série, on observe une évolution monotone de la densité en fonction de la composition laissant supposer qu'aucun changement structural au niveau macroscopique n'est donc observé.

I.4.c. Volume atomique moyen

Le volume atomique moyen représente le volume que peut prendre une mole d'atomes de composition identique à celle du verre. Pour calculer ce paramètre, nous appliquons une équation du type :

$$V_{at.moy.} = \frac{\sum_i c_i M_i}{\rho_{verre}} \quad (I.1)$$

avec ρ_{verre} la masse volumique du verre déterminée expérimentalement, c_i la concentration en atome i dans le verre et M_i la masse molaire de l'élément i. L'unité du volume atomique moyen est donc le cm³.mol⁻¹.

Les volumes atomiques moyens de chaque série sont présentés à la Figure I-13.

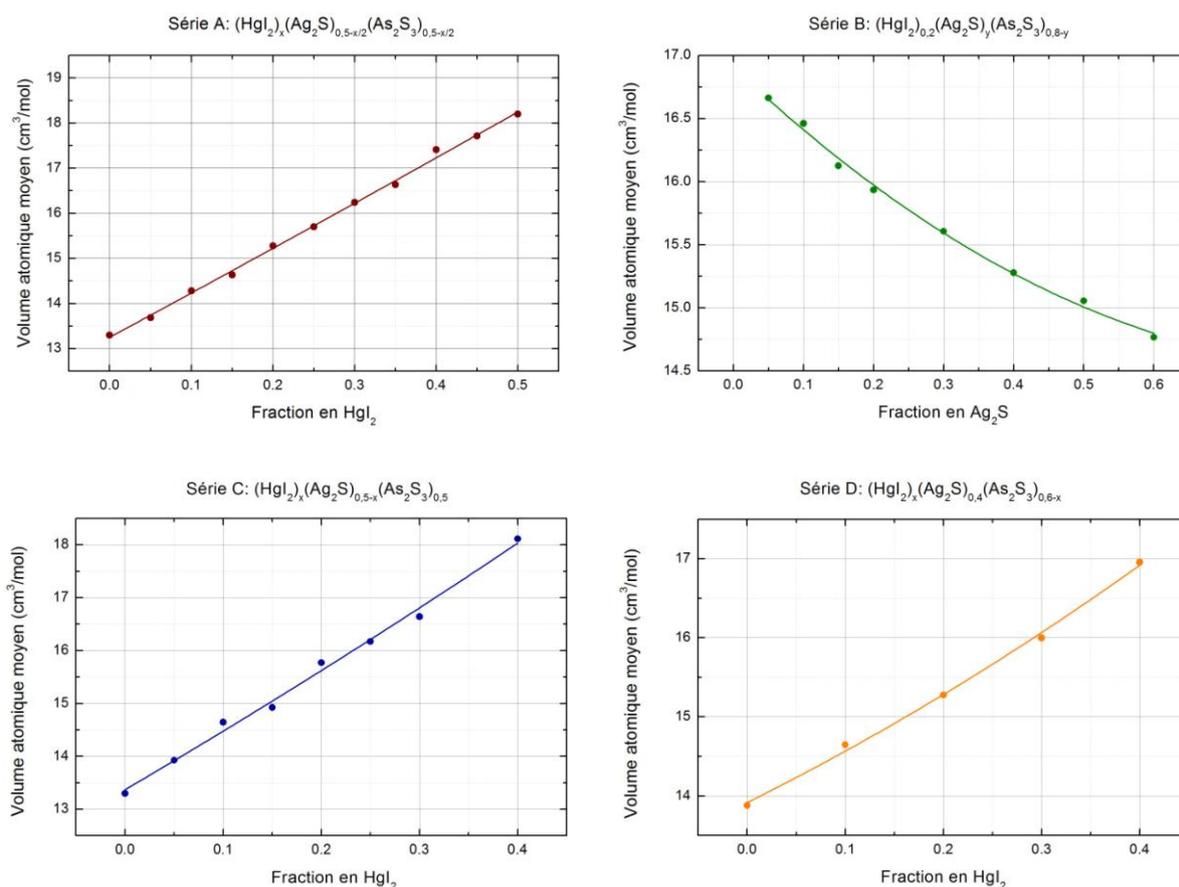


Figure I-13 : Evolution des volumes atomiques moyens des séries A, B, C et D en fonction de la fraction en Hgl₂ pour les séries A, C et D et en fonction de la fraction en Ag₂S pour la série B

Une évolution monotone de ce paramètre en fonction de la composition est observée pour les 4 séries étudiées. Comme pour l'étude de la densité, une évolution quasi-linéaire de volume atomique moyen en fonction de la composition signifie qu'aucun changement drastique de la structure du verre n'est observée dans le cas étudié [51]. On constate également que le volume atomique moyen augmente avec la concentration en HgI_2 et diminue avec celle en Ag_2S .

I.5. Conclusions

L'étude du système ternaire $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ dans le but d'une éventuelle application en tant que capteur chimique nous a permis de constater que le domaine vitreux obtenu par notre méthode de synthèse est légèrement plus étendu que celui déterminé par Zhenhua et Coll. [46]. Nos travaux ont notamment montré qu'il était possible d'introduire jusqu'à 45% molaire d'iodure de mercure dans la matrice vitreuse $\text{Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$. Il a été choisi d'étudier ce domaine vitreux à l'aide de quatre séries pour comprendre les effets de chaque composé sur les différentes propriétés étudiées.

Les températures caractéristiques des verres du système ternaire ont été extraites par analyse DSC. L'évolution des températures de transition vitreuses en fonction de la composition des verres montre que l'ajout de HgI_2 s'accompagne systématiquement d'une diminution de ces températures qui peut s'expliquer par un phénomène de dépolymérisation du réseau vitreux. Les études de la densité et du volume atomique moyen en fonction de la composition montrent que quelle que soit la série étudiée ceux-ci évolue de façon monotone en étant essentiellement régi par les différences existant entre les masses volumiques ou masses molaires des différents composés présents dans la composition des verres.

I.6. Bibliographie

- [1] J. L. Souquet, A. Kone, et M. Levy, « Theory and applications of amorphous solid for electrochemical cells », *Solid State Microbatteries*, vol.217, p. 301, 1990.
- [2] M. Massot, « Les verres conducteurs ioniques - Propriétés et applications », *Mécanique Matériaux Electr.*, vol. 437, p. 15, 1991.
- [3] C. Meneghini et A. Villeneuve, « As₂S₃ photosensitivity by two-photon absorption: Holographic gratings and self-written channel waveguides », *J. Opt. Soc. Am. B Opt. Phys.*, vol. 15, n° 12, p. 2946-2950, 1998.
- [4] M. R. Riley, P. Lucas, D. Le Coq, C. Juncker, D. E. Boesewetter, J. L. Collier, D. M. DeRosa, M. E. Katterman, C. Boussard-Plédel, et B. Bureau, « Lung cell fiber evanescent wave spectroscopic biosensing of inhalation health hazards », *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 95, n° 4, p. 599-612, 2006.
- [5] A. V. Kolobov et J. Tominaga, « Chalcogenide glasses as prospective materials for optical memories and optical data storage », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 14, n° 10-12, p. 677-680, 2003.
- [6] D. Pathinettam Padiyan, A. Marikani, et K. . Murali, « Structural, optical and photoelectrical properties of vacuum evaporated Cd_{0.3}Sn_{0.7}Se thin films », *J. Alloys Compd.*, vol. 365, n° 1-2, p. 8-14, févr. 2004.
- [7] B. Bureau, X. H. Zhang, F. Smektala, J.-L. Adam, J. Troles, H. Ma, C. Boussard-Plédel, J. Lucas, P. Lucas, D. Le Coq, M. R. Riley, et J. H. Simmons, « Recent advances in chalcogenide glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 345-346, p. 276-283, oct. 2004.
- [8] X. H. Zhang, Y. Guimond, et Y. Bellec, « Production of complex chalcogenide glass optics by molding for thermal imaging », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 326-327, p. 519-523, oct. 2003.
- [9] R. K. Watts, M. de Wit, et W. C. Holton, « Nonoxide Chalcogenide Glass Films for Integrated Optics », *Appl. Opt.*, vol. 13, n° 10, p. 2329-2332, oct. 1974.
- [10] V. Nazabal, M. Cathelinaud, W. Shen, P. Nemeč, F. Charpentier, H. Lhermite, M.-L. Anne, J. Capoulade, F. Grasset, A. Moreac, S. Inoue, M. Frumar, J.-L. Adam, M. Lequime, et C. Amra, « Chalcogenide coatings of Ge₁₅Sb₂₀S₆₅ and Te₂₀As₃₀Se₅₀ », *Appl. Opt.*, vol. 47, n° 13, p. C114-C123, mai 2008.
- [11] K. Michel, B. Bureau, C. Boussard-Plédel, T. Jouan, J. L. Adam, K. Staubmann, et T. Baumann, « Monitoring of pollutant in waste water by infrared spectroscopy using chalcogenide glass optical fibers », *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 101, n° 1-2, p. 252-259, juin 2004.
- [12] D. Le Coq, K. Michel, J. Keirsse, C. Boussard-Plédel, G. Fonteneau, B. Bureau, J.-M. Le Quéré, O. Sire, et J. Lucas, « Infrared glass fibers for in-situ sensing, chemical and biochemical reactions », *Comptes Rendus Chim.*, vol. 5, n° 12, p. 907-913, déc. 2002.

- [13] J. Keirsse, C. Boussard-Plédel, O. Loréal, O. Sire, B. Bureau, P. Leroyer, B. Turlin, et J. Lucas, « IR optical fiber sensor for biomedical applications », *Vib. Spectrosc.*, vol. 32, n° 1, p. 23-32, août 2003.
- [14] V. Nazabal, P. Němec, J. Jedelský, C. Duverger, J. Le Person, J. L. Adam, et M. Frumar, « Dysprosium doped amorphous chalcogenide films prepared by pulsed laser deposition », *Opt. Mater.*, vol. 29, n° 2-3, p. 273-278, nov. 2006.
- [15] Q. Liu, X. Zhao, K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao, et F. Gan, « Second-harmonic generation in Ge-As-S glasses by electron beam irradiation and analysis of the poling mechanism », *Opt. Commun.*, vol. 198, n° 1-3, p. 187-192, oct. 2001.
- [16] Z. Yang, G. Tang, L. Luo, et W. Chen, « Glass formation and properties of GeSe₂-Ga₂Se₃-MX (MX is alkali halide) chalcogenide glasses », *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, n° 12, p. 3596-3600, déc. 2008.
- [17] L. Calvez, H.-L. Ma, J. Lucas, et X.-H. Zhang, « Selenium-based glasses and glass ceramics transmitting light from the visible to the far-IR », *Adv. Mater.*, vol. 19, n° 1, p. 129-132, 2007.
- [18] P. Masselin, D. L. Coq, L. Calvez, E. Petracovschi, E. Lépine, E. Bychkov, et X. Zhang, « CsCl effect on the optical properties of the 80GeS₂-20Ga₂S₃ base glass », *Appl. Phys.*, vol. 106, n° 3, p. 697-702, mars 2012.
- [19] X. H. Zhang, L. Calvez, V. Seznec, H. L. Ma, S. Danto, P. Houizot, C. Boussard-Plédel, et J. Lucas, « Infrared transmitting glasses and glass-ceramics », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 352, n° 23-25, p. 2411-2415, juill. 2006.
- [20] P. Lucas, M. A. Solis, D. L. Coq, C. Juncker, M. R. Riley, J. Collier, D. E. Boesewetter, C. Boussard-Plédel, et B. Bureau, « Infrared biosensors using hydrophobic chalcogenide fibers sensitized with live cells », *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 119, n° 2, p. 355-362, déc. 2006.
- [21] A. Ganjoo, H. Jain, J. V. Ryan, R. Song, R. Chanda, J. Irudayaraj, Y. Ding, et C. G. Pantano, « Fabrication of chalcogenide glass waveguide for IR evanescent wave sensors », vol. 5593, p. 637-642, déc. 2004.
- [22] S. C. Agarwal, M. A. Paesler, D. A. Baker, P. C. Taylor, G. Lucovsky, et A. Edwards, « Bond constraint theory and the quest for the glass computer », *Pramana - J. Phys.*, vol. 70, n° 2, p. 245-254, Fev 2008.
- [23] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, et M. Takao, « Rapid-phase transitions of GeTe-Sb₂Te₃ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory », *J. Appl. Phys.*, vol. 69, n° 5, p. 2849-2856, 1991.
- [24] T. Nonaka, G. Ohbayashi, Y. Toriumi, Y. Mori, et H. Hashimoto, « Crystal structure of GeTe and Ge₂Sb₂Te₅ meta-stable phase », *Thin Solid Films*, vol. 370, n° 1-2, p. 258-261, juill. 2000.
- [25] S. Liu, J. Wei, et F. Gan, « Optical nonlinear absorption characteristics of crystalline Ge₂Sb₂Te₅ thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 110, n° 3, p. 033503-033503-7, août 2011.

- [26] S. Fayek, L. Wahab, S. El-Sayed, et A. Ashour, « Effect of copper addition on electrical and optical properties of As₁₀Se₉₀ thin films according to chemical bond », *Vacuum*, vol. 49, n° 1, p. 59-62, janv. 1998.
- [27] L. . Wahab, « Transport properties of S_{0.8}Se₁₆M_{0.2} (M = Al, Ag or Cu) system », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 80, n° 2, p. 401-404, mai 2003.
- [28] J. B. Vaney, A. Piarristeguy, A. Pradel, E. Alleno, B. Lenoir, C. Candolfi, A. Dauscher, A. P. Gonçalves, E. B. Lopes, G. Delaizir, J. Monnier, M. Ribes, et C. Godart, « Thermal stability and thermoelectric properties of CuxAs_{40-x}Te_{60-y}Se_y semiconducting glasses », *J. Solid State Chem.*, vol. 203, p. 212-217, juill. 2013.
- [29] A. P. Gonçalves, E. B. Lopes, G. Delaizir, J. B. Vaney, B. Lenoir, A. Piarristeguy, A. Pradel, J. Monnier, P. Ochin, et C. Godart, « Semiconducting glasses: A new class of thermoelectric materials? », *J. Solid State Chem.*, vol. 193, p. 26-30, sept. 2012.
- [30] P. Lucas, C. Conseil, Z. Yang, Q. Hao, S. Cui, C. Boussard-Pledel, B. Bureau, F. Gascoin, C. Caillaud, O. Gulbiten, T. Guizouarn, P. Baruah, Q. Li, et J. Lucas, « Thermoelectric bulk glasses based on the Cu-As-Te-Se system », *J. Mater. Chem.*, vol. 1, n° 31, p. 8917-8925, juill. 2013.
- [31] M. Iovu, A. Andriesh, S. Shutov, M. Bulgaru, M. Popescu, F. Sava, et A. Lorinczi, « Electrical and photoelectrical properties of glassy As₂Se₃ doped with Mn, Dy and Sm », in *Semiconductor Conference, 1996., International*, 1996, vol. 1, p. 313-316 vol.1.
- [32] V. A. Bordovskii, G. A. Bordovskii, et R. A. Castro, « Investigation of Photoelectric and Relaxation Characteristics of Photosensitive Layers Based on Chalcogenide Glasses », *Glass Phys. Chem.*, vol. 26, n° 6, p. 566-568, nov. 2000.
- [33] N. Mehta, D. Sharma, et A. Kumar, « Effect of Ag additive on the photoelectric and dielectric properties of Se-Te alloys », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 391, n° 1, p. 108-112, mars 2007.
- [34] P. Boolchand et W. J. Bresser, « Mobile silver ions and glass formation in solid electrolytes », *Nature*, vol. 410, n° 6832, p. 1070-1073, avr. 2001.
- [35] J. R. Akridge et H. Vourlis, « Performance of Li/TiS₂ solid state batteries using phosphorous chalcogenide network former glasses as solid electrolyte », *Solid State Ionics*, vol. 28-30, Part 1, p. 841-846, sept. 1988.
- [36] A. Pradel et M. Ribes, « Lithium chalcogenide conductive glasses », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 23, n° 1-2, p. 121-142, août 1989.
- [37] J.-L. Souquet et M. Duclot, « Batteries: Glassy Electrolytes », in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, Editors-in-Chief: K. H. Jürgen Buschow, Robert W. Cahn, Merton C. Flemings, Bernard Ilshner (print), Edward J. Kramer, Subhash Mahajan, et Patrick Veyssi re (updates),  d. Oxford: Elsevier, 2001, p. 457-462.
- [38] A. Hayashi, K. Noi, A. Sakuda, et M. Tatsumisago, « Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries », *Nat. Commun.*, vol. 3, p. 856, mai 2012.

- [39] W. Yao et S. W. Martin, « Ionic conductivity of glasses in the MI + M₂S + (0.1Ga₂S₃ + 0.9GeS₂) system (M = Li, Na, K and Cs) », *Solid State Ionics*, vol. 178, n° 33-34, p. 1777-1784, janv. 2008.
- [40] Y. G. Vlasov et E. A. Bychkov, « ION-SELECTIVE CHALCOGENIDE GLASS ELECTRODES. », *Ion-Sel. Electrode Rev.*, vol. 9, n° 1, p. 5-93, 1987.
- [41] V. S. Vassilev et S. V. Boycheva, « Chemical sensors with chalcogenide glassy membranes », *Talanta*, vol. 67, n° 1, p. 20-27, juill. 2005.
- [42] M. Milochova et E. Bychkov, « Lead detection in industrial atmospheric particles », *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 79, n° SUPPL. A, p. 173-176, 2010.
- [43] E. Bychkov, Y. Tveryanovich, et Y. Vlasov, *Chapter 3 Ion conductivity and sensors*, vol. 80. 2004.
- [44] R. Tomova, R. Stoycheva-Topalova, et A. Buroff, « Ion-selective membranes based on chalcogenide glasses », *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 7, n° 3, p. 1399-1406, 2005.
- [45] M. Kassem, « Nouveaux verres Chalcogénures CdX-AgI-As₂X₃ (X = Se ou Te) : Transport – Structure – Sensibilité ionique ». Thèse de l'Université du Littoral Côte d'Opale, 2010.
- [46] L. Zhenhua et C. Jijian, « Formation and vibration spectra of HgI₂Ag₂SAs₂S₃ and HgSAg₂SAs₂S₃ system glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 136, n° 3, p. 205-212, 1991.
- [47] C. T. Moynihan, A. J. Easteal, J. Wilder, et J. Tucker, « Dependence of the glass transition temperature on heating and cooling rate », *J. Phys. Chem.*, vol. 78, n° 26, p. 2673-2677, déc. 1974.
- [48] X. Zhao, H. Yin, et W. Chen, « Formation and crystallization of As₂Te₃-HgI₂ chalcogenide-halide glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 184, p. 128-132, mai 1995.
- [49] E. Bychkov, D. L. Price, et A. Lapp, « Universal trend of the Haven ratio in glasses: origin and structural evidences from neutron diffraction and small-angle neutron scattering », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 293-295, p. 211-219, nov. 2001.
- [50] I. Kaban, P. Jóvári, T. Wagner, M. Frumar, S. Stehlik, M. Bartos, W. Hoyer, B. Beuneu, et M. A. Webb, « Atomic structure of As(2)S(3)-Ag chalcogenide glasses », *J. Phys. Condens. Matter Inst. Phys. J.*, vol. 21, n° 39, p. 395801, sept. 2009.

Chapitre II :

Conduction ionique dans les
verres du système



Sommaire

II.1. Introduction.....	42
II.1.a. Conductivité électronique	42
II.1.b. Conductivité ionique	43
II.1.c. Cas des verres de chalcogénures.....	45
II.2. Principes de la conductivité	49
II.3. Spectroscopie d'impédance	50
II.3.a. Théorie.....	50
II.3.b. Mode opératoire	52
II.3.c. Résultats	53
II.4. Polarisation Wagner	58
II.5. Diffusion de traceur radioactif $^{108\text{m}}\text{Ag}$	59
II.5.a. Principe.....	59
II.5.b. Mode opératoire	61
II.5.c. Résultats	62
II.6. Conclusions.....	65
II.7. Bibliographie.....	66

II.1. Introduction

Une membrane ionique spécifique pour capteur peut être fabriquée à partir de verres de chalcogénures qui doivent alors posséder une bonne conductivité électrique afin de pouvoir mesurer une différence de potentiel. Cette conductivité selon qu'elle soit ionique ou/et électronique est générée par un mouvement d'ions ou/et par un mouvement d'électrons.

II.1.a. Conductivité électronique

La conductivité électronique s'explique par la théorie des bandes [1,2], dont une représentation est donnée à la Figure II.1. Ce modèle stipule qu'un électron dans un solide ne peut prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles que l'on nomme bandes. Deux bandes d'énergie jouent un rôle particulier, il s'agit de la bande de valence (dernière bande complètement remplie) et la bande de conduction (bande d'énergie suivante permise).

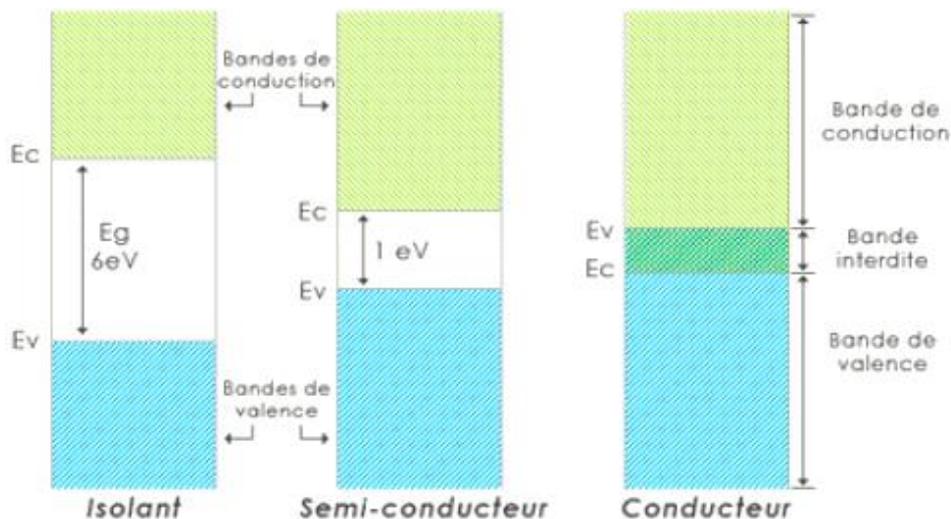


Figure II.1 : Représentation de la théorie des bandes. La bande de valence et la bande de conduction sont représentées en bleu et en vert respectivement. La taille de la bande interdite permet de différencier les matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs

La bande de valence est riche en électrons mais ne participe pas aux phénomènes de conduction. La bande de conduction, quant à elle, est soit vide (comme aux températures proches du zéro absolu dans un semi-conducteur) soit semi-remplie d'électrons (comme dans le cas des métaux). C'est cette bande qui permet aux électrons de circuler dans le solide.

Dans les conducteurs tels que les métaux, la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent. Les électrons peuvent donc passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circuler dans tout le solide.

Dans un semi-conducteur, comme dans un isolant, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, appelée couramment par son équivalent anglais plus court « band-gap ». L'unique différence entre un semi-conducteur et un isolant est la largeur de cette bande interdite, largeur qui donne à chacun ses propriétés respectives.

Dans un isolant cette valeur est si grande (aux alentours de 6 eV pour le diamant par exemple) que les électrons ne peuvent pas passer de la bande valence à la bande de conduction: les électrons ne circulent pas dans le solide.

Dans les semi-conducteurs cette valeur est plus petite (1,12 eV pour le silicium, 0,66 eV pour le germanium, 2,26 eV pour le phosphore de gallium). Si on apporte cette énergie (ou plus) aux électrons, par exemple en chauffant le matériau, ou en lui appliquant un champ électromagnétique, ou encore dans certains cas en l'illuminant, les électrons sont alors capables de passer de la bande de valence à la bande de conduction, et de circuler dans le matériau.

II.1.b. Conductivité ionique

Le transport des ions se différencie de celui des électrons par deux facteurs principaux :

- la taille des espèces transportées est incomparablement plus importante et les simples effets stériques peuvent, à eux seuls, expliquer que les mobilités ioniques sont inférieures, de plusieurs ordres de grandeurs, aux mobilités électroniques ;
- le transport d'ions résulte en un transport de matière.

Le mécanisme de transport peut se matérialiser par une série de sauts au-dessus de barrières de potentiel, qui permet aux ions de se mouvoir d'un site à un autre [3]. Ces barrières de potentiel sont créées par la structure locale du matériau et sont modifiées par le champ électrique extérieur appliqué. La Figure II.2 décrit cette situation.

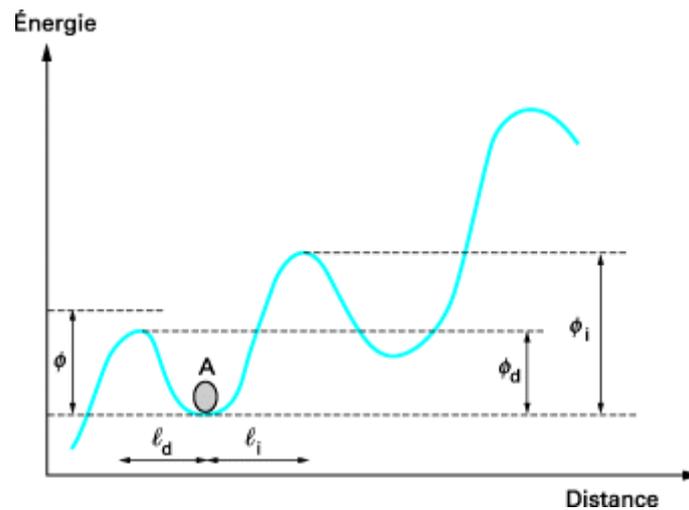


Figure II.2 : Ion A dans une série de puits de potentiels soumis à un champ électrique extérieur. Φ représente la profondeur du puits de potentiel en l'absence de champ électrique appliqué. Φ_d et Φ_i représentent la profondeur du puits de potentiel respectivement dans le sens direct et inverse [3]

La mobilité des ions dans un verre peut généralement être décrite à l'échelle atomique par l'un des deux phénomènes suivants : d'une part, certains modificateurs de réseau (comme par exemple Na_2O dans un verre à base de silice) peuvent couper les chaînes du réseau en y formant des charges négatives qui sont compensées par les cations du modificateur. La quantité d'ions mobiles (ici Na^+) est alors décrite par la constante de l'équilibre de dissociation, on parle de la « théorie de l'électrolyte faible ». D'autre part, on peut également avoir des composés de dopage, comme AgI dans le système $AgPO_3-AgI$. Dans ce cas, la quantité d'ions mobiles (ici Ag^+) est directement proportionnelle au taux de dopage (comportement de type électrolyte fort) [4].

Les barrières de potentiels dépendent des mécanismes mis en jeu. Les principaux mécanismes de transport des ions dans la matrice vitreuse sont au nombre de quatre et sont les suivants [5,6]:

- *Mécanisme lacunaire* : s'il y a une lacune dans un réseau, un ion voisin du même type que l'ion manquant peut migrer dans cette lacune.
- *Mécanisme interstitiel* : si un ion est assez petit (en général un cation), celui-ci peut occuper un site interstitiel et peut ensuite se déplacer vers d'autres sites interstitiels.
- *Mécanisme d'interstitialité* : combinaison des deux précédents mécanismes. C'est un mécanisme concerté où un ion quitte un site interstitiel et où un autre ion vient occuper la lacune ainsi créée.

- *Mécanisme de groupe* : Mécanisme de placement en force plutôt typique des gros atomes mettant en jeu plusieurs atomes.

II.1.c. Cas des verres de chalcogénures

Dans les verres purement chalcogénures, la conductivité est de type électronique [7-9] et a tendance à augmenter avec l'augmentation du numéro atomique de l'élément chalcogène présent dans le verre [10-12]. Comme l'a décrit Tanaka, quand on passe du soufre, au sélénium puis au tellure, la liaison devient de plus en plus métallique et la conductivité augmente de plus en plus [13].

L'étude du système binaire As-S a montré une conductivité très faible à température ambiante (298 K) de l'ordre de 10^{-18} à 10^{-13} S.cm^{-1} selon la composition. Les propriétés électriques de ces matériaux sont très proches de celles des matériaux diélectriques (matériaux isolants) [14-16]. Le maximum de conductivité pour ce système est observé pour la composition As_2S_3 à $7,0 \cdot 10^{-13}$ S.cm^{-1} laquelle présente également l'énergie d'activation la plus faible à 0,8 eV [17].

Les conductivités typiques de certains verres de chalcogénures sont présentées à la Figure II.3. On remarque tout d'abord que le système arsenic – soufre fait parti des compositions ayant les plus faibles conductivités intrinsèques. Viennent ensuite les verres à base de sélénium et enfin les verres à base de tellure. On a une conductivité qui progresse de $8,0 \cdot 10^{-9}$ pour As_2Se_3 à $2,5 \cdot 10^{-4}$ S.cm^{-1} pour As_2Te_3 à température ambiante avec des énergies d'activation de 0,7 et 0,3 eV respectivement [18,19].

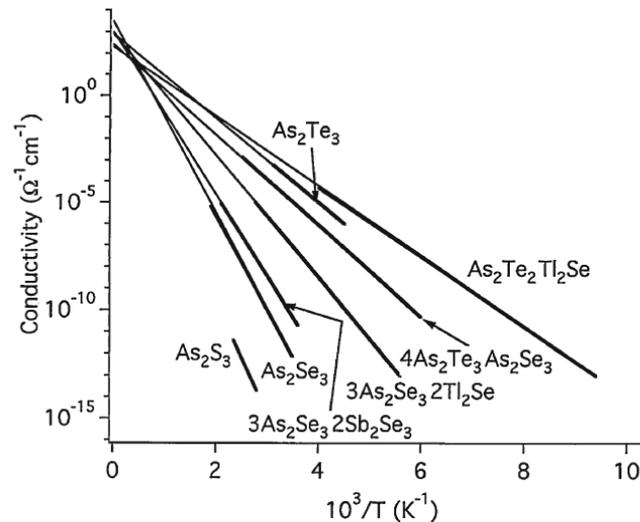


Figure II.3 : Evolution de la conductivité en fonction de la température pour des verres de chalcogénures typiques [10]

L'insertion d'autres éléments dans la composition du verre tels que le thallium ($Z=81$) par exemple permet d'augmenter la conductivité électronique du verre [20]. L'insertion d'éléments plus légers tels que le lithium ($Z = 3$) ou l'argent ($Z = 47$) permet aussi d'augmenter la conductivité [21,22] grâce à l'apport de ces cations mobiles correspondant alors au phénomène de transport ionique.

Depuis sa découverte au 19^{ème} siècle [23], le transport ionique dans les verres a été largement étudié afin de comprendre ses mécanismes et de trouver ses applications potentielles [24-34]. Les verres d'oxydes alcalins (connus pour être bons formateurs de réseaux) furent plus particulièrement étudiés pour comprendre le transport ionique dans les matériaux vitreux [35-37].

Le transport ionique dans les verres chalcogénures a été quant à lui observé pour la première fois dans les années soixante-dix [38,39]. Certains de ces verres, notamment ceux possédant des métaux dans leur composition, se comportent comme des superconducteurs ioniques qui se caractérisent par une conductivité très élevée (avec une conductivité électronique plus faible que la conductivité ionique de plusieurs ordres de grandeurs).

Les verres de chalcogénures contenant du lithium ou de l'argent ont été largement étudiés en raison de leur haute conductivité ionique [40-43]. Certains de ces verres contenant des ions argent présentent un changement important de conductivité dans une gamme limitée des concentrations, ceci correspond à une transition de percolation [44-48].

Différents régimes de transport ionique ont été observés par Bychkov dans le pseudo-binaire Ag₂S-As₂S₃ [49,50] comme en atteste la Figure II.4 (a). La Figure II.4 (b) permet de schématiser certains de ces différents régimes. En dessous d'une certaine concentration critique (x_c) en argent, le verre se conduit comme un isolant. Quand la concentration en argent est légèrement supérieure à la concentration critique, on observe une conductivité de type ionique. Et enfin, quand la concentration en argent est très supérieure à la concentration critique le verre est un superconducteur ionique.

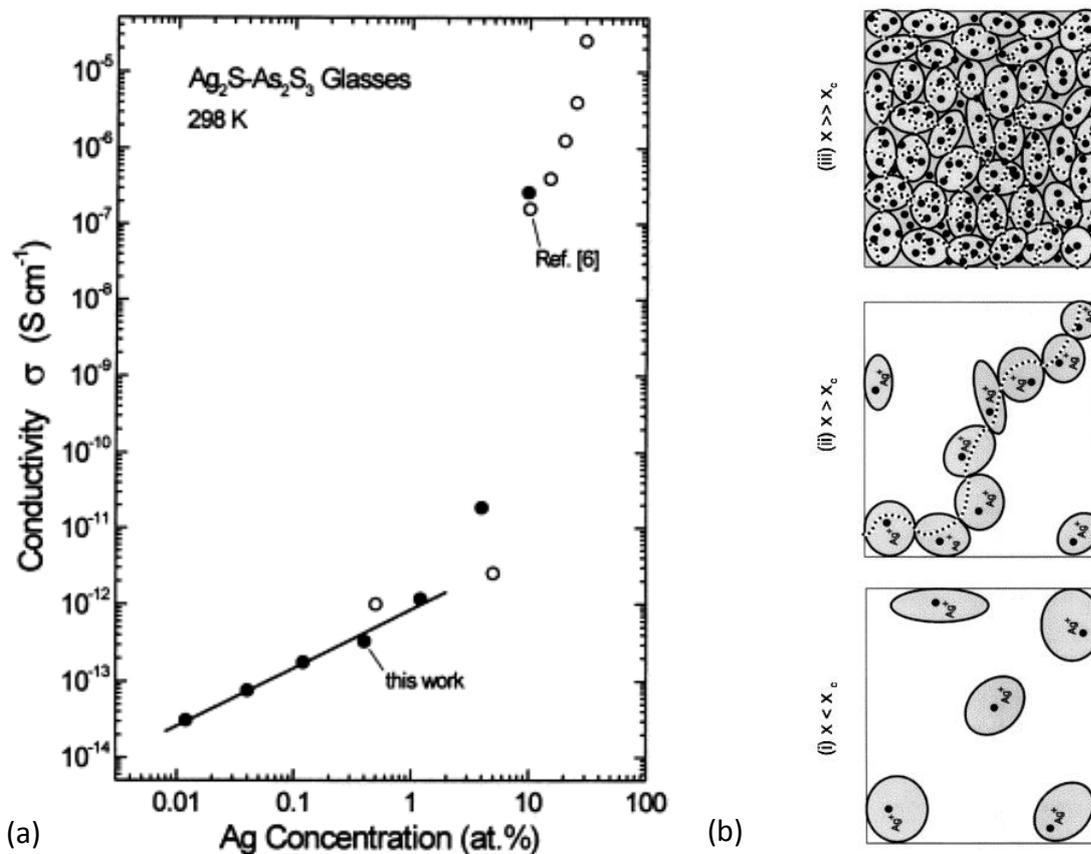


Figure II.4 : (a) Evolution de la conductivité pour le système Ag₂S-As₂S₃ dans le domaine de percolation [49] et (b) Explication du phénomène de percolation [46]

Dans le domaine de percolation, $x_c < x \leq 1-3\%$ at. Ag, l'évolution de la conductivité peut être décrite par une loi du type

$$\sigma_i(x, T) = \sigma_0 \cdot T^{-1} \cdot \exp \frac{-E_x}{kT} \quad (II.1)$$

Avec

$$E_x = E_0 - kT_0 \ln \frac{x}{x_c} \quad (II.2)$$

$\sigma_i(x, T)$ est la conductivité de la phase i contenant x% de concentration atomique en Ag à la température T. E_x représente l'énergie qu'il faut fournir pour induire une mobilité des ions Ag⁺ dans le verre. T_0 est ce que l'on appelle la température critique. C'est le paramètre principal qui gouverne le transport ionique dans la région de percolation. Il dépend de la connectivité du réseau vitreux. Le terme $\ln \frac{x}{x_c}$ est quant à lui lié au nombre de chemins de conduction [50].

Dans le domaine où la concentration en Ag est bien supérieure à la concentration critique, la conductivité ne dépend plus de la connectivité du réseau et ne dépend que de la concentration en argent dans le verre. Pour une composition donnée, la conductivité suit donc une loi de type Arrhenius

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot T^{-1} \exp \frac{-E_a}{kT} \quad (II.3)$$

Un autre phénomène intéressant est ce qu'on appelle l'effet alcalin mixte. Les verres avec différents cations mobiles présentent un changement non-linéaire de la conductivité ionique, avec un minimum prononcé de plusieurs ordres de grandeur aux concentrations intermédiaires, accompagné par une augmentation de l'énergie d'activation correspondante [51,52]. Cet effet de cations mixtes a également été observé pour les verres chalcogénures contenant des ions alcalins/argent [53] et a été signalé pour les verres contenant des ions cuivre et argent [54,55].

Comme cela a été montré dans les travaux de Kassem [56,57], l'ajout d'iodure d'argent AgI sur une matrice vitreuse du type As₂X₃ (X = Se ou Te) s'accompagne d'une augmentation de la conductivité de plusieurs ordres de grandeurs comparée à celle du formateur de réseau seul. L'effet d'un autre modificateur de réseau du type Ag₂X (X = S ou Te) montre une tendance similaire. Le tableau II.1 regroupe les évolutions de la conductivité à température ambiante pour le formateur de réseau seul puis avec les ajouts des modificateurs de réseaux.

Tableau II.1 : Conductivité à température ambiante pour les verres As₂X₃ et pour les verres équimolaires As₂X₃-Agl et As₂X₃-Ag₂X où X = S, Se ou Te (excepté pour le système As₂Se₃-Ag₂Se et As₂S₃-Agl)

Elément chalcogène (X)	Conductivité As ₂ X ₃	Conductivité As ₂ X ₃ - Agl	Conductivité As ₂ X ₃ - Ag ₂ X
S	7,0 . 10 ⁻¹³ [17]	X	8 . 10 ⁻⁸ [58]
Se	8,0 . 10 ⁻⁹ [18]	4,8 . 10 ⁻⁴ [56]	5,0 . 10 ⁻⁷ [59] (0.67 As ₂ X ₃ - 0.33Ag ₂ X)
Te	2,5 . 10 ⁻⁴ [19]	6,5 . 10 ⁻⁶ [57]	2,0 . 10 ⁻³ [19]

L'ajout d'un modificateur de réseau contenant des ions argent sur les verres de sulfures ou de sélénures s'accompagne d'une augmentation significative de la conductivité. Ceci n'est pas observé dans les verres de tellures qui sont déjà de bons conducteurs électroniques.

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre précédent, le choix a été fait de travailler sur les verres de sulfures et plus précisément sur le pseudo-ternaire Hgl₂-Ag₂S-As₂S₃ qui présentait un domaine vitreux nettement plus étendu [60] (et donc une plus grande zone à étudier) que le pseudo-ternaire Hgl₂-Agl-As₂S₃. En effet, le domaine vitreux entre As₂S₃ et Agl ne s'étend que jusque environ 20% en Agl ce qui est bien inférieur aux 35% de Ag₂S qu'il est possible d'introduire en formant un verre [60].

II.2. Principes de la conductivité

La conductivité électrique totale σ en un point d'un solide majoritairement conducteur ionique peut se déduire de la mesure des valeurs locales du champ électrique intérieur et de la densité de courant.

$$i = \sum i_k = \sigma \times E \quad (\text{II.4})$$

Si l'échantillon étudié est homogène et présente une géométrie simple (cylindre, parallélépipède) et si les arrivées de courant sont placées sur des faces parallèles de même surface alors le champ électrique intérieur est homogène et la valeur de la conductivité σ se déduit de la résistance R par la relation classique :

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{L}{S} \quad (\text{II.5})$$

où $\frac{L}{S}$ est le facteur géométrique de l'échantillon (L = épaisseur, S = surface).

Différentes méthodes existent pour déterminer R . L'échantillon peut être soumis à une tension continue (méthode potentiostatique) ou une tension alternative de fréquence fixe ou variable (spectroscopie d'impédance). L'utilisation du courant continu provoque une polarisation des espèces chargées aux bornes qui viennent perturber la mesure de conductivité. L'utilisation de courant alternatif permet d'éviter ce problème dans la mesure où les fréquences utilisées sont suffisamment élevées pour que l'effet de polarisation soit négligeable. De plus, il faut noter que les mesures effectuées à fréquence fixe ne sont pas aussi satisfaisantes car il est a priori impossible de connaître la fréquence de mesure adéquate qui dépend de la nature du matériau, de sa conductivité, des électrodes utilisées ainsi que de la température. C'est pourquoi, la méthode choisie pour mesurer la conductivité est la spectroscopie d'impédance.

II.3. Spectroscopie d'impédance

II.3.a. Théorie

La spectroscopie d'impédance est une technique permettant de mesurer la conductivité globale d'un échantillon c'est-à-dire la somme des conductivités ionique et électronique.

Si on applique une tension alternative U à un échantillon, un courant alternatif I , déphasé par rapport à la tension, sera créé.

$$U = U_0 \cdot \exp(i\omega t) \quad (\text{II.6})$$

$$I = I_0 \cdot \exp i(\omega t + \varphi) \quad (\text{II.7})$$

U_0 et I_0 sont les amplitudes de la tension et du courant, ω est la fréquence angulaire et φ représente le déphasage entre le courant et la tension.

L'impédance électrique $Z(\omega)$ d'un élément de circuit (ici l'échantillon étudié entre les deux électrodes) est le rapport entre la tension alternative et le courant résultant :

$$Z(\omega) = \frac{U}{I} \quad (II.8)$$

En combinant les équations (II.6) et (II.7), on peut écrire :

$$Z(\omega) = \frac{U_0}{I_0} \cdot \exp(-i\varphi) = |Z| \cdot \cos \varphi - i \cdot |Z| \cdot \sin \varphi \quad (II.9)$$

$$Z(\omega) = Z' - i \cdot Z'' \quad (II.10)$$

La composante réelle de l'impédance complexe, $Z' = |Z| \cdot \cos \varphi$ est appelée résistance effective, tandis que la composante imaginaire, $Z'' = |Z| \cdot \sin \varphi$, est connue sous le nom de réactance.

Le tracé du vecteur d'impédance Z dans le plan complexe en fonction de la fréquence ω donne une courbe caractéristique du système étudié (Figure II.5). Si plusieurs impédances Z_k sont *en série*, l'impédance totale Z sera la somme de ces impédances telle que : $Z = \sum Z_k$.

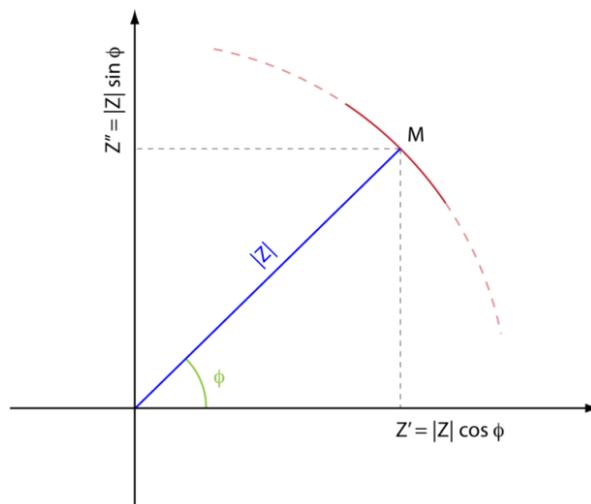


Figure II.5 : Composante réelle (Z') et imaginaire (Z'') du vecteur d'impédance dans le plan complexe

Un spectre typique d'impédance complexe ($-Z'' = f(Z')$) obtenu à différentes températures est présenté à la Figure II.6. Ce type de diagramme est appelé diagramme de Cole-Cole.

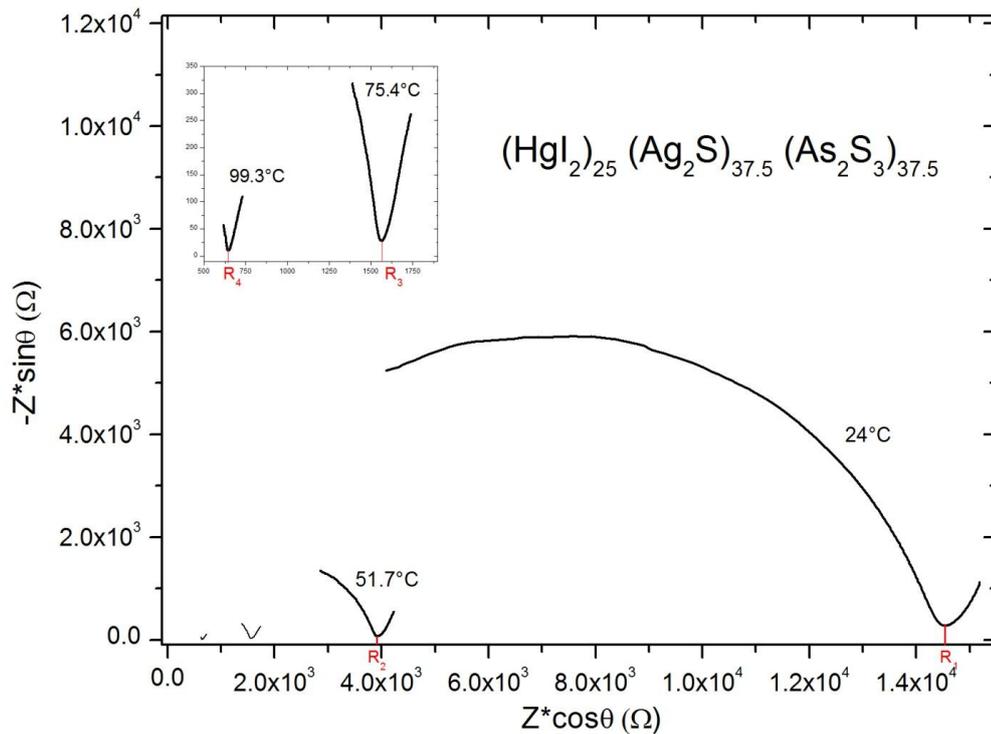


Figure II.6 : Spectre d'impédance complexe ($-Z''(\omega)$ vs. $Z'(\omega)$) obtenus à différentes températures

Ce diagramme se présente sous la forme d'un demi-cercle dont l'intersection avec l'origine à haute fréquence représente la résistance du matériau. Il est de plus possible de noter que la taille de ces demi-cercles diminue avec l'augmentation de la température, ce qui est logique car la résistance des matériaux diminue avec la température (apport d'une énergie d'activation). On observe également qu'après le demi-cercle, le diagramme d'impédance devient dominé par une droite appelée impédance de Warburg. Cette partie du graphe communément appelée bras de polarisation est liée au transport de matière par diffusion dans le matériau, ce qui en fait un indicateur de la conductivité ionique [61].

II.3.b. Mode opératoire

a. Préparation de l'échantillon

Après ouverture du tube de préparation, les échantillons sont sciés aux dimensions désirées puis polis à l'aide de carbure de silicium SiC afin d'obtenir deux faces parallèles sur lesquelles sera effectué un dépôt d'or. Typiquement, les échantillons mesurés présentent des épaisseurs variant de 0,7 à 2 mm.

b. Mesure de l'impédance

Les mesures d'impédance ont été réalisées à l'aide d'un impédance-mètre dont la gamme de fréquences s'étend de 100 Hz à 15 MHz. La cellule de conductivité utilisée est représentée sur la Figure II.7. L'échantillon est positionné entre une tige conductrice et une plaque en cuivre qui est elle-même reliée à une autre tige. De l'or est déposé sur chaque face de l'échantillon pour établir les électrodes dans la cellule électrochimique, *Au /verre/ Au*. La mesure de la température est assurée par un thermocouple placé à proximité de l'échantillon. L'absence de pression sur l'échantillon permet d'éviter les variations de formes de l'échantillon (et donc du facteur géométrique) à l'approche de la température de transition vitreuse.

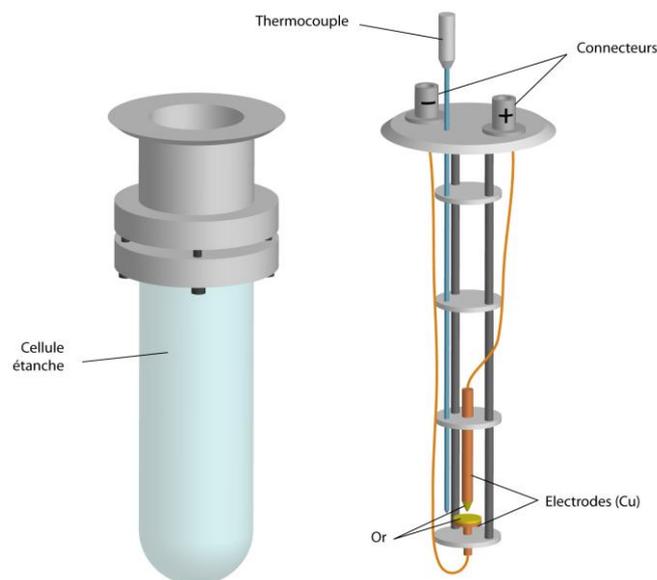


Figure II.7 : Cellule de conductivité utilisée lors des mesures d'impédance complexe

II.3.c. Résultats

Comme on peut le constater à la Figure II.8, la conductivité des quatre séries étudiées suit une loi de type Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0 T^{-1} \exp \frac{-E_a}{kT} \quad (II.11)$$

Avec σ conductivité ($S.cm^{-1}$)

σ_0 facteur pré-exponentiel ($S.cm^{-1}.K$)

E_a énergie d'activation (eV)

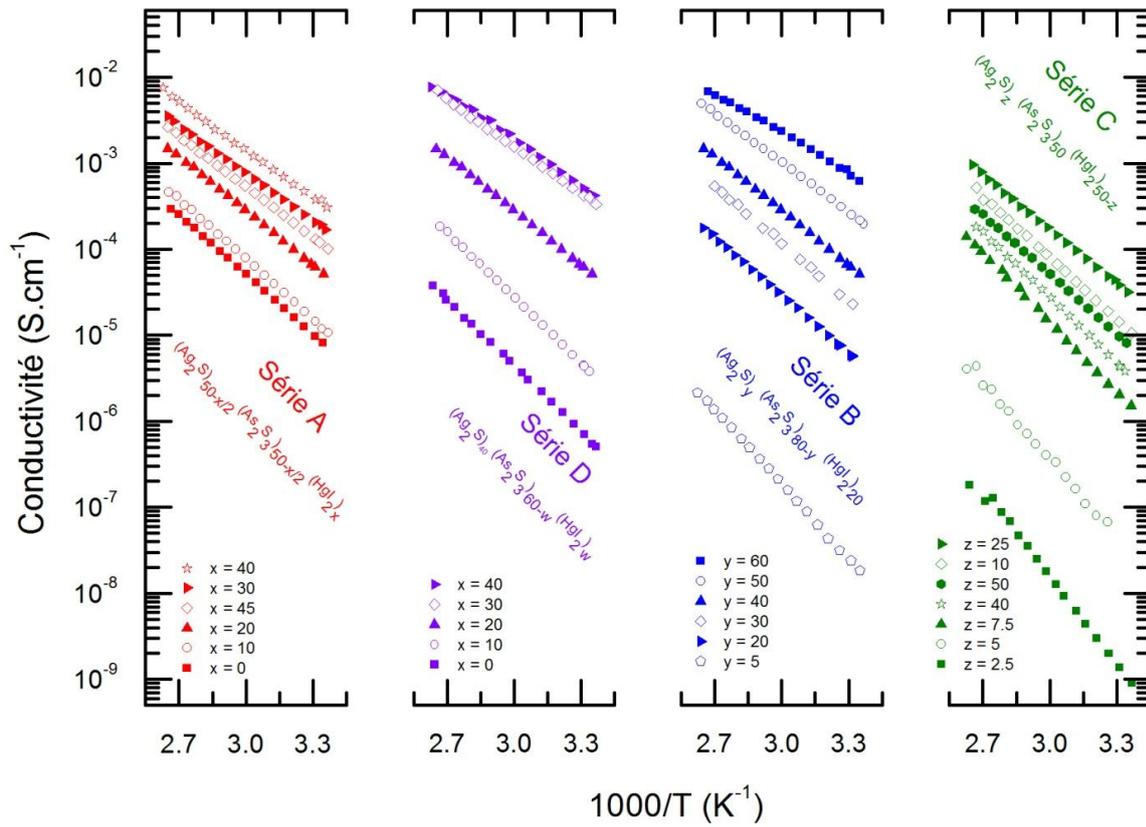


Figure II.8 : Tracé d'Arrhenius de la conductivité pour les 4 séries étudiées

Le facteur pré-exponentiel σ_0 et l'énergie d'activation E_a peuvent être calculés à l'aide d'un ajustement des moindres carrés des données obtenues à partir de l'équation (II.11).

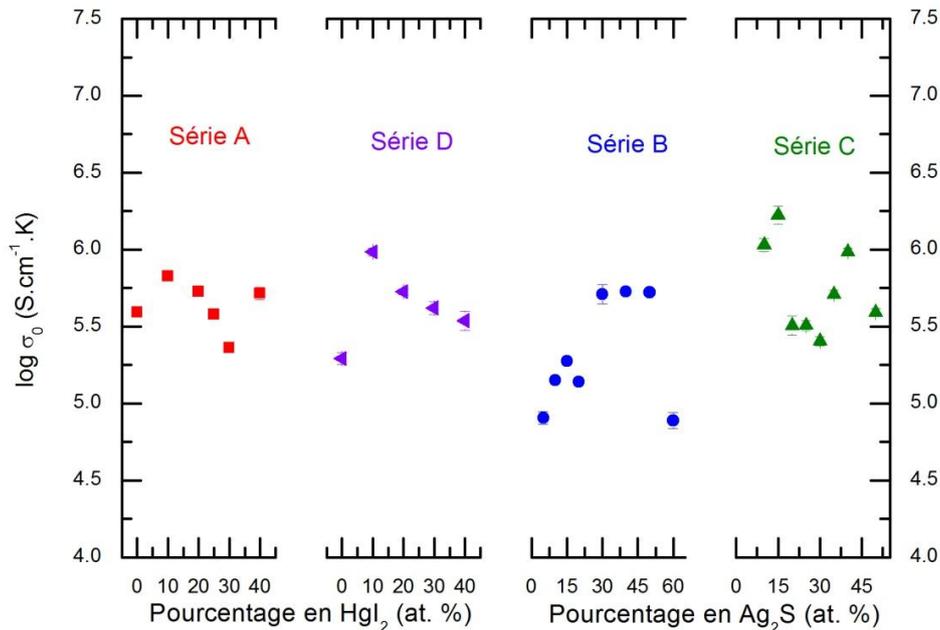


Figure II.9 : Facteur pré-exponentiel des quatre séries étudiées en fonction du pourcentage en HgI_2 pour les séries A et D et en fonction du pourcentage en Ag_2S pour les séries B et C

Les facteurs pré-exponentiels présentés à la Figure II.9 ne montrent pas de grosse variation, quelle que soit la série étudiée ceux-ci restent aux alentours de $10^{5,5} - 10^6 S.cm^{-1}.K$. Ceci signifie à priori qu'il n'y a pas de changement de type de conductivité majoritaire dans les systèmes étudiés.

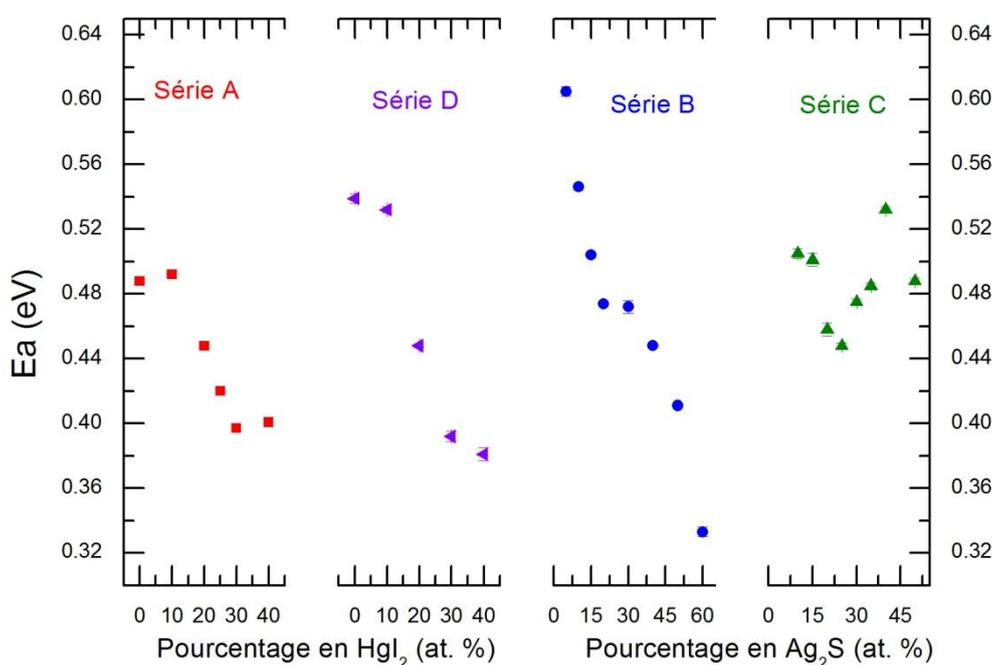


Figure II.10 : Energies d'activation calculées pour les quatre séries étudiées en fonction du pourcentage en HgI_2 pour les séries A et D et en fonction du pourcentage en Ag_2S pour les séries B et C

Une fois l'énergie d'activation calculée par un ajustement des moindres carrés, il est possible de déterminer la conductivité à la température désirée. Nous avons réalisé cette opération pour la température de 298K (soit 25°C) qui correspond à la conductivité à température ambiante.

Les Figures II.10 et II.11 permettent de faire un premier constat, quelle que soit la série, l'énergie d'activation et la conductivité à température ambiante suivent des tendances inversées. En effet, on peut observer qu'une baisse de l'énergie d'activation se traduit par une augmentation de la conductivité et inversement.

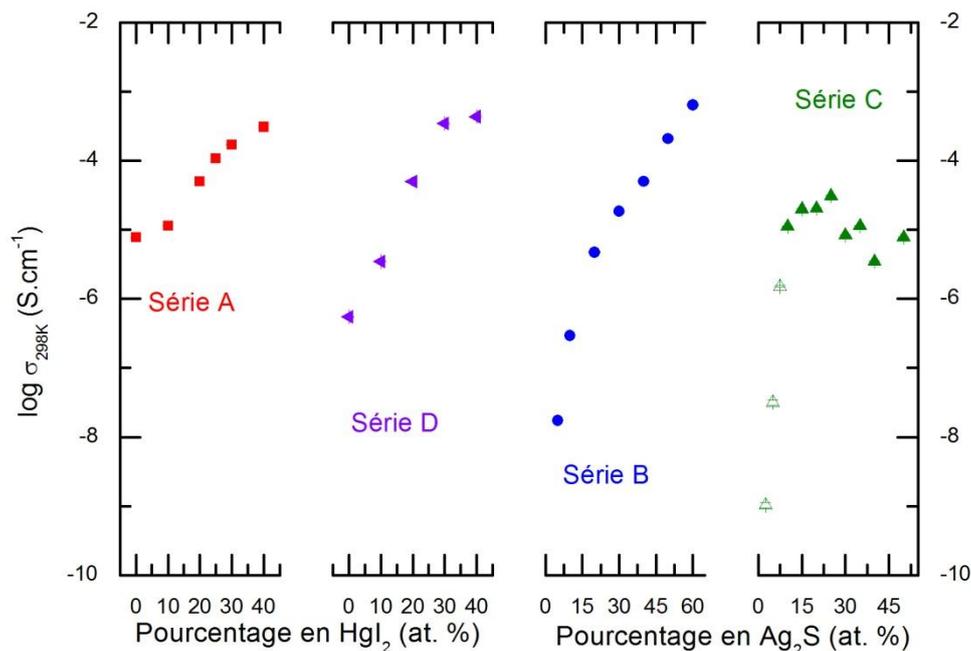


Figure II.11 : Conductivités à 298K pour les quatre séries étudiées en fonction du pourcentage en HgI_2 pour les séries A et D et en fonction du pourcentage en Ag_2S pour les séries B et C (les objets creux dans la série C sont des échantillons cristallisés)

Les résultats obtenus sur la série B montrent que la conductivité augmente lorsque As_2S_3 est substitué par Ag_2S . On observe une augmentation de la conductivité de $1,7 \cdot 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ pour le verre $(\text{HgI}_2)_{20} (\text{Ag}_2\text{S})_5 (\text{As}_2\text{S}_3)_{75}$ à $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ pour l'échantillon $(\text{HgI}_2)_{20} (\text{Ag}_2\text{S})_{60} (\text{As}_2\text{S}_3)_{20}$ qui a la plus haute conductivité mesurée dans ce système, l'énergie d'activation variant respectivement de 0,61 à 0,33 eV. La substitution d'un composé isolant (As_2S_3) par un composé très conducteur (Ag_2S) provoque une augmentation de la conductivité du matériau conformément à ce que l'on peut s'attendre. Beaucoup de travaux ont été menés sur la conductivité du pseudo-binaire $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ [24, 42, 49, 62] permettant de faire un comparaison avec nos résultats expérimentaux obtenus dans la série B. En effet, dans le pseudo-binaire comme dans la série B c'est le ratio entre Ag_2S et As_2S_3 que l'on fait varier. Dans la série B où la concentration en HgI_2 reste égale à 20%, nous avons fait varier la part de Ag_2S entre 5 et 60%. Ce qui, si on transpose en pourcentages atomiques, nous donne des concentrations en argent variant de 2,22 à 9,52 % atomiques. Cette gamme de concentration nous place dans la phase de transition entre le domaine de percolation et le domaine où la conductivité est gouvernée par le modificateur de réseau [58]. Les travaux de Bychkov [49] sur le pseudo-binaire $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ montrent également une augmentation très importante de la conductivité avec l'ajout d'argent de $1,2 \cdot 10^{-12}$ pour le verre à 1,2% at. en Ag

à $3,0 \cdot 10^{-7}$ S.cm⁻¹ pour l'échantillon à 10% at. en Ag. On peut toutefois noter que l'introduction de 20% molaire de Hgl₂ dans la matrice vitreuse conduit, pour deux échantillons contenant approximativement 10% at. en Ag, a une conductivité d'environ quatre ordres de grandeur supérieure.

L'évolution de la conductivité dans la série A montre une évolution très intéressante. En effet, l'addition de Hgl₂ sur la matrice vitreuse Ag₂S – As₂S₃ s'accompagne d'une augmentation de la conductivité de $7,8 \cdot 10^{-6}$ pour la matrice vitreuse seule à $3,1 \cdot 10^{-4}$ S.cm⁻¹ pour le verre (Hgl₂)₄₀ (Ag₂S)₃₀ (As₂S₃)₃₀, l'énergie d'activation varie quant à elle de 0,49 à 0,40 eV respectivement. Ce résultat est assez inattendu car Ag₂S est censé améliorer la conductivité du système. Cependant, nos résultats sont assez comparables à ceux obtenus par Gan [60] qui a obtenu sur cette même série une conductivité de l'ordre de $1,3 \cdot 10^{-6}$ S.cm⁻¹ pour la matrice vitreuse ($E_a = 0,43$ eV) et une conductivité de l'ordre de $1,6 \cdot 10^{-4}$ S.cm⁻¹ ($E_a = 0,31$ eV) pour l'échantillon (Hgl₂)₃₅ (Ag₂S)_{32,5} (As₂S₃)_{32,5}.

Un résultat similaire est observé pour la série D, la substitution de As₂S₃ par Hgl₂ est accompagnée d'une augmentation de la conductivité de $5,5 \cdot 10^{-7}$ pour (Ag₂S)₄₀ (As₂S₃)₆₀ à $4,4 \cdot 10^{-4}$ S.cm⁻¹ pour (Hgl₂)₄₀ (Ag₂S)₄₀ (As₂S₃)₂₀, l'énergie d'activation diminue de 0,54 à 0,38 eV respectivement.

L'évolution de la conductivité dans la série C montre également une augmentation de la conductivité avec la substitution de Hgl₂ par Ag₂S quand les composés sont cristallisés (faibles taux de Ag₂S) de $1,0 \cdot 10^{-9}$ pour (Hgl₂)_{47,5} (Ag₂S)_{2,5} (As₂S₃)₅₀ à $1,5 \cdot 10^{-6}$ S.cm⁻¹ pour (Hgl₂)_{42,5} (Ag₂S)_{7,5} (As₂S₃)₅₀, avec des énergies d'activation qui diminuent respectivement de 0,69 à 0,57 eV. Cependant, la conductivité stagne lorsque les composés sont vitreux autour de $1,2 \cdot 10^{-5}$ S.cm⁻¹ avec une énergie d'activation qui stagne elle aussi autour de 0,49 eV. La série C semble être un cas intermédiaire où l'augmentation de conductivité que semble apporter Hgl₂ est contrebalancée par la diminution de la quantité d'ions mobiles Ag⁺.

II.4. Polarisation Wagner

La méthode de l'électrode bloquante proposée par C. Wagner consiste à réaliser une cellule électrochimique dans laquelle le passage d'un courant continu permet de bloquer les échanges ioniques à l'une des électrodes (Figure II.12).

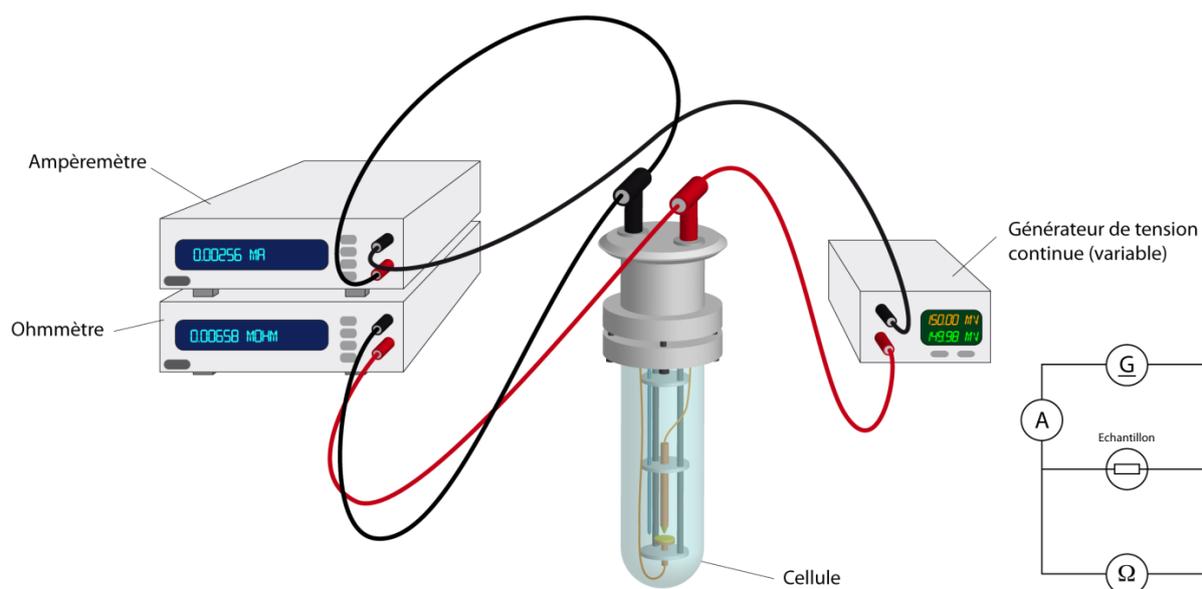


Figure II.12 : Montage expérimental et circuit équivalent pour la mesure de polarisation Wagner

Si on traite l'exemple de la chaîne suivante :



avec MX un semi-conducteur. Lorsque l'on applique à ses bornes une différence de potentiel dans le bon sens, les ions M^+ migrent depuis l'électrode de platine vers l'électrode M et les électrons migrent dans le sens opposé. L'interface M/MX est réversible vis-à-vis des ions M^+ . Maintenant, en appliquant une tension suffisamment faible devant la tension de décomposition du composé MX, l'électrode de platine ne permet que le passage des électrons. Un appauvrissement en porteurs M^+ au voisinage de cette électrode se crée. Si la tension appliquée est maintenue constante, l'intensité traversant la chaîne diminue progressivement jusqu'à l'établissement d'un état stationnaire. Lorsque celui-ci est atteint, seul un courant électronique traverse l'échantillon.

La caractéristique courant-tension de la cellule mentionnée ci-dessus permet également, en principe, de faire la distinction entre les parties électroniques n-type et p-type. La relation de courant (i_{con})-tension (U) donnée par Wagner est :

$$i = i_{con} = \frac{SRT}{Fl} * \left\{ \sigma_e^0 \left(1 - \exp \left[\frac{-FU}{RT} \right] \right) + \sigma_h^0 \left(\exp \left[\frac{-FU}{RT} \right] - 1 \right) \right\} \quad (II.12)$$

où S est la surface de l'échantillon, l son épaisseur, F la constante de Faraday, U la tension électrique appliquée, T la température absolue, σ_e^0 et σ_h^0 les conductivités électroniques partielles dues respectivement aux électrons libres et aux trous d'électrons dans MX.

Une cellule électrochimique asymétrique (-) Ag | glass | Au (+) est réalisée dans notre cas. Une tension comprise entre 30 et 230 mV est appliquée aux bornes de la cellule à l'aide d'un multimètre Hewlett Packard 4339B.

Le courant électronique ne se stabilise pas pour les mesures sur les verres Hgl₂-Ag₂S-As₂S₃. Il apparaît que le courant stationnaire doit se situer en dessous de 0,1 nA qui est la limite de mesure de notre système. Ce résultat nous permet tout de même d'affirmer que la conductivité électronique maximale est de l'ordre de $4.10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$, ce qui correspond à un nombre de transports électroniques $t_e \leq 7.10^{-5}$. Les échantillons de ce système sont donc tous de purs conducteurs ioniques.

II.5. Diffusion de traceur radioactif ^{108m}Ag

La mesure de diffusion par traceur est une technique permettant de suivre la diffusion d'un élément (ici l'argent) dans un matériau et ainsi pouvoir caractériser la mobilité de cet ion dans le matériau (conductivité ionique de cet ion).

II.5.a. Principe

Une schématisation du principe de la mesure est donnée à la Figure II.13. L'isotope ^{108m}Ag est déposé à la surface de l'échantillon, cet isotope étant radioactif il est possible de le suivre et à partir du profil de pénétration d'en déduire le coefficient de diffusion de l'isotope D* dans le matériau.

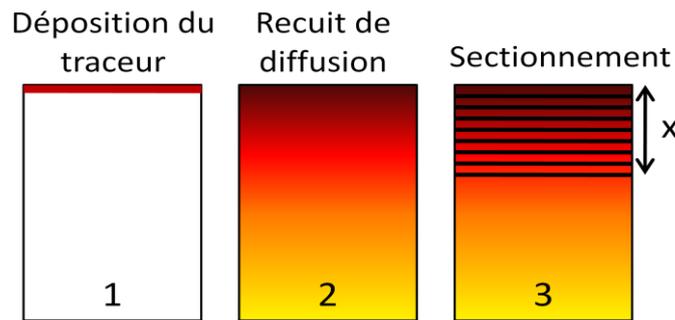


Figure II.13 : Description schématique des expériences de diffusion de traceurs en trois étapes. (1) Déposition du traceur à la surface du verre ; (2) Recuit qui permet la diffusion du traceur dans le verre ; (3) Mesure de l'activité gamma avant et après sectionnement

Le rapport de Haven [63, 64]

$$H_R = \frac{D_{Ag}}{D_\sigma} \quad (II.13)$$

concerne le coefficient de diffusion du traceur D_{Ag} et le coefficient de diffusion de la conductivité D_σ calculé à partir de la conductivité ionique σ_i en utilisant la relation de Nernst-Einstein

$$D_\sigma = \frac{kT\sigma_i}{N(ze)^2} \quad (II.14)$$

où N est la concentration en espèces mobiles, e est la charge élémentaire, k la constante de Boltzmann et T la température absolue. Le rapport de Haven caractérise la liberté de mouvement de l'atome dans le matériau. Si ce rapport tend vers 1 alors le mouvement des ions les uns par rapport aux autres est indépendant (il n'y a aucune interaction entre les ions) alors que si celui-ci tend vers 0,2 alors le mouvement des ions est corrélé.

Les travaux de Bychkov sur l'évolution du rapport de Haven dans le domaine de percolation [50] ont permis de montrer que H_R dépend de la distance Ag-Ag dans les verres suivant la formule :

$$H_R = 1 - \frac{const}{r_{Ag-Ag}} \quad (II.15)$$

Dans le domaine de percolation, H_R diminue car les distances $r_{\text{Ag-Ag}}$ diminuent. Quand la concentration en argent est bien supérieure à la concentration critique, les distances interatomiques Ag-Ag ne changent plus vraiment et le rapport de Haven reste constant comme en atteste la Figure II.14.

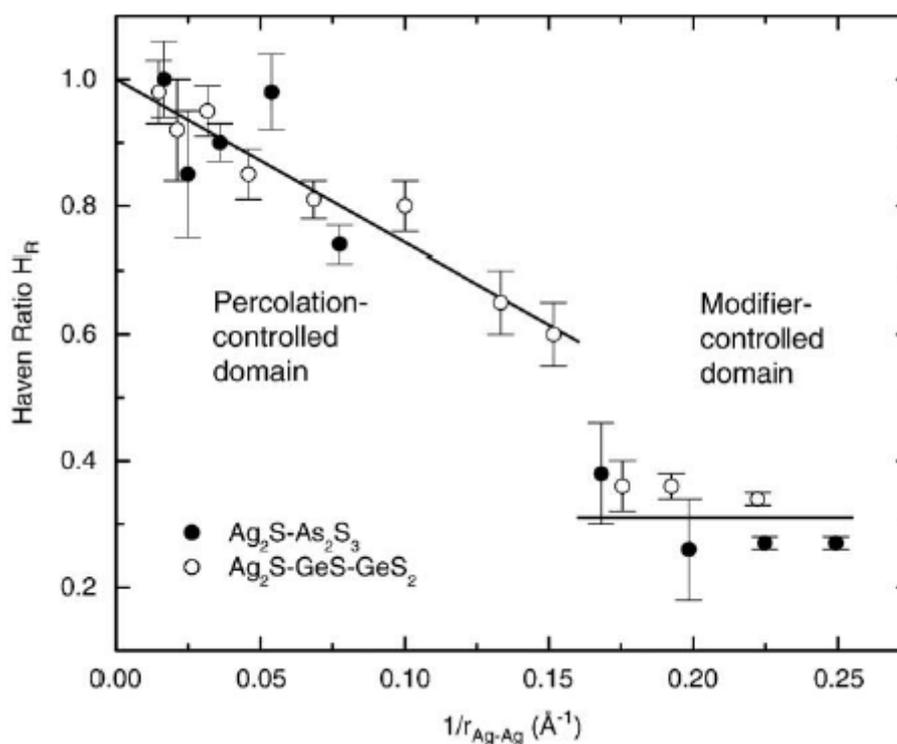


Figure II.14 : Evolution du ratio de Haven en fonction de $1/r_{\text{Ag-Ag}}$ pour les verres du pseudo-binaire $\text{Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ et du pseudo-ternaire $\text{Ag}_2\text{S-GeS-GeS}_2$ [50]

II.5.b. Mode opératoire

La première étape de cette expérience consiste à irradier une cible en argent de 15 mg (pureté chimique 99,99%) dans un réacteur nucléaire. Cette opération a été réalisée à l'institut de physique nucléaire de Saint-Petersbourg. Cette cible a ensuite été dissoute dans 3 ml d'acide nitrique à 2 mol.L^{-1} puis diluée dans de l'acide nitrique à $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$. La teneur finale en argent dans la solution est de l'ordre de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$. Une goutte de solution radioactive de nitrate d'argent a été déposée sur une face de l'échantillon puis maintenue 2h avant d'être essuyée avec du papier filtre. L'échantillon est ensuite lavé à l'eau distillée puis à l'éthanol et séché. Enveloppé dans du papier aluminium et encapsulé dans un tube en Pyrex, l'échantillon est recuit à des températures comprises entre 20 et 120°C . La durée du

recuit est un paramètre dépendant de la valeur du coefficient de diffusion. Le temps de recuit a varié dans cette étude de 2h à 58 jours. Le recuit est stoppé par une trempe à l'air et les côtés parallèles à la direction de diffusion ont été polis pour éliminer les diffusions de surface. L'activité gamma de l'échantillon est mesurée puis celui-ci est sectionné avant une nouvelle mesure de l'activité gamma. Il en va de même ensuite pour le sectionnement suivant.

L'épaisseur sectionnée est mesurée soit directement (incertitude $\pm 5 \mu\text{m}$), soit par mesure de densité.

Un détecteur Ge de haute pureté (GX1018, Canberra Indiana, USA) a été utilisé pour mesurer l'activité gamma initiale et résiduelle de l'échantillon avant et après le sectionnement. La calibration du spectromètre dans la gamme d'énergie de 20 keV à 1600 keV a été réalisée en utilisant une source standard ^{152}Eu . L'activité gamma des échantillons a été déterminée à l'aide de trois photopics caractéristiques de $^{108\text{m}}\text{Ag}$:

- 433,9 keV (efficacité quantique 90,5%)
- 614,3 keV (efficacité quantique 89,8%)
- 722,9 keV (efficacité quantique 90,8%)

Les échantillons ont été mesurés pendant 1000 s dans une géométrie fixe et bien définie pour garantir la même efficacité du taux de comptage et le même angle solide vu par le détecteur. Un programme Génie 2000 (Canberra Indiana, USA) a été utilisé pour l'analyse des données.

II.5.c. Résultats

Les profils de pénétration de diffusion du traceur $^{108\text{m}}\text{Ag}$ dans les verres $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ obéissent à la loi de Fick pour un dépôt infiniment mince d'isotope radioactif sur un support semi-infini [34] :

$$1 - \frac{A(y, t)}{A_0} = \text{erf}(q) \quad (\text{II.16})$$

Où

$$q = \frac{y}{2 \sqrt{D_{\text{Ag}} \cdot t}} \quad (\text{II.17})$$

$A(y,t)$ est l'activité résiduelle de l'échantillon après enlèvement d'une épaisseur y , t est le temps du recuit de diffusion, A_0 est l'activité résiduelle initiale, D_{Ag} est le coefficient de diffusion de traceur et $erf(q)$ est la fonction d'erreur de Gauss.

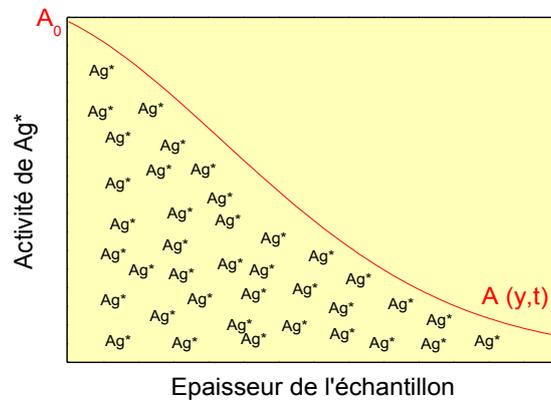


Figure II.15 : Allure de la fonction de Fick décrivant la concentration en ions activés Ag^* en fonction de l'épaisseur de l'échantillon

Les valeurs déterminées expérimentalement de $A(y,t)$ et A_0 donnent des valeurs q qui, lorsqu'elles sont tracées par rapport à y , forment une droite passant par l'origine (Figure III.16). Les coefficients de diffusion de traceur d'argent D_{Ag} , déterminés à partir de la pente des profils de pénétration, sont donnés à la Figure II.16, qui présente le $\log D_{Ag}$ en fonction de T^{-1} . La Figure II.17 montre que la dépendance en température du coefficient de diffusion du traceur est en bon accord avec une loi de type Arrhenius :

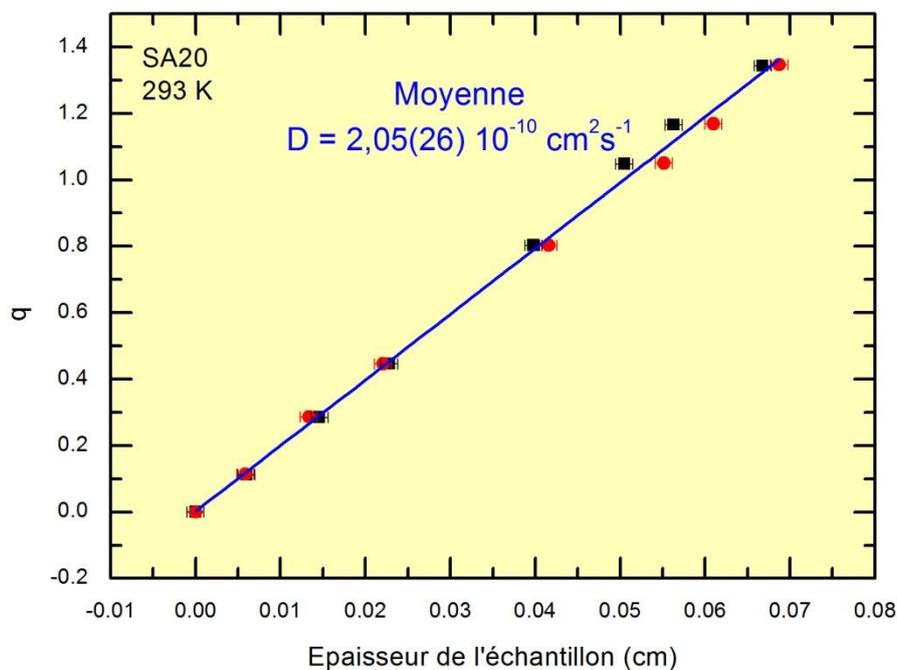


Figure II.16 : Profil de pénétration expérimental obtenu à partir de la perte de masse et de la différence de densité

Les valeurs du coefficient de diffusion obtenues pour la série A suivent la même tendance que celle observée par spectroscopie d'impédance. On observe une augmentation du coefficient de diffusion avec l'ajout de HgI_2 dans la matrice vitreuse (Figure II.17).

Comme dans les données de conductivité, le coefficient de diffusion D_{Ag} à 298K augmente avec x et la diminution de la teneur en Ag de $2,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ($x = 0$; 25% at. Ag) à $4,2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ($x = 40$; 16,7% at. Ag). Les résultats de diffusion indiquent une augmentation significative de la mobilité des ions Ag^+ expliquant l'évolution inhabituelle de la conductivité.

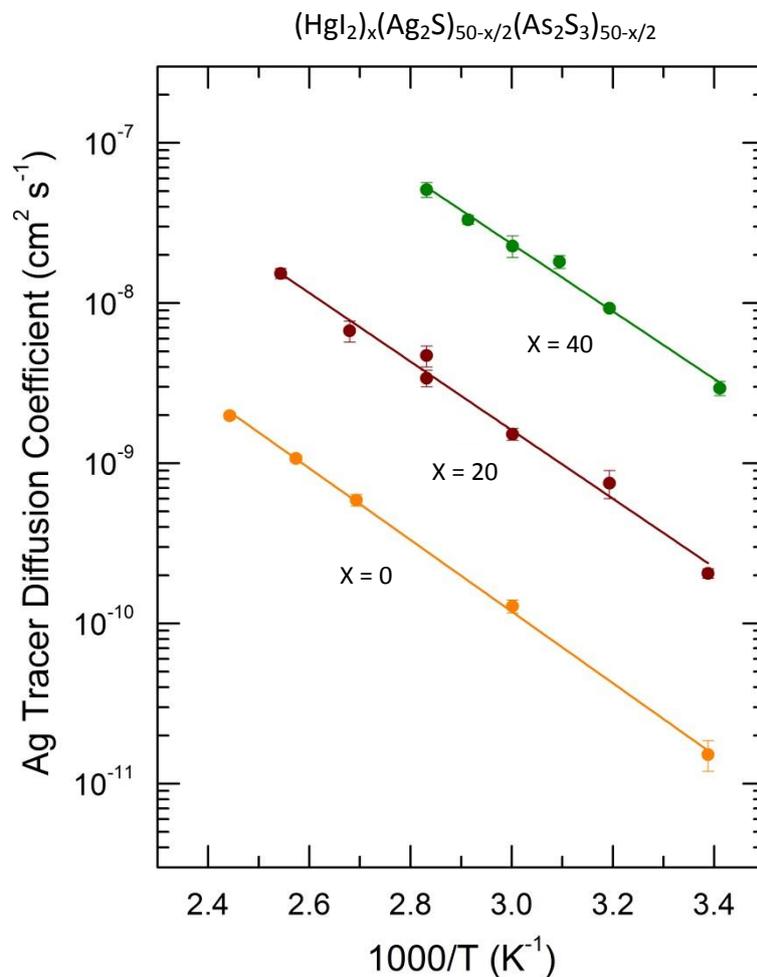


Figure II.17 : Evolution du coefficient de diffusion pour 3 échantillons de la série A ($x = 0$, $x = 20$ et $x = 40$)

Les valeurs calculées du rapport de Haven pour les verres de la série A sont présentées à la Figure II.18 tracés en fonction de la température. H_R dans les verres à faibles valeurs de x ($x = 0,0$ et $x = 20$) reste plus ou moins constant avec $H_R = 0,27 \pm 0,05$. Ces valeurs sont classiques pour des verres de chalcogénures riches en Ag [44, 50]. Au contraire, le verre

de composition $x = 40$ présente un rapport de Haven égal à $0,50 \pm 0,09$. La raison de ce comportement inhabituel sera discutée plus tard.

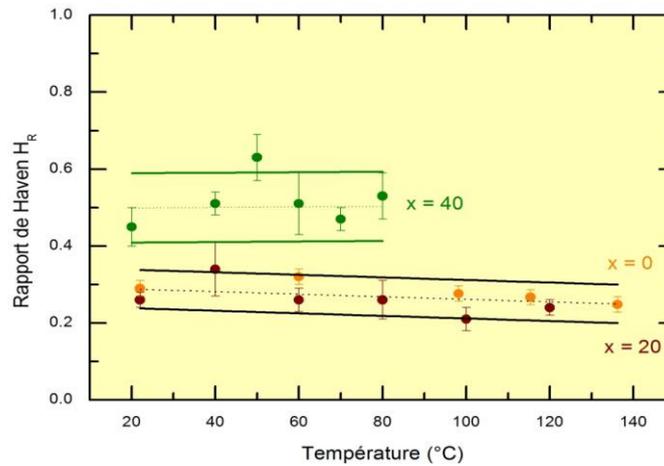


Figure II.18 : Ratios de Haven de certains verres de la série A $(\text{HgI}_2)_x (\text{Ag}_2\text{S})_{50-x/2} (\text{As}_2\text{S}_3)_{50-x/2}$ avec $x = 0$ (orange) ; $x = 20$ (rouge) et $x = 40$ (vert)

II.6. Conclusions

L'étude des propriétés de conduction des verres du système ternaire $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ a été menée par spectroscopie d'impédance, par la méthode de l'électrode bloquante de Wagner et par mesure de la diffusion de traceurs $^{108\text{m}}\text{Ag}$. Les mesures réalisées par polarisation Wagner ont permis de montrer que les verres du système ternaire étudiés sont tous de bons conducteurs ioniques. L'évolution de la conductivité globale a permis de relever un résultat intéressant. L'ajout d'iodure de mercure est toujours suivi de façon assez surprenante d'une augmentation de la conductivité même si celui-ci s'accompagne toujours d'une diminution de la teneur en sulfure d'argent.

L'étude de la diffusion de traceurs radioactifs donne un premier indice pour expliquer cette évolution. En effet, nous pouvons observer une augmentation du coefficient de diffusion des ions Ag^+ à l'ajout de HgI_2 . Autrement dit, l'augmentation de la teneur en HgI_2 permet d'améliorer la mobilité des ions argent et donc d'augmenter la conductivité même si la teneur en argent diminue. Pour réellement bien comprendre ce qui se passe, il est nécessaire de comprendre les évolutions structurales selon les modifications de compositions comme nous tenterons de le faire dans le chapitre suivant.

II.7. Bibliographie

- [1] T. Wolkenstein, *Physico-chimie de la surface des semi-conducteurs*. Éditions Mir, 1977.
- [2] D. Calécki, « Universalis : BANDES D'ÉNERGIE THÉORIE DES ». [En ligne]. [Consulté le: 27-août-2013].
- [3] P.-J. Vuarchex, « Les diélectriques | Techniques de l'Ingénieur ». [En ligne]. [Consulté le: 28-août-2013].
- [4] C. Lefrou, J. Fouletier, et P. Fabry, « Conductivité des électrolytes ». Techniques de l'Ingénieur.
- [5] J. E. Huheey, E. A. Keiter, et R. L. Keiter, *Chimie inorganique*. De Boeck Supérieur, 1996.
- [6] S. M. Sze, *Semiconductor devices: physics and technology*. John Wiley & Sons, 2008.
- [7] M. V. Minaev, « Glassy Semiconducting Alloys », *Met. Mosc.*, 1991.
- [8] Z. U. Borisova, « Structure, physico-chemical properties and applications of non-crystalline semiconductors », *Kishinev*, vol. 10, p. 55-61, 1980.
- [9] A. Feltz, « Amorphous and Glassy Inorganic Solids », *Mir Mosc.*, vol.12, p. 556, 1986.
- [10] N. F. Mott et E. A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*. Oxford University Press, 2012.
- [11] K. Weiser et M. H. Brodsky, « dc Conductivity, Optical Absorption, and Photoconductivity of Amorphous Arsenic Telluride Films », *Phys. Rev. B*, vol. 1, n° 2, p. 791-799, janv. 1970.
- [12] A. I. Borets, V. V. Khiminets, I. D. Turyanitsa, A. A. Kikineshi, et D. G. Semak, « Complex Glassy Chalcogenides », *Vyssshaya Shkola L'vov*, 1987.
- [13] K. Tanaka, « Encyclopedia of Materials », *Sci. Technol.*, vol. 2, p. 1123, 2001.
- [14] S. V. Svechnikov, V. V. Khiminets, et N. I. Dovgoshei, « Complex Noncrystalline Chalcogenides and Chalcohalides and Their Application in Optoelectronics », *Nauk. Dumka Kyiv*, 1992.
- [15] A. M. Andriesh, M. S. Iovu, D. I. Tsiulyanu, et S. D. Shutov, *Glassy Arsenic Sulfide and Its Alloys*. Kishinev, 1981.
- [16] S. Stehlik, J. Kolar, M. Bartos, M. Vlcek, M. Frumar, V. Zima, et T. Wagner, « Conductivity in Ag-As-S(Se, Te) chalcogenide glasses », *Solid State Ionics*, vol. 181, n° 37-38, p. 1625-1630, déc. 2010.
- [17] S. Gautam, A. Thakur, D. K. Shukla, H. J. Shin, K. H. Chae, K. P. Singh, et N. Goyal, « Effect of proton irradiation on electrical properties of a-As₂S₃ », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 357, n° 11-13, p. 2340-2343, juin 2011.
- [18] B. Bilen, Y. Skarlatos, et G. Aktas, « Frequency-dependent conductivity in As₂Se₃ and As₂Te₃ thin films », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 351, n° 27-29, p. 2153-2158, août 2005.
- [19] A. Giridhar et S. Mahadevan, « Silver as a dopant and as a constituent in As-Ag-Te glasses: electrical conductivity », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 197, n° 2-3, p. 228-234, mai 1996.
- [20] M. Kitao, M. Senda, Y. Takano, et S. Yamada, « Effect of Tl additive on conductivity and absorption coefficient in glassy As₂Se₃ », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 127, n° 1, p. 36-43, janv. 1991.
- [21] A. Pradel et M. Ribes, « Lithium chalcogenide conductive glasses », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 23, n° 1-2, p. 121-142, août 1989.
- [22] E. Robinel, B. Carette, et M. Ribes, « Silver sulfide based glasses (I). Glass forming regions, structure and ionic conduction of glasses in GeS₂Ag₂S and GeS₂Ag₂SAgI systems », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 57, n° 1, p. 49-58, 1983.

- [23] E. Warburg, « Sodium ions migration through glass », *Wiedemann Ann Phys*, vol. 21, p. 622-24, 1884.
- [24] Y. Kawamoto, N. Nagura, et S. Tsuchihashi, « Dc Conductivity of Ge-S-Ag and As-S-Ag Glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 57, n° 11, p. 489-491, 1974.
- [25] P. Süptitz et I. Willert, « Diffusion of gold and silver in amorphous As₂Se₃ », *Phys. Status Solidi*, vol. 28, n° 1, p. 223-226, 1975.
- [26] A. Hayashi, M. Tatsumisago, et T. Minami, « Electrochemical Properties for the Lithium Ion Conductive (100-x) (0.6Li₂S · 0.4SiS₂) · xLi₄SiO₄ Oxysulfide Glasses », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, n° 9, p. 3472-3475, janv. 1999.
- [27] M. Ribes, B. Barrau, et J. . Souquet, « Sulfide glasses: Glass forming region, structure and ionic conduction of glasses in Na₂S-XS₂ (X=Si; Ge), Na₂S-P₂S₅ and Li₂S-GeS₂ systems », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 38-39, Part 1, p. 271-276, mai 1980.
- [28] J. P. Malugani et G. Robert, « Preparation and electrical properties of the 0,37Li₂S-0,18P₂S₅-0,45LiI glass », *Solid State Ionics*, vol. 1, n° 5-6, p. 519-523, déc. 1980.
- [29] J. H. Kennedy et Y. Yang, « Glass-forming region and structure in SiS₂-Li₂S-LiX (X = Br, I) », *J. Solid State Chem.*, vol. 69, n° 2, p. 252-257, août 1987.
- [30] Y. G. Vlasov et E. A. Bychkov, « ION-SELECTIVE CHALCOGENIDE GLASS ELECTRODES. », *Ion-Sel. Electrode Rev.*, vol. 9, n° 1, p. 5-93, 1987.
- [31] E. Bychkov, Y. Tveryanovich, et Y. Vlasov, « Chapter 3 Ion conductivity and sensors », in *Semiconductors and Semimetals*, vol. 80, Robert Fairman and Boris Ushkov, Éd. Elsevier, 2004, p. 103-168.
- [32] P. Knauth et H. L. Tuller, « Solid-State Ionics: Roots, Status, and Future Prospects », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, n° 7, p. 1654-1680, 2002.
- [33] R. H. Doremus et J. D. Mackenzie, « Modern aspects of the vitreous state », *Vol 2 Butterworths Lond.*, p. 1, 1962.
- [34] G. H. Frischat, *Ionic diffusion in oxide glasses*. Trans Tech Publications, 1975.
- [35] H. . Tuller, D. . Button, et D. . Uhlmann, « Fast ion transport in oxide glasses », *JNCS*, vol. 40, n° 1-3, p. 93-118, juill. 1980.
- [36] D. . Button, R. . Tandon, H. . Tuller, et D. . Uhlmann, « Fast Li⁺ ion conduction in chloroborate glasses », *JNCS*, vol. 42, n° 1-3, p. 297-306, oct. 1980.
- [37] F. A. Fusco, H. L. Tuller, et D. P. Button, « Lithium, sodium and potassium transport in fast ion conducting glasses: trends and models », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 13, n° 2, p. 157-164, mars 1992.
- [38] N. F. Mott, « The increase in the conductivity of chalcogenide glasses by the addition of certain impurities », *Philos. Mag.*, vol. 34, n° 6, p. 1101-1108, 1976.
- [39] K. Shimakawa, S. Nitta, et M. Mori, « Influence of silver additive on electronic and ionic natures in amorphous As₂Se₃ », *Phys. Rev. B*, vol. 18, n° 8, p. 4348-4354, oct. 1978.
- [40] J. Kincs et S. W. Martin, « Non-Arrhenius Conductivity in Glass: Mobility and Conductivity Saturation Effects », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, n° 1, p. 70-73, janv. 1996.
- [41] B. Meyer, F. Borsa, et S. W. Martin, « Structure and properties of lithium thio-boro-germanate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 337, n° 2, p. 166-173, juill. 2004.
- [42] A. Pradel, N. Kuwata, et M. Ribes, « Ion transport and structure in chalcogenide glasses », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, n° 16, p. S1561, avr. 2003.
- [43] N. Chbani, A. Ferhat, A.-M. Loireau-Lozac'h, et J. Dugué, « Electrical conductivity of Ag₂S-Ga₂S₃-GeS₂ glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 231, n° 3, p. 251-256, août 1998.

- [44] E. Bychkov, V. Tsegelnik, Y. Vlasov, A. Pradel, et M. Ribes, « Percolation transition in Ag-doped germanium chalcogenide-based glasses: conductivity and silver diffusion results », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 208, n° 1-2, p. 1-20, nov. 1996.
- [45] M. Kawasaki, J. Kawamura, Y. Nakamura, et M. Aniya, « Ionic conductivity of $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0.571$) glasses », *Solid State Ionics*, vol. 123, n° 1-4, p. 259-269, août 1999.
- [46] E. Bychkov, « Tracer diffusion studies of ion-conducting chalcogenide glasses », *Solid State Ionics*, vol. 136-137, p. 1111-1118, nov. 2000.
- [47] E. Bychkov, D. L. Price, et A. Lapp, « Universal trend of the Haven ratio in glasses: origin and structural evidences from neutron diffraction and small-angle neutron scattering », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 293-295, p. 211-219, nov. 2001.
- [48] E. Bychkov, D. . Price, C. . Benmore, et A. . Hannon, « Ion transport regimes in chalcogenide and chalcobalide glasses: from the host to the cation-related network connectivity », *Solid State Ionics*, vol. 154-155, p. 349-359, déc. 2002.
- [49] E. Bychkov, A. Bychkov, A. Pradel, et M. Ribes, « Percolation transition in Ag-doped chalcogenide glasses: comparison of classical percolation and dynamic structure models », *Solid State Ionics*, vol. 113-115, p. 691-695, déc. 1998.
- [50] E. Bychkov, « Superionic and ion-conducting chalcogenide glasses: Transport regimes and structural features », *Solid State Ionics*, vol. 180, n° 6, p. 510-516, 2009.
- [51] D. E. Day, « Mixed alkali glasses — Their properties and uses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 21, n° 3, p. 343-372, août 1976.
- [52] M. D. Ingram, « The mixed alkali effect revisited - a new look at an old problem », *Glas. Berichte*, vol. 67, n° 6, p. 151-155.
- [53] M. P. Thomas, N. L. Peterson, et E. Hutchinson, « Tracer Diffusion and Electrical Conductivity in Sodium-Rubidium Silicon Sulfide Glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 68, n° 2, p. 99-104, 1985.
- [54] Y. G. Vlasov et E. A. Bychkov, « Ionic and electronic conductivity in the copper-silver-arsenic-selenium glasses », *Solid State Ionics*, vol. 14, n° 4, p. 329-335, déc. 1984.
- [55] A. Bolotov, E. Bychkov, Y. Gavrilov, Y. Grushko, A. Pradel, M. Ribes, V. Tsegelnik, et Y. Vlasov, « Degenerated mixed cation effect in $\text{CuI-AgI-As}_2\text{Se}_3$ glasses: ^{64}Cu and ^{110}Ag tracer diffusion studies », *Solid State Ionics*, vol. 113-115, p. 697-701, déc. 1998.
- [56] M. Kassem, D. Le Coq, M. Bokova, et E. Bychkov, « Chemical and structural origin of conductivity changes in $\text{CdSe-AgI-As}_2\text{Se}_3$ glasses », *Solid State Ionics*, vol. 181, n° 11-12, p. 466-472, avr. 2010.
- [57] M. Kassem, « Nouveaux verres Chalcogénures $\text{CdX-AgI-As}_2\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{Se}$ ou Te) : Transport – Structure – Sensibilité ionique ». Thèse de l'Université du Littoral Côte d'Opale, 2010.
- [58] Y. Drugov, V. Tsegelnik, A. Bolotov, Y. Vlasov, et E. Bychkov, « ^{110}Ag tracer diffusion study of percolation transition in $\text{Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ glasses », *Solid State Ionics*, vol. 136-137, p. 1091-1096, 2000.
- [59] E. Sagbo, D. Houphouet-Boigny, R. Eholié, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, M. Maurin, et J. Rivet, « Etude comparative des propriétés thermiques, électriques et optiques des verres du système argent-arsenic-sélénium », *J. Solid State Chem.*, vol. 113, n° 1, p. 145-156, nov. 1994.
- [60] F. Gan, « Structure, properties and applications of chalcobalide glasses: a review », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 140, p. 184-193, 1992.

- [61] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, et R. Méallet-Renault, *Electrochimie: des concepts aux applications: Cours, travaux pratiques et problèmes corrigés*. Dunod, 2005.
- [62] E. Kazakova et Z. U. Borisova, « Electroconductivity of (Ag S)(As S) glass systems », *Fiz Khim Stekla*, vol. 6, p. 424-427, 1980.
- [63] K. Compaan et Y. Haven, « Correlation factors for diffusion in solids. Part 2.—Indirect interstitial mechanism », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 54, n° 0, p. 1498-1508, janv. 1958.
- [64] G. E. Murch, « The haven ratio in fast ionic conductors », *Solid State Ionics*, vol. 7, n° 3, p. 177-198, oct. 1982.

Chapitre III :

Structure des verres du
système ternaire



Sommaire

III.1. Spectroscopie Raman	74
III.1.a. Principes expérimentaux.....	74
III.1.b. Instruments	77
III.1.c. Résultats	78
III.1.c.1. Le verre As_2S_3	79
III.1.c.2. HgI_2 cristallin et binaire vitreux $\text{HgI}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$	82
III.1.c.3. Binaire vitreux $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$	84
III.1.c.4. Ternaire vitreux $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$	86
III.2. Techniques de diffraction.....	93
III.2.a. Diffusion des rayons X à haute énergie (HEXRD) – Mode opératoire.....	98
III.2.b. Diffusion de neutrons – Mode opératoire	100
III.2.c. Discussion des résultats.....	101
III.2.c.1. Verre As_2S_3 et binaire vitreux $\text{HgI}_2\text{-As}_2\text{S}_3$	101
III.2.c.2. Verres binaires $\text{Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$	105
III.2.c.3. Le système ternaire $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$	108
III.2.c.4. Evolution au niveau de l'ordre intermédiaire	129
III.2.c.5. Structure atomique dans le ternaire $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$	131
III.3. Relations structure – propriétés	134
III.3.a. Hypothèse 1 : le changement de type de conductivité majoritaire	134
III.3.b. Hypothèse 2 : Les chemins de conduction intrinsèques.....	134
III.3.c. Hypothèse 3 : Les chemins de conduction extrinsèques	136
III.4. Conclusions.....	140
III.5. Bibliographie	142

Les études structurales de matériaux désordonnés sont d'une grande importance puisque la connaissance de l'organisation des réseaux vitreux à courtes et moyennes distances permet d'anticiper certaines propriétés des verres. Les verres sont des matériaux complexes à caractériser structuralement. En effet, leur manque de symétrie et de périodicité empêche l'utilisation de méthodes structurales efficaces de type Rietveld. Cependant, ces difficultés peuvent être partiellement résolues en utilisant des méthodes spectroscopiques indirectes et / ou des techniques directes faisant appel aux rayonnements synchrotrons, aux réacteurs nucléaires ou encore aux sources neutroniques à spallation. Les méthodes spectroscopiques avancées telles que l'EXAFS « Extended X-ray Absorption Fine Structure » [1–4], la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [5–9], la Résonance Quadripolaire Nucléaire (RQN) [10,11], la spectroscopie Mössbauer [12–18] et la spectroscopie Raman [19–25] ont toutes prouvé leur efficacité pour résoudre la structure locale des verres chalcogénures. Pour obtenir des informations structurales au-delà de cette première sphère de coordination, il est judicieux d'avoir recours à la diffraction de rayons X haute énergie et/ou à la diffusion de neutrons pulsés [26–31].

Dans cette thèse, nous nous intéresserons dans un premier temps à la structure locale à l'aide de la spectroscopie Raman puis nous compléterons ces études à l'aide de la diffraction des rayons X à haute énergie et de la diffusion de neutrons pulsés qui donnent en plus des informations sur la première sphère de coordination des informations sur la structure plus éloignée.

III.1. Spectroscopie Raman

III.1.a. Principes expérimentaux

Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman représente avec la spectroscopie infrarouge et la diffusion inélastique de neutrons, une des branches de la spectroscopie de vibration. Elle permet à ce titre la caractérisation d'échantillons et des applications en analyse qualitative ou quantitative. Le spectre caractéristique de l'échantillon peut en général être obtenu à partir de n'importe quel état de l'échantillon : gazeux (flamme ou plasma), liquide (pur ou en

solution) ou solide (cristallin ou amorphe). L'un des avantages de la spectroscopie Raman est le fait qu'elle ne nécessite qu'un très faible volume d'échantillon (de l'ordre du micromètre cube). Par ailleurs, la gamme actuelle des rayonnements d'excitation permet le plus souvent de s'affranchir du problème de la fluorescence et il est souvent possible de travailler sans préparation particulière de l'échantillon [32].

Pour observer l'effet Raman, on éclaire le milieu par une lumière monochromatique. Cette radiation est appelée radiation excitatrice et provient, dans la grande majorité des cas, d'une source laser. Une fraction des photons constituant cette radiation est réfléchiée ou absorbée, et une fraction bien plus faible est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Parmi les photons diffusés, la plupart ont la même fréquence ν_0 que le rayonnement excitateur. Ce phénomène de diffusion sans changement de fréquence est la diffusion Rayleigh.

Pour moins d'un millièrme des photons diffusés, un changement de fréquence est observé et cela correspond à l'effet Raman. Soit ν_d la fréquence des photons ainsi diffusés, deux cas peuvent se présenter comme schématisé à la Figure III.1 :

- $\nu_d < \nu_0$, $\nu_d = \nu_0 - \nu_t$ c'est la diffusion Raman Stokes ;
- $\nu_d > \nu_0$, $\nu_d = \nu_0 + \nu_t$ c'est la diffusion Raman anti-Stokes.

Dans les deux cas, les écarts de fréquence ν_t sont égaux aux fréquences de vibration, actives en Raman, de la molécule considérée.

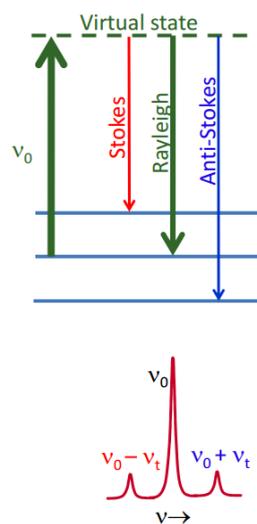


Figure III.1 : Emissions Rayleigh, Raman Stokes et Raman anti-Stokes [32]

En spectroscopie Raman de manière générale, on ne parle pas en fréquence du rayonnement (ν) mais en nombre d'ondes ($\bar{\nu}$) dont l'unité est le cm⁻¹.

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{III.1})$$

Avec c la célérité de la lumière et λ la longueur d'onde du rayonnement.

Dans un spectre Raman, chaque raie ou bande peut être caractérisée par :

- sa position dans le spectre, que l'on peut relier à la fréquence d'un mode de vibration ;
- son intensité, liée au nombre de molécules diffusantes ainsi qu'au mode de vibration considéré ;
- son état de polarisation, qui renseigne sur la symétrie du mode correspondant ;
- son profil, qui permet l'étude de mouvements ou d'interactions en phases condensées ou certaines déterminations de température en phase gazeuse.

Modélisation DFT

Les calculs *ab initio* en physique du solide permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière des systèmes étudiés, sans connaissances expérimentales. Il est ainsi possible de calculer *ab initio* avec des précisions croissantes et pour des systèmes de plus en plus grands des grandeurs aussi diverses que les propriétés mécaniques (par exemple, les coefficients élastiques), le spectre d'absorption optique ou encore les réponses à une sollicitation extérieure (par exemple, la réponse à un champ électrique). L'absence de paramètres empiriques permet de plus à ces approches d'explorer la matière dans des conditions extrêmes, inaccessibles à l'expérience. Leur caractère prédictif autorise finalement les simulations quantiques à proposer de nouveaux matériaux, avant même une synthèse expérimentale [33].

Les calculs *ab initio* reposent sur des lois physiques de base, établies sans postulats additionnels ou paramètres ajustés sur les résultats expérimentaux. Concrètement, de tels calculs débutent avec les seules propriétés des atomes constitutifs et les lois de l'électrostatique. L'équation de Schrödinger non dépendante du temps est l'équation fondamentale des calculs quantiques, au même titre que le principe fondamental de la

dynamique pour la physique classique. Elle exprime la conservation de l'énergie en termes quantiques.

La technique de modélisation utilisée est la théorie de la fonctionnelle de la densité aussi appelée DFT (Density Functional Theory). C'est une méthode de modélisation numérique issue de la chimie quantique où l'énergie est décrite par les densités de probabilité de présence des particules en un point de l'espace. Connaître cette densité permet de déterminer l'énergie E du système et le potentiel d'interaction noyau-électron. On peut alors en déduire toutes les observables.

La DFT repose sur la notion de densité, quantité dépendante de 3 variables, qui représente la probabilité de présence d'un électron en connaissance de la position de tous les autres. Ainsi, le problème de fonction d'onde électronique à $3N$ variables (avec N le nombre d'électrons considérés) est réduit à un problème à 3 variables. La DFT est basée sur les principes démontrés par Pierre Hohenberg et Walter Kohn [34], qui énoncent que seule la densité électronique de l'état fondamental du système détermine les valeurs moyennes des observables. La DFT a été popularisée par Walter Kohn et Lu Jeu Sham en 1965 grâce au formalisme de Kohn-Sham [35], qui introduit les fonctionnelles d'échange-corrélation modélisant la corrélation électronique. C'est dans l'objectif de calculer le plus exactement possible cette fonctionnelle que sont développées les méthodes DFT. De nos jours, la DFT est la méthode de calcul de propriétés chimiques la plus utilisée en chimie théorique, car elle permet de traiter la corrélation de systèmes comprenant un nombre important d'électrons.

La DFT propose certes une bonne modélisation des interactions courte-portée inter-électroniques mais présente le point faible de ne pas traiter correctement les interactions longue-portée du type forces de Van der Waals par exemple.

III.1.b. Instruments

Le système d'acquisition est un spectromètre Raman Renishaw InVia Reflex utilisant 3 sources d'excitation laser à 514,5; 632,8 et 785 nm. Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon à travers un microscope Leica DM2500 spécialement adapté au système.

La diffusion Rayleigh est éliminée grâce aux filtres diélectriques. Le signal Raman est ensuite dispersé à l'aide d'un réseau holographique et mesuré par un détecteur CCD NIR/UV

deep depletion 1024x256 pixels refroidi par effet Peltier. Un logiciel *Renishaw WiRe 4,0*[®] est utilisé pour piloter les différentes composantes de l'appareil Raman et pour commander directement tous les paramètres d'acquisition des données.

La longueur d'onde utilisée dans l'étude du système vitreux $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ est 632,8 nm pour éviter d'endommager la surface de l'échantillon. Les paramètres d'acquisition utilisés sont de manière générale 1 acquisition de 10 secondes avec la puissance du laser réglée au maximum à 0,05mW toujours dans le but de ne pas dégrader l'échantillon.

Le calcul des spectres Raman par DFT a été mené à l'aide d'un logiciel Gaussian[®] 09 en association avec son interface graphique GaussView[®] 03. Afin de trouver le meilleur compromis entre le temps de calcul et la précision des fréquences, une méthode de calcul DFT semi-empirique a été utilisée. L'optimisation des calculs DFT des fréquences a été réalisée à l'aide de la fonctionnelle hybride échange-corrélation de Becke [36] à 3 paramètres et de la fonction de corrélation Lee-Yang-Parr [37] (B3LYP) associés avec le dispositif de base 6-311+G (3df,2p). Nous avons choisi de modéliser un certain nombre de clusters de taille modérée types [38] dans des conditions telles qu'ils se trouvent comme s'ils étaient isolés en phase gazeuse. Ceci dans le but d'obtenir une structure assez précise du cluster à l'équilibre (longueurs et angles de liaisons) et d'en déduire les fréquences harmoniques actives en Raman pour chaque mode de vibration.

III.1.c. Résultats

La spectroscopie Raman est un outil puissant pour l'étude de la structure locale des matériaux désordonnés et en particulier pour l'étude des verres de chalcogénures. De plus, la modélisation des propriétés de vibration par DFT ouvre de nouvelles possibilités pour identifier des modes caractéristiques et des configurations de liaisons spécifiques qui aident à décrypter la structure de systèmes multi-composants complexes. Les recherches menées sur le système à cinq composants $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ nécessitent une approche multi-techniques combinant des techniques spectroscopiques, de diffractions et de modélisations pour comprendre et explorer cette organisation microstructurale complexe. Notre démarche pour mener à bien ce travail à consister à rappeler dans un premier temps les caractéristiques du réseau vitreux As_2S_3 puis à étudier les évolutions structurales induites de par l'ajout progressif d'un composé puis d'un deuxième.

III.1.c.1. Le verre As_2S_3

Le binaire arsenic-soufre appartient aux verres de chalcogénures classiques et a été largement étudié au travers de techniques variées de spectroscopie et de diffraction, aussi bien que par modélisation. La Figure III.2 montre des spectres Raman typiques obtenus pour le verre stœchiométrique As_2S_3 ainsi que pour deux compositions non-stœchiométriques : As_2S_4 riche en soufre et $As_2S_{2.70}$ riche en arsenic. Les spectres obtenus sont similaires à beaucoup de résultats parus dans la littérature [39–43] même en ce qui concerne les petites contributions non négligeables à 235 et 495 cm^{-1} .

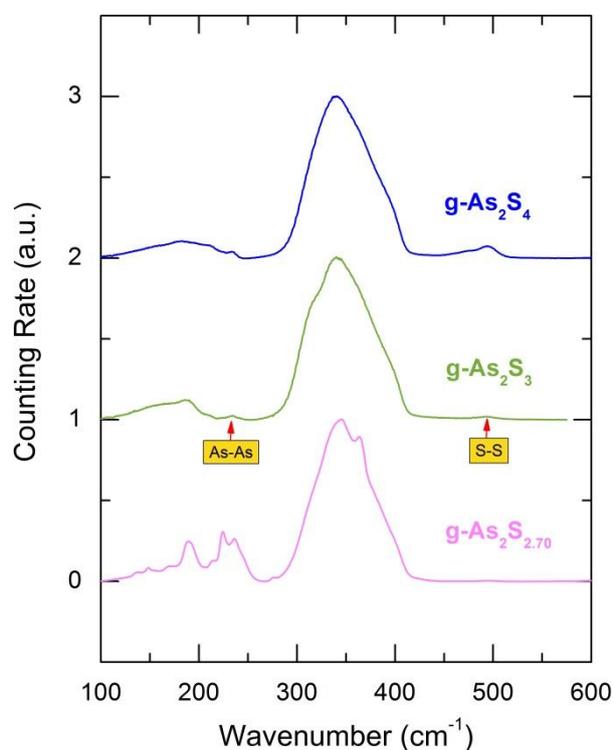


Figure III.2 : Spectres Raman typiques obtenus pour le verre stœchiométrique As_2S_3 ainsi que pour deux compositions non-stœchiométriques : As_2S_4 et $As_2S_{2.70}$

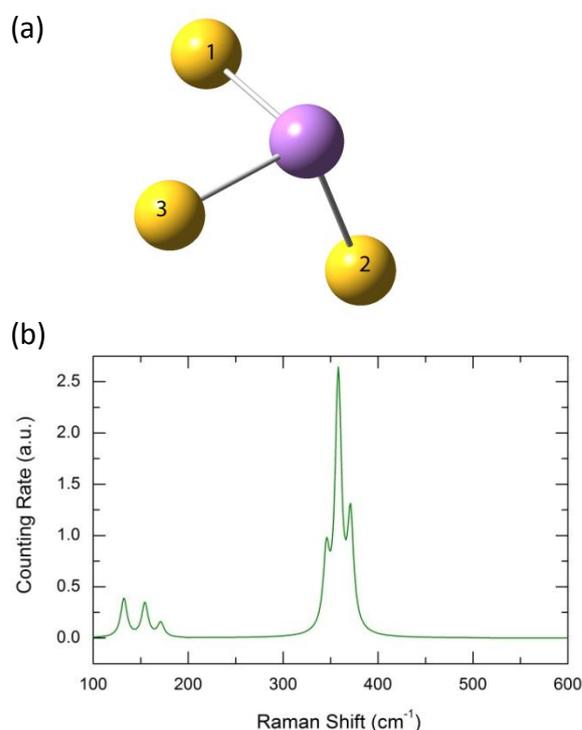


Figure III.3 : Résultats obtenus par modélisation DFT sur As_2S_3 et spectre Raman théorique associé

Les vibrations actives en Raman dans le verre As_2S_3 peuvent être grossièrement divisées en deux groupes : (i) à haute fréquence l'élongation de la liaison As-S (large et peu résolue à 340 – 345 cm^{-1}) et (ii) à basse fréquence les modes de flexion et de déformation centrés à 180 cm^{-1} . Notre modélisation DFT d'une molécule As_2S_3 isolée montre une

symétrie C_s pyramidale avec deux liaisons As-S identiques, $r_{As-S_1} = r_{As-S_2} = 2,26 \text{ \AA}$ et une liaison plus longue $r_{As-S_3} = 2,28 \text{ \AA}$. Les angles S-As-S sont également différents : $\angle S_1-As-S_3 = \angle S_2-As-S_3 = 96,2^\circ$, alors que $\angle S_1-As-S_2 = 104,1^\circ$ (Figure III.3a). Ces résultats sont très similaires aux données cristallographiques : $\angle S-As-S (1) = 96^\circ \pm 3^\circ$ et $\angle S-As-S (2) = 104,6^\circ \pm 0,6^\circ$ [44]. Les distances As-S dans l'orpiment sont cependant légèrement différentes : $r_{As-S}(1) = 2,26 \pm 0,02 \text{ \AA}$ et $r_{As-S}(2) = 2,296 \pm 0,009 \text{ \AA}$. La distance As – S moyenne dans le verre de sulfure d'arsenic est de $2,26 \pm 0,01 \text{ \AA}$ [41].

Tableau III.1: Vibrations Raman obtenues par modélisation DFT sur une molécule As_2S_3

Nombre d'ondes (cm^{-1})	Type de vibration
132	Flexion S-As-S
154	Mouvement de parapluie As-3S
171	Frétillement S-As-S
345	Elongation asymétrique As- $S_{1,2}$
358	Elongation symétrique As- $S_{1,2}$
371	Elongation As- S_3

Le spectre théorique calculé avec des largeurs de bandes Lorentziennes artificiellement fines de 8 cm^{-1} est montrée à la Figure III.3b. Nous constatons que les fréquences d'élongation déterminées par DFT sont légèrement plus élevées que les expérimentales. Comme on peut le voir dans le Tableau III.1, les élongations asymétriques A'' (As- $S_{1,2}$) et symétriques A' (As- $S_{1,2}$) sont calculées à 345 et 258 cm^{-1} respectivement, alors que l'élongation A' (As- S_3) est caractérisée par un mode de vibration à 371 cm^{-1} . Néanmoins, les résultats obtenus par nos calculs DFT sur les fréquences d'élongations symétriques et asymétriques de la liaison As-S sont similaires à celles calculées précédemment à l'aide du code NRLMOL [42]. Au contraire, les modes de déformation et de flexion calculés sont légèrement inférieurs aux expérimentaux (la flexion A' de S-As-S à 132 cm^{-1} , le mouvement de parapluie A' de As-3S à 154 cm^{-1} , et le frétillement A'' de S-As-S à 171 cm^{-1}). Un modèle plus complexe incluant deux pyramides AsS_3 partageants les sommets (ou un dimère As_2S_5) donne des résultats comparables à la molécule AsS_3 isolée. Des modes de déformations et d'élongations additionnels sont éparpillés dans les régions de plus basses ou de plus hautes fréquences et changent la forme des modes de vibrations à 180 et 340 – 345 cm^{-1} qui

deviennent respectivement larges et peu résolus. Nous ne discuterons pas d'avantage des propriétés de vibration de ce dimère puisqu'elles n'apportent aucune information nouvelle sur la structure.

Nous pouvons cependant remarquer deux caractéristiques spectroscopiques distinctes à 235 et 495 cm⁻¹ observées précédemment par beaucoup de chercheurs [39–43]. Comme montré à la Figure III.2 pour un alliage non-stœchiométrique As₂S_{2.70} riche en As, l'intensité du mode à 235 cm⁻¹ augmente en augmentant la quantité d'arsenic. Ce mode a été attribué aux molécules As₄S₄ [42] avec les liaisons As-As à 2,53 Å [41]. En effet, une des espèces cristalline As₄S₄, le pararealgar, est caractérisée par une très forte contribution bimodale à 229 et 236 cm⁻¹ [45]. Ainsi, le faible mode à 235 cm⁻¹ semble refléter le désordre chimique dans le verre As₂S₃ représenté schématiquement par la réaction suivante :



L'apparition de nouvelles espèces contenant du soufre peut soit former des ponts S-S entre les unités trigonales AsS_{3/2} suggérées dans les travaux précédents [41,43] soit former des oligomères de soufre S_n, des chaînes courtes ou même des cycles S₈. Le mode à 495 cm⁻¹ a été proposé pour être caractéristique des pont S-S et représente le mode d'élongation S-S [41,43]. L'intensité de ce mode augmente en augmentant la quantité de soufre comparé au verre stœchiométrique As₂S₃ (Figure III.2). De plus, le verre As₂S₄ riche en soufre montre également une augmentation du mode à 470 cm⁻¹, attribué au mode d'élongation symétrique du cycle S₈ [43] ou des chaînes courtes et des oligomères S_n [41]. Néanmoins, le mode à 495 cm⁻¹ a une attribution alternative. Chen [42] a suggéré que cette vibration est attribuée à l'élongation As=S dans le tétraèdre S=AsS_{3/2}, supposant qu'une partie de l'arsenic se trouve en coordination quatre. Cependant, la modélisation DFT utilisant le code NRLMOL a montré une fréquence de vibration assez élevée (537 cm⁻¹) pour ce modèle [42]. De plus, la diffraction de neutrons et de rayons X à haute énergie ne confirment pas une coordination locale de l'arsenic partiellement tétraédrique [41].

En résumé, nous pouvons conclure que dans le verre stœchiométrique As₂S₃ il y a un certain degré de désordre et des liaisons homopolaires As-As et S-S, c'est-à-dire que la constante d'équilibre de la réaction (Eq. III.2) est assez faible. D'autres analyses Raman

quantitatives et des données des techniques de diffraction de haute précision sont nécessaires pour faire une estimation fiable. Pourtant, il est clair que le désordre chimique dans le sulfure d'arsenic est négligeable comparé au verre As_2Te_3 dans lequel de 30 à 40% de liaisons As-Te hétéropolaires sont dissociées et qu'une augmentation des liaisons homopolaires Te-Te et As-As [46,47] est observée qui provoque une augmentation de la température de transition vitreuse.

III.1.c.2. HgI_2 cristallin et binaire vitreux $\text{HgI}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$

Des spectres Raman à température ambiante typiques de HgI_2 rouge et jaune sont présentés à la Figure III.4. Seuls les modes de vibration à haute fréquences sont observables dans notre gamme spectrale exploitable ($> 100 \text{ cm}^{-1}$) ce qui est en accord avec les résultats reportés dans la littérature [48–50]. L'iodure de mercure rouge stable à température ambiante montre deux modes très peu résolus A_{1g} et B_{1g} à 114 et 143 cm^{-1} [48,49] correspondant respectivement aux élongations de Hg-I symétrique et asymétrique [50]. En plus de ces contributions Raman du premier ordre, une faible diffusion bimodale à 228 et 255 cm^{-1} est observée qui correspond à des caractéristiques Raman du second ordre, probablement une combinaison de phonon $2A_{1g}$ et $A_{1g} + B_{1g}$ [49]. La molécule de HgI_2 jaune, stable au dessus de 126°C , montre un mode d'élongation étroit de la liaison Hg-I à 139 cm^{-1} [50].

L'environnement local de l'iodure de mercure dans le verre est assez proche de celui de HgI_2 moléculaire à haute température (jaune). Premièrement, l'échantillon partiellement cristallisé $0,3\text{HgI}_2\text{-}0,7\text{As}_2\text{S}_3$ montre un mode de vibration fin à 139 cm^{-1} (Figure III.5), identique à ce qui est observé dans HgI_2 jaune, en plus des caractéristiques spectrales de As_2S_3 . Ce mode d'élongation symétrique de Hg-I est plus intense d'un facteur proche de 4 pour les verres du système $(\text{HgI}_2)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ ($x = 0,1$ et $0,2$), légèrement décalé vers les plus hauts nombres d'ondes et augmente de façon monotone avec x (Figure III.6). L'angle I-Hg-I dans l'iodure de mercure cristallin jaune est proche de 2π , $\angle\text{I-Hg-I} = 178.3 \pm 0.3^\circ$ [51], nous pouvons suggérer que des molécules linéaires ou quasi-linéaires de HgI_2 sont distribuées aléatoirement dans le réseau désordonné de sulfure d'arsenic. La modélisation DFT des vibrations moléculaires de HgI_2 aussi bien que nos résultats de diffraction de neutrons discutés ultérieurement confirment la conclusion précédente

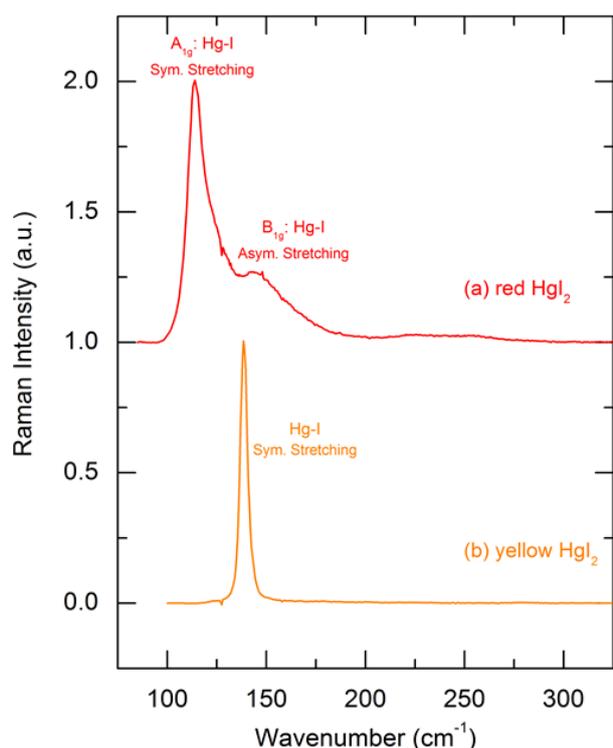


Figure III.4 : Spectres Raman des variétés rouge (a) et jaune (b) de HgI_2

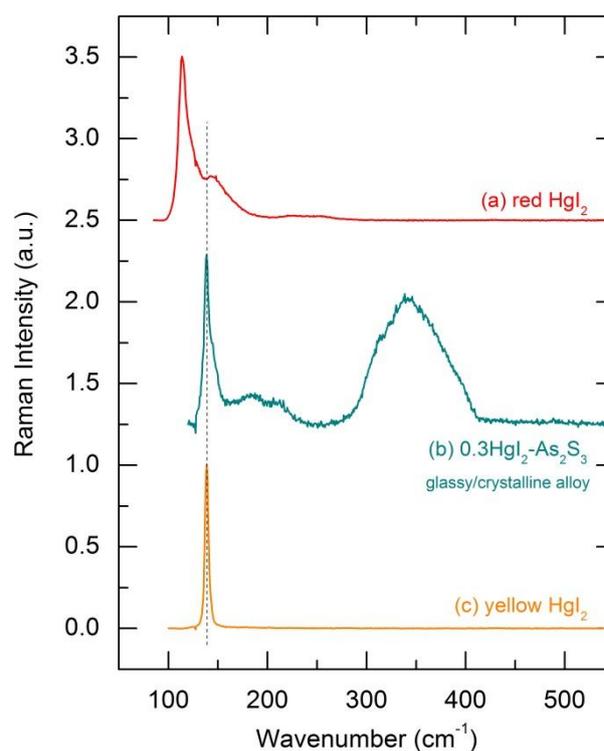


Figure III.5 : Comparaison des spectres Raman du verre binaire semi-cristallin $(\text{HgI}_2)_{0,3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,7}$ (b) et ceux des variétés rouge (a) et jaune (c) de HgI_2

Les résultats de modélisation DFT sont montrés à la figure III.7. Le modèle avec des paramètres libres donne une molécule HgI_2 linéaire et une distance Hg-I de 2,67 Å. Le seul mode actif en Raman correspond à l'élongation symétrique de Hg-I à $142,7 \text{ cm}^{-1}$. La fréquence calculée est en accord avec nos résultats expérimentaux en particulier si on tient compte d'une limite de la technique de la simulation DFT causée par deux atomes lourds : Hg et I. Cependant, la longueur de la liaison Hg-I semble légèrement surévaluée comparativement aux données cristallographiques (2,617 Å [51]) et à nos résultats pour le verre $\text{HgI}_2\text{-As}_2\text{S}_3$ (2,62 Å).

Nous remarquons aussi que le réseau vitreux de sulfure d'arsenic ne change pas de manière significative avec l'addition de HgI_2 . La contribution large et peu résolue à $340 - 345 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux élongations symétriques et asymétriques de la liaison As-S reste inchangée (Figure III.6). Néanmoins, l'intensité du mode de déformation à basse fréquence centrée autour de 180 cm^{-1} augmente. La fragmentation du réseau lié due à l'ajout de molécules de HgI_2 correspondant à une diminution de la température de transition vitreuse semble être une raison possible des changements observés.

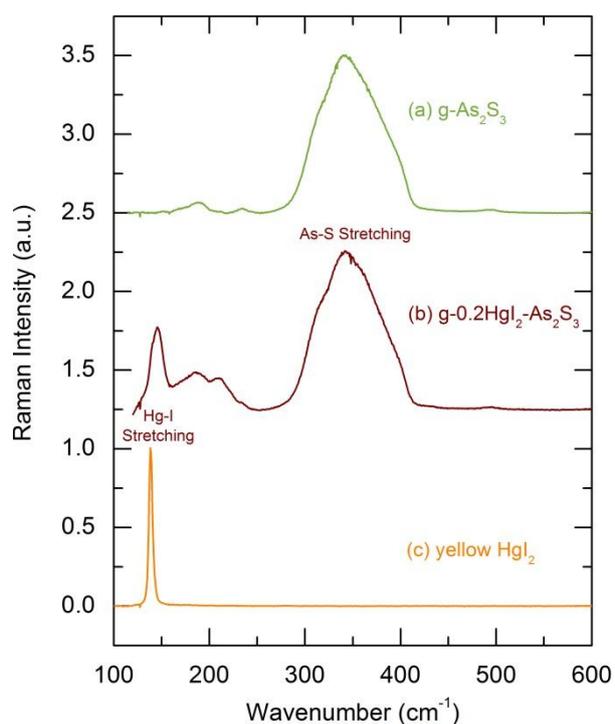


Figure III.6: Comparaison des spectres Raman des verres As_2S_3 (a), $0,2\text{HgI}_2\text{-}0,8\text{As}_2\text{S}_3$ (b) et de HgI_2 jaune (c)

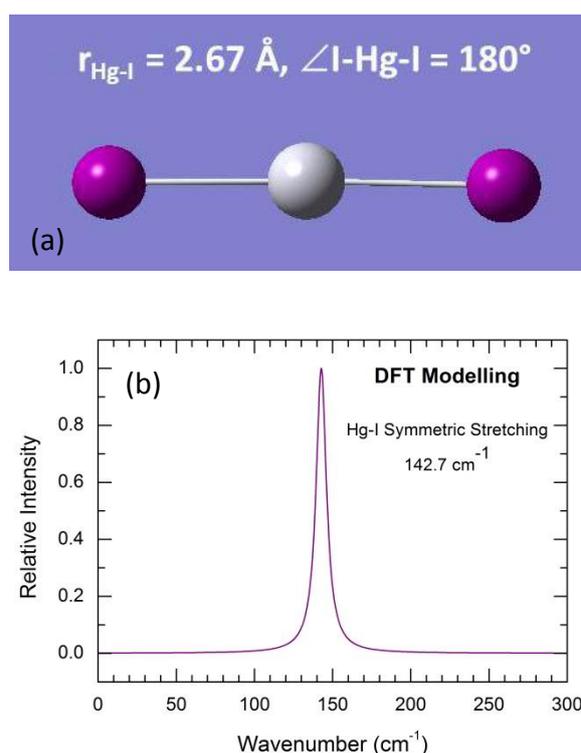


Figure III.7 : (a) Résultats obtenus par modélisation DFT sur HgI_2 et (b) spectre Raman théorique associé

III.1.c.3. Binaire vitreux $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$

Des spectres Raman à température ambiante typiques du système vitreux $(\text{Ag}_2\text{S})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-y}$ sont présentés à la Figure III.8, avec pour exemple $y = 0 ; 0,05 ; 0,35 ; 0,50$ et $0,65$. Les verres du binaire $\text{Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ sont homogènes dans deux régions : (a) la région des verres pauvres en Ag avec $y < 0,05$ (2 % at. Ag), et (b) la région des verres riches en Ag avec $y \geq 0,40$ (19 % at. Ag). Les verres avec des concentrations intermédiaires en argent subissent une séparation de phases [52–54]. Les verres étudiés sont donc homogènes ou sont à la limite de la séparation de phases.

La diffusion Raman des verres pauvres en Ag ($y = 0,05$) est quasiment identique à celle du verre pure de sulfure d'arsenic. L'augmentation de la concentration en Ag_2S au-dessus de 35 % molaire permet d'observer des changements systématiques dans le spectre. Un mode distinct à 375 cm^{-1} apparaît et augmente en intensité avec y . Au contraire, les vibrations caractéristiques entre 300 et 340 cm^{-1} diminuent. Un mode additionnel aux environs de 230 cm^{-1} apparaît et pousse avec l'augmentation de la concentration en argent

alors que les modes de déformations à basses fréquences des unités pyramidales $\text{AsS}_3/2$ sont difficilement visibles pour les verres riches en Ag. Le mode à 375 cm^{-1} a déjà été observé dans les verres riches en argent Ag- AsS_2 [43,55] et a été attribué à l'élongation dans As- S_t du soufre terminal S_t similaire à ce qui est observé dans le cristal AgAsS_2 .

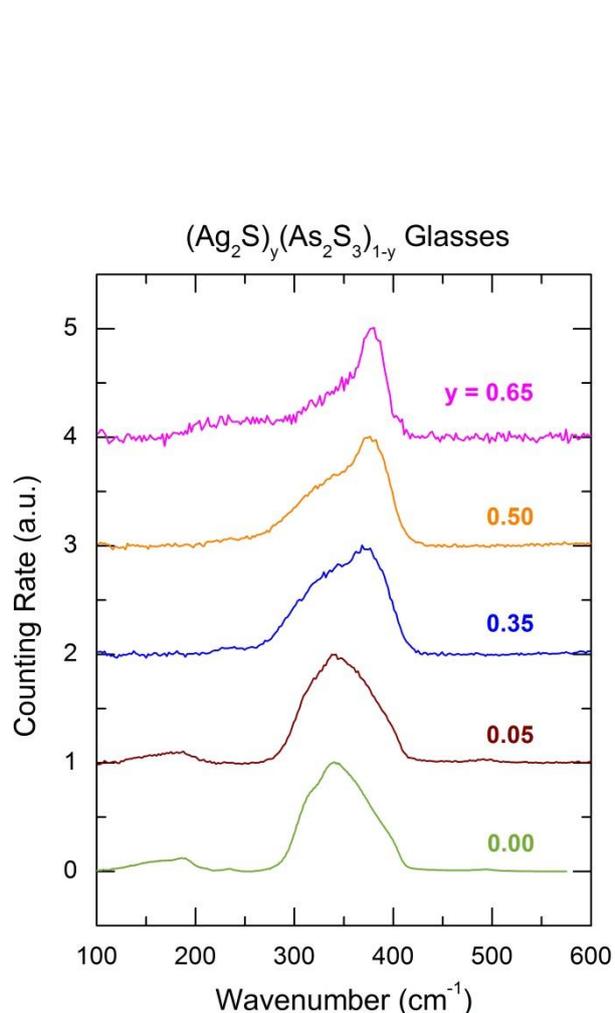


Figure III.8 : Spectres Raman typiques à température ambiante du système vitreux $(\text{Ag}_2\text{S})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-y}$

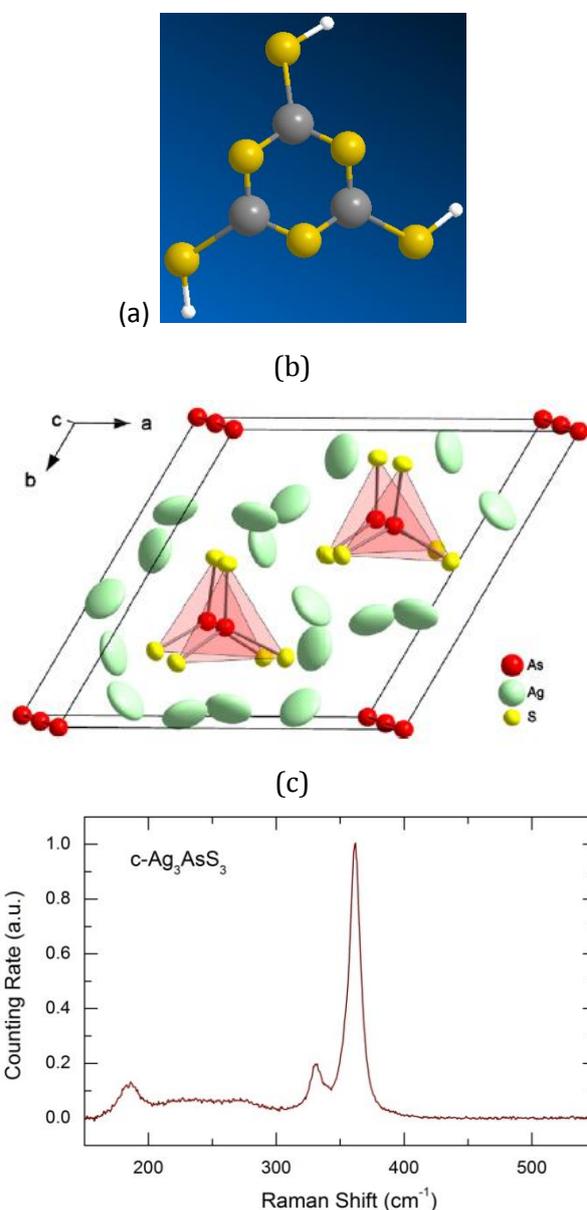


Figure III.9 : (a) Groupement As_3S_6 de symétrie C_{3v} ; (b) Structure de Ag_3AsS_3 ; (c) Spectre Raman du composé cristallisé Ag_3AsS_3

Les deux structures cristallines connues de AgAsS_2 (smithite [56] et trechmannite [57]) contiennent des cycles As_3S_6 reliés entre eux par l'argent. Les groupements As_3S_6

peuvent avoir une symétrie C_{3v} (Figure III.9a [57]) ou C_s [56]. Les liaisons As-S_b pontantes dans le cycle ont une longueur de $2,31 \pm 0,03 \text{ \AA}$ alors que les liaisons terminales ont une longueur de $2,22 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Les principales vibrations caractéristiques dans la smithite apparaissent à 375 cm^{-1} [43] et sont liées aux liaisons As-S_t plus courtes comparées aux longueurs de liaisons moyennes As-S_b dans le verre As_2S_3 ($2,26 \text{ \AA}$ [41]).

Pour $0,50 < y \leq 0,65$, les verres du système binaire étudié $(\text{Ag}_2\text{S})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-y}$ sont plus riches en argent que AgAsS_2 ($y = 0,50$) et la question des changements structuraux attendus dans ces verres se pose. Les seconds cristaux à se former dans le système $\text{Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ ont comme stœchiométrie Ag_3AsS_3 [52]. Les structures hexagonales (proustite) [58,59] et monoclinique (xanthoconite) [60] de Ag_3AsS_3 sont formées de structures pyramidales trigonales isolées AsS_3 connectées en feuillets doubles par l'argent (Figure III.9.b). Toutes les espèces soufrées sont terminales mais la distance moyenne As-S_t dans les deux structures de Ag_3AsS_3 ($2,25 \pm 0,02 \text{ \AA}$) et plus grande que dans AgAsS_2 . Nous avons mené des mesures Raman sur le composé cristallisé Ag_3AsS_3 . La vibration caractéristique la plus intense, probablement l'élongation As-S_t , apparait à 362 cm^{-1} (Figure III.9c) et semble cohérente avec les longueurs de liaisons As-S_t dans Ag_3AsS_3 .

Pour résumé, nous pouvons conclure que le mode de vibration caractéristique à 375 cm^{-1} dans le spectre de $\text{Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ vitreux est lié à l'élongation As-S_t , et même les liaisons courtes As-S_t restent invariantes dans la gamme de compositions étudiées, $0,35 \leq y \leq 0,65$. En augmentant la concentration en argent, la population d'espèces avec soufres terminaux S_t augmente et celle des soufres pontants diminue respectivement avec des changements systématiques dans l'intensité des spectres Raman. L'origine du nouveau mode basse fréquences à 230 cm^{-1} qui augmente également avec y n'est pas claire. Une modélisation DFT des groupes AsS_3Ag_3 et $\text{As}_3\text{S}_6\text{Ag}_3$ est prévue pour avoir une meilleure compréhension des spectres Raman du système vitreux $\text{Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$.

III.1.c.4. Ternaire vitreux $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$

Nous avons étudié quatre séries du ternaire vitreux $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$: (A) $(\text{HgI}_2)_x(\text{Ag}_2\text{S})_{0,5-x/2}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,5-x/2}$ dans laquelle l'augmentation de la concentration en HgI_2

conduit à une diminution des concentrations en Ag₂S et en As₂S₃, (B) (Hgl₂)_{0,2}(Ag₂S)_y(As₂S₃)_{0,8-y} avec une concentration constante en Hgl₂ à 20 % mol. et des fractions variables en Ag₂S et en As₂S₃, (C) (Hgl₂)_x(Ag₂S)_{0,5-x}(As₂S₃)_{0,5}, dans laquelle l'iodure de mercure a été substitué par le sulfure d'argent à concentration constante en As₂S₃ à 50% mol. et (D) (Hgl₂)_x(Ag₂S)_{0,4}(As₂S₃)_{0,6-x} avec une concentration constante en sulfure d'argent à 40% mol. et en augmentant la fraction en Hgl₂.

Série A

Les spectres Raman des échantillons vitreux à faibles valeurs de x (0 ≤ x ≤ 0,25) et à hautes valeurs de x (x ≥ 0,30) ou des échantillons partiellement cristallisés (x > 0,40) de la série A sont présentés respectivement aux Figures III.10 et III.11. L'addition d'iodure de mercure cause des changements systématiques dans le spectre. Premièrement, l'intensité de l'élongation As-S_t à 375 cm⁻¹ diminue avec x et celle de l'élongation symétrique ou asymétrique de As-S_b (pics caractéristiques non résolus entre 300 et 350 cm⁻¹) relatif aux ponts sulfures augmente. Les deux intensités deviennent comparables pour les verres à haute valeur de x (x > 0,25). Un mode non-identifié à basse fréquence à 230 cm⁻¹ diminue également et devient difficile à observer au-dessus de x = 0,10. Étonnamment, les verres à faible valeur de x ne montrent aucune vibration de l'iodure de mercure (Figures III.4 et III.6). En d'autres mots, cela signifie qu'une transformation chimique ou structurale des molécules de Hgl₂ dans les verres du ternaire Hgl₂-Ag₂S-As₂S₃ a lieu.

Une simple réaction d'échange du type



qui provoque l'apparition de molécules de sulfure de mercure dans le réseau vitreux semble improbable. Le cinabre trigonal α-HgS consiste en une chaîne hélicoïdale -S-Hg-S-Hg-S- compatible avec la formation de verres (la limite de concentration en HgS dans le système vitreux HgS-As₂S₃ est d'environ 40% mol. [61]) qui montre un mode A₁ à 256 cm⁻¹ très intense [62,63]. Ce mode caractéristique n'est pas observé dans nos spectres Raman (Figures III.10 et III.11).

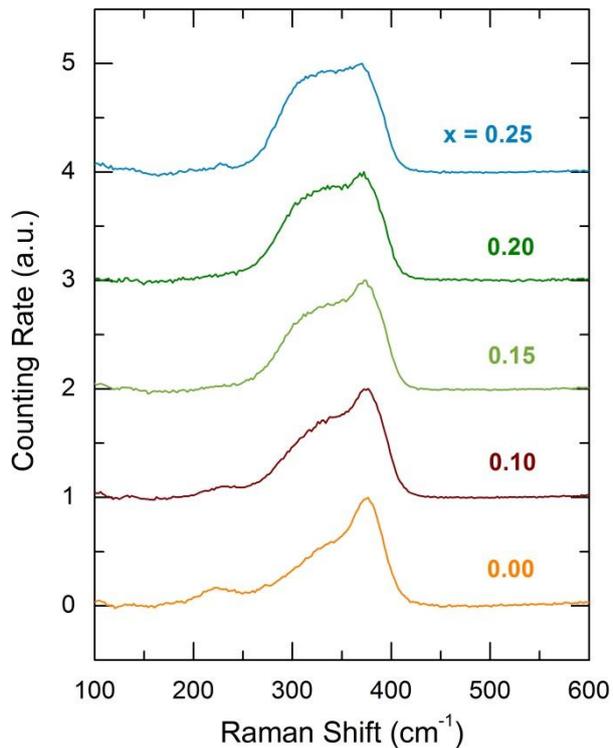


Figure III.10 : Spectres Raman de la série A $(\text{HgI}_2)_x(\text{Ag}_2\text{S})_{0,5-x/2}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,5-x/2}$ avec $0 \leq x \leq 0,25$

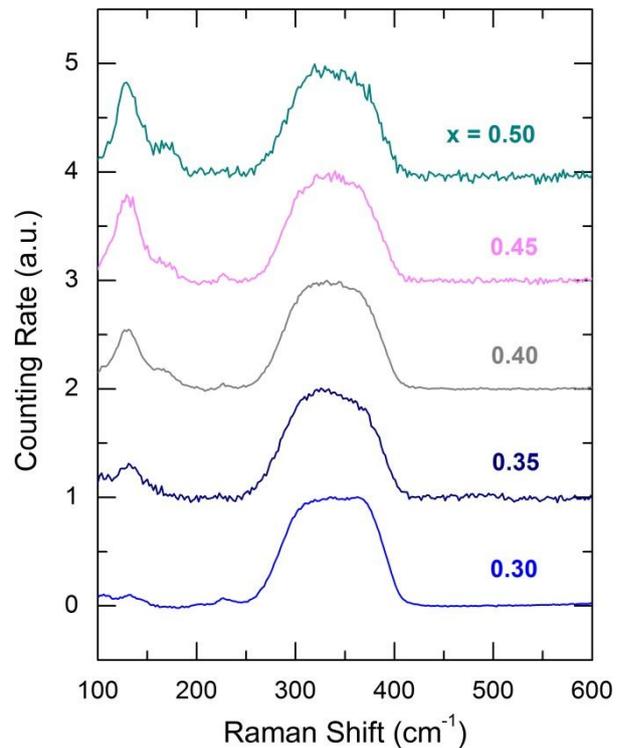


Figure III.11 : Spectres Raman de la série A $(\text{HgI}_2)_x(\text{Ag}_2\text{S})_{0,5-x/2}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,5-x/2}$ avec $0,30 \leq x \leq 0,50$

Cependant, les verres de la série A à hautes valeurs de x montrent d'autres résultats intéressants. Pour $[\text{HgI}_2]/[\text{Ag}_2\text{S}] \geq 1$, les modes basses fréquences relatifs à l'iodure de mercure apparaissent et augmentent de façon monotone avec x (Figure III.11). La fréquence de vibration des modes caractéristiques les plus intenses montrent un décalage vers les basses fréquences en augmentant x depuis 133 cm^{-1} pour $x = 0,30$ à 128 cm^{-1} pour $x = 0,50$. Les positions des pics et les largeurs de raies sont différentes de celles caractéristiques des molécules de HgI_2 dans le système vitreux binaire $\text{HgI}_2\text{-As}_2\text{S}_3$ (Figure III.6). Prenant en compte le caractère bimodale de ces vibrations avec la faible résolution des modes à plus hautes fréquences à $168 - 172 \text{ cm}^{-1}$, nous pouvons affirmer que la nature de l'iodure de mercure dans les verres à hautes valeurs de x est non-moléculaire, assez similaire au HgI_2 rouge avec une structure tétraédrique semi-conductrice ($N_{\text{Hg-I}} = 4$, $N_{\text{I-Hg}} = 2$, $\angle\text{I-Hg-I} = 108^\circ \pm 5^\circ$ [51]). Néanmoins, nous pouvons remarquer une différence non-négligeable dans les modes A_{1g} (114 cm^{-1}) et B_{1g} (143 cm^{-1}) de l'iodure de mercure rouge comparé aux verres à hautes valeurs de x ($+16 \text{ cm}^{-1}$ ou $+27 \text{ cm}^{-1}$ respectivement). Par conséquent, la structure locale du HgI_2 non-moléculaire dans les verres de la série A peut être assez différente de celle du cristal.

Série B

Des spectres Raman typiques de la série vitreuse B, $(\text{HgI}_2)_{0,2}(\text{Ag}_2\text{S})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,8-y}$, avec des valeurs faibles et élevées de y (concentration en sulfure d'arsenic) sont présentés respectivement aux Figures III.12 et III.13. Pour les faibles valeurs de y ($y \leq 0,20$), le mode d'élongation de Hg-I à 145 cm^{-1} diminue de façon monotone, se décale vers les basses fréquences ($136\text{-}133 \text{ cm}^{-1}$), devient plus large et disparaît finalement pour $[\text{HgI}_2]/[\text{Ag}_2\text{S}] > 1$ (Figure III.10). La principale élongation caractéristique de As-S_b à 340 cm^{-1} s'élargit systématiquement dans les basses fréquences alors que le mode d'élongation de As-S_t ne commence à se développer clairement dans les hautes fréquences qu'à partir de $y > 0,15$. Cette tendance continue pour les verres à hautes valeurs de y où l'amplitude des pics de As-S_t sont les plus intenses. Contrairement à la série A, la position des pics montre un décalage vers les hautes fréquences en augmentant la concentration en sulfure d'arsenic : 372 cm^{-1} pour $y = 0,40$ mais 388 cm^{-1} pour $y = 0,65$ (Figure III.13).

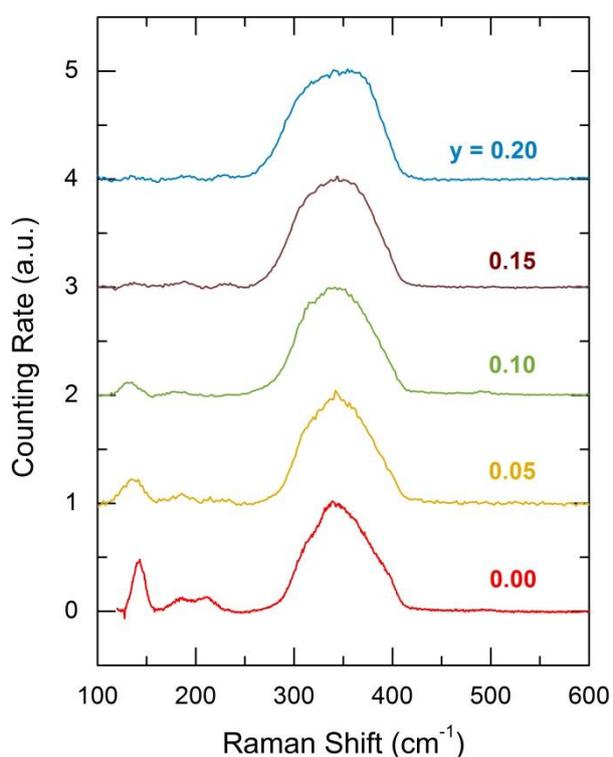


Figure III.12 : Spectres Raman de verres de la série B $(\text{HgI}_2)_{0,2}(\text{Ag}_2\text{S})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,8-y}$ avec $0 \leq y \leq 0,20$

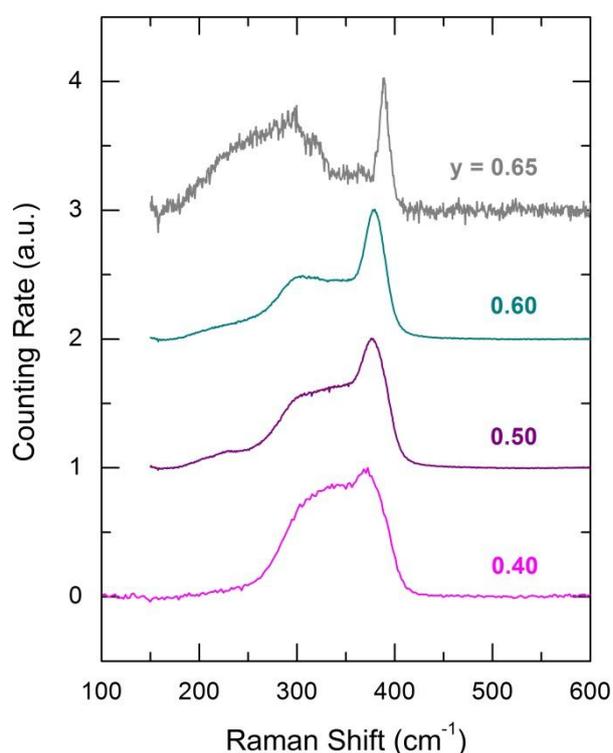


Figure III.13 : Spectres Raman de verres de la série B $(\text{HgI}_2)_{0,2}(\text{Ag}_2\text{S})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,8-y}$ avec $0,40 \leq y \leq 0,65$

Comme dans la série A, l'intensité du mode d'élongation As-S_b relatif aux atomes de soufres pontants (caractéristique multimodale entre 290 et 350 cm^{-1}) diminue de façon

monotone en augmentant la concentration en argent. Pour les verres riches en argent ($y > 0,40$) le mode à basses fréquences à 230 cm^{-1} apparaît également et augmente avec y . La composition semi-cristalline $y = 0,65$ montre des vibrations caractéristiques principales à 200 et 300 cm^{-1} très larges et mal résolues en plus de l'élongation de As-S_b et As-S_t . Comme mentionné précédemment, une modélisation DFT des groupements contenant de l'argent est nécessaire pour comprendre les observations structurales caractéristiques des verres riches en argent.

Série C

Les verres de la série C $(\text{HgI}_2)_x(\text{Ag}_2\text{S})_{0,5-x}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,5}$ révèlent des évolutions systématiques similaires en ce qui concerne les modes d'élongation des liaisons Hg-I , As-S et As-S_t en fonction de la composition du verre. Comme attendu, les verres riches en HgI_2 ($0,30 \leq x \leq 0,45$) montrent des modes de basses fréquences relatifs aux vibrations de Hg-I (Figure III.14). La nature de la composition semi-cristalline pour l'échantillon $y = 0,45$ semble être essentiellement moléculaire. Cependant, la large contribution caractéristique à 140 cm^{-1} suggère à la fois des contributions moléculaires et non-moléculaires de HgI_2 . La présence d'iodure de mercure non-moléculaire dans le verre devient très claire pour $0,30 \leq x \leq 0,375$. Le pic principal apparaît être plus symétrique, décalé à 130 cm^{-1} et accompagné d'une contribution à 170 cm^{-1} . Une situation similaire a été observée pour les verres de la série A riches en HgI_2 . Comme précédemment, les vibrations caractéristiques de HgI_2 disparaissent au-dessus du rapport équimolaire $[\text{HgI}_2]/[\text{Ag}_2\text{S}]$ à $y = 0,25$.

Les contributions assez symétriques de l'élongation de As-S_b à 340 cm^{-1} restent invariantes entre $y = 0,375$ et $y = 0,20$ (Figures III.14 et III.15). Pour de plus faibles valeurs de y (et plus hautes concentrations en Ag_2S), $[\text{HgI}_2]/[\text{Ag}_2\text{S}] < 0,5$, l'élongation symétrique à 375 cm^{-1} de As-S_t devient visible comme le mode basse fréquence à 230 cm^{-1} .

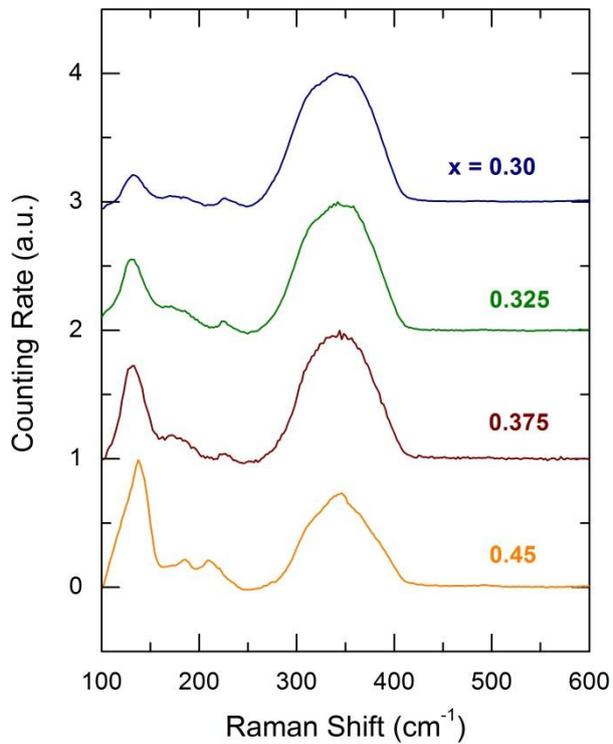


Figure III.14 : Spectres Raman des verres de la série C $(\text{HgI}_2)_x(\text{Ag}_2\text{S})_{0.5-x}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5}$ avec $0,30 \leq x \leq 0,45$

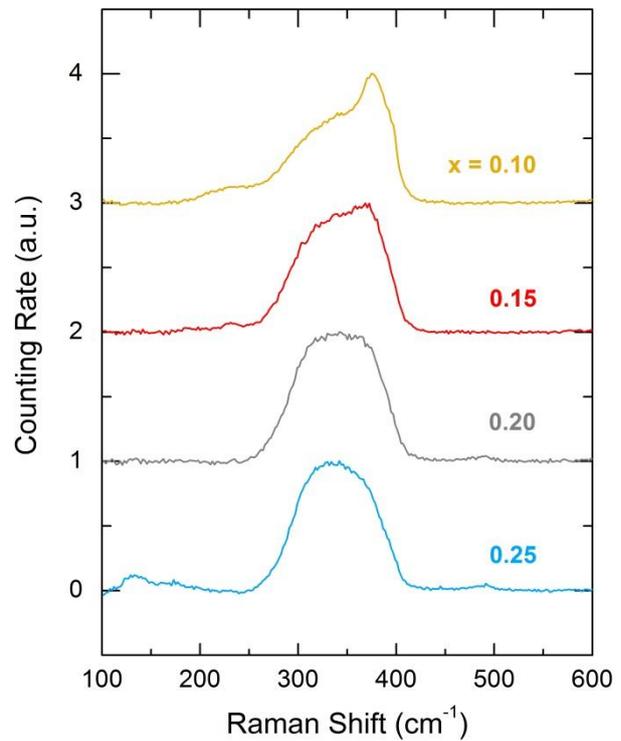


Figure III.15 : Spectres Raman des verres de la série C $(\text{HgI}_2)_x(\text{Ag}_2\text{S})_{0.5-x}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5}$ avec $0,10 \leq x \leq 0,25$

Série D

Les verres de la série D $(\text{HgI}_2)_x(\text{Ag}_2\text{S})_{0,4}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,6-x}$, ne révèlent aucun comportement particulier comparé aux verres des précédentes séries. Des spectres Raman typiques sont présentés à la Figure III.16 et montrent (1) une diminution systématique du mode de vibration à 375 cm^{-1} de As-S_t avec une augmentation de la concentration en iodure de mercure x et (2) des changements caractéristiques dans la forme des pics de As-S_b . Des pics assez symétriques entre 290 et 350 cm^{-1} pour $x = 0,0$ deviennent clairement asymétriques avec un mode dominant à 300 cm^{-1} pour la composition à $x = 0,40$ à la limite du domaine vitreux (seulement 20% mol. du formateur de réseau As_2S_3). Une tendance similaire a été observée pour le verre de la série B avec $y = 0,60$ $(\text{HgI}_2)_{0,2}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,6}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,2}$ (Figure III.13), avec la même concentration en sulfure d'arsenic mais une concentration plus élevée en Ag_2S .

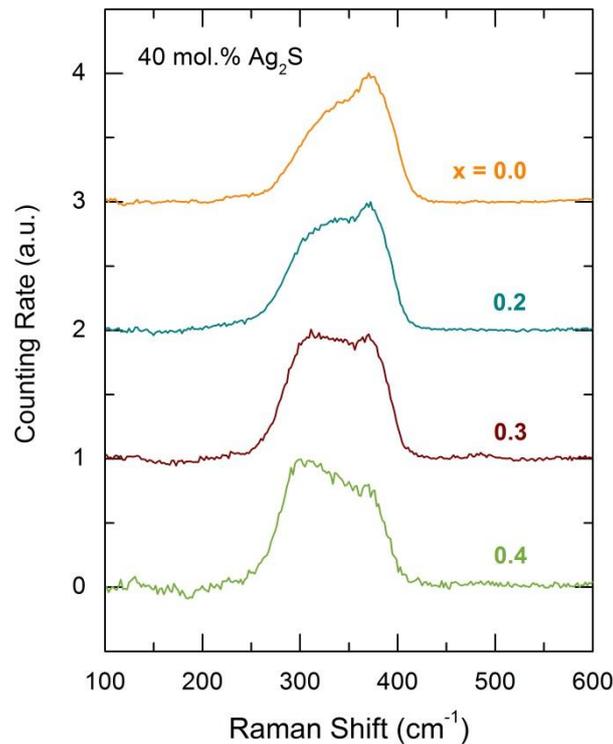


Figure III.16 : Spectres Raman des verres de la série D $(\text{HgI}_2)_x(\text{Ag}_2\text{S})_{0,4}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,6-x}$ avec $0 \leq x \leq 0,4$

En résumé, l'essentiel des informations structurales extraites des spectres Raman du système vitreux ternaire $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ peut être formulé ainsi :

- Les verres sont formés de pyramides trigonales AsS_3 avec des soufres pontants S_b et terminaux S_t dont le rapport dépend de la concentration en argent dans le verre. Les verres avec très peu, ou pas du tout, de HgI_2 contiennent une part importante de liaisons As-S_t lié en particulier à la présence de cycles As_3S_6 similaires à eux trouvés dans les cristaux polymorphes AgAsS_2 . Le mode d'élongation à 375 cm^{-1} de As-S_t devient prédominant pour les verres riches en argent ce qui indique la présence de $\text{As}_3(\text{S}_b)_3(\text{S}_t)_3$ ou de groupes similaires ou bien même de pyramides isolées $\text{As}(\text{S}_t)_3$.
- L'iodure de mercure dans le verre à $1 < [\text{HgI}_2]/[\text{Ag}_2\text{S}]$ (ou de manière équivalente $0 < [\text{Ag}_2\text{S}]/[\text{HgI}_2] < 1$) existe à la fois sous forme moléculaire (linéaire ou quasi-moléculaire) similaire à la forme jaune de HgI_2 à haute température mais également sous la forme d'unités structurales non-moléculaires similaires à celles dans l'iodure de mercure rouge constituées de tétraèdres $\text{HgI}_{4/2}$ reliés par les sommets. Les verres du binaire $\text{HgI}_2\text{-As}_2\text{S}_3$ et les verres ternaires pauvres en argent contiennent principalement du HgI_2 moléculaire.

- L'argent et le mercure ne sont pas distribués de manière aléatoire dans le réseau vitreux mais semblent être dans le voisinage ou en contact étroit l'un de l'autre. Par conséquent, ils interagissent et pour $[Hgl_2]/[Ag_2S] \leq 1$ il n'y a plus de Hgl₂ moléculaire ou autres espèces binaires contenant Hg-I. La gamme d'interaction semble assez large puisque l'addition de Hgl₂ change également la topologie des pyramides AsS₃ dans les verres ternaires Hgl₂-Ag₂S-As₂S₃ diminuant le nombre de liaisons terminales As-S_t.

III.2. Techniques de diffraction

Le choix a été fait d'utiliser à la fois la diffraction des rayons X à haute énergie et la diffusion neutronique car ce sont des techniques qui présentent une certaine complémentarité.

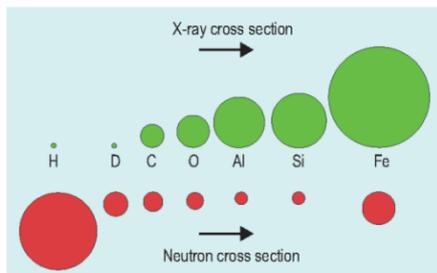


Figure III.17 : Comparaison des sensibilités de certains éléments aux rayons X et aux neutrons [64]

Element	Neutrons \bar{b} (fm)	X-rays f_0
Ag	5.92	47
S	2.85	16
As	6.58	33
Hg	12.69	80
I	5.28	53

Tableau III.2 : Sections efficaces de diffusion aux neutrons et aux rayons X des éléments impliqués dans les verres réalisés

Les sections efficaces de diffusion présentées ci-dessus montrent que la sensibilité de la diffraction des rayons X dépend de la taille du nuage électronique alors que la sensibilité en diffusion de neutrons dépend de la taille relative du noyau de l'atome.

Le manque de périodicité qui est une caractéristique des matériaux amorphes est la raison pour laquelle on ne peut définir exactement la structure de ces matériaux mais les techniques de diffraction utilisées permettent d'obtenir un arrangement moyen des atomes autour de chaque espèce atomique. Les deux techniques employées se basent sur les mêmes principes sauf que dans un cas ce sont des neutrons qui sont diffractés et dans l'autre ce sont des électrons.

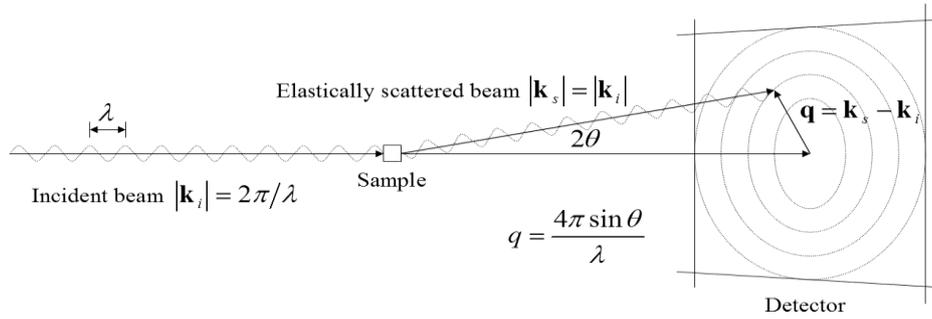


Figure III.18 : Schéma de principe de la diffraction

Grâce à ces deux méthodes on a accès à un large domaine de vecteurs de diffusion $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ où θ représente l'angle de diffraction et λ la longueur d'onde de la radiation. En effet, plus le domaine de vecteurs de diffusion disponible est grand et plus la résolution dans l'espace réel sera bonne. Les neutrons pulsés ($\lambda_{\min} = 0.05\text{-}0.1 \text{ \AA}$) et les rayons X durs ($0.05 \text{ \AA} \leq \lambda \leq 0.2 \text{ \AA}$) permettent d'atteindre des valeurs de Q d'une valeur proche de 40 \AA^{-1} , ce qui est très avantageux comparé aux $\approx 10 \text{ \AA}^{-1}$ obtenus avec des diffractomètres de laboratoire utilisant la raie K_α du Cuivre.

Le facteur de structure $S(Q)$ et la fonction de corrélation de paires $g(r)$ caractérisent l'ordre local dans le matériau. Les travaux de Y. Waseda décrivent précisément la technique de diffusion et des méthodes de calculs à employer [65]. Nous faisons ici un cours exposé du formalisme que nous avons utilisé dans cette étude dans le cas de la diffraction des rayons X à haute énergie. .

Dans le formalisme de Faber-Ziman [66], le facteur de structure est relié à l'intensité cohérente diffractée par l'équation suivante :

$$S(Q) = \frac{I_{coh} - \langle |f(Q)|^2 \rangle}{\langle |f(Q)|^2 \rangle} + 1 \quad (\text{III.4})$$

où $\langle |f(Q)|^2 \rangle = |\sum_i c_i f_i|^2$ et $\langle |f(Q)|^2 \rangle = \sum_i c_i |f_i|^2$ sont respectivement le carré de la moyenne et la moyenne des carrés du facteur de diffusion atomique et $f_i = f_i^0(Q) + f_i'(E) + i f_i''(E)$. Ici $\langle \ \rangle$ signifie une moyenne sur tous les atomes i du système.

Dans nos calculs, les facteurs de diffusion f^0 sont calculés à partir des tables de Waasmaier et Kirfel [67] et les facteurs de dispersion anormale f' et f'' sont tirés des tables de Henke [68] ou de Sasaki [69].

Il faut noter que l'intensité cohérente, n'est pas accessible directement à partir de l'intensité diffractée qui contient aussi plusieurs contributions :

- diffusion de l'air
- diffusion incohérente
- diffusion multiple

Afin d'obtenir l'intensité cohérente, il est nécessaire de corriger la mesure en prenant en compte ces contributions et faire un certain nombre de corrections d'absorption dues à la géométrie de l'échantillon.

Un logiciel développé au laboratoire permet d'effectuer toutes ces corrections et d'obtenir la fonction de corrélation de paires. Ces programmes sont basés sur la procédure décrite par Wagner [70]. Selon cette méthode, l'intensité diffusée s'écrit :

$$I(2\theta, Q) = I_p [A(2\theta, E, E')P(2\theta)I_{coh}(Q) + I_{mult}^{coh}(Q) + A(2\theta, E, E')P(2\theta)I_{incoh}(Q) + I_{mult}^{incoh}(Q)] \quad (III.5)$$

avec :

- I_p = Intensité de faisceau primaire
- $I_x(Q)$ = Intensité cohérente et incohérente diffusée
- $A(2\theta, E)$ = coefficient d'atténuation
- I_{mult} = diffusion multiple
- $P(2\theta, E)$ = facteur de polarisation
- $E' = E/(1+0.00392E \sin^2(\theta))$

Le coefficient $A(2\theta, E)$ est un terme d'atténuation dépendant de la géométrie de l'échantillon. Il est calculé en intégrant le chemin optique du faisceau de rayons X sur le volume irradié de l'échantillon.

Dans la pratique, la diffusion de l'air, importante seulement aux petits angles est enregistrée au cours d'une expérience sans échantillon et soustraite. La diffusion multiple est éliminée analytiquement en utilisant la procédure de Warren and Mozzi [71] et l'intensité de diffusion Compton est calculée en utilisant les valeurs tabulées par Balyuzi [72].

Dans le cas d'un système à n composants comme c'est souvent le cas, la théorie de Faber-Ziman permet de définir le facteur de structure $S(Q)$ total comme la somme pondérée des $n(n+1)/2$ facteurs de structure partiels S_{ij} correspondant à chacune des paires atomiques présentes dans le composé :

$$S(Q) = \sum_{i,j} W_{ij} S_{ij}(Q) \quad (III.6)$$

Les facteurs W_{ij} sont les poids des différents facteurs de structures partiels et se calculent à partir des facteurs de diffusion f_i et des concentrations atomiques c_i :

$$W_{ij} = \frac{c_i c_j f_i(Q) f_j^*(Q)}{|f(Q)|^2} \quad (III.7)$$

Quand $Q \rightarrow \infty$, $I_{coh} \rightarrow \langle |f(Q)|^2 \rangle$ et $(S(Q) - 1) \rightarrow 0$. Cela permet de faire la normalisation de la courbe expérimentale aux grandes valeurs de Q .

Lorsque $Q \rightarrow 0$, l'intensité cohérente $I_{coh} \rightarrow 0$ et $(S(Q) - 1) \rightarrow - \langle f(0)^2 \rangle / \langle f(0) \rangle^2$.

Cette valeur permet de vérifier que la normalisation est correcte aux faibles valeurs de Q .

La structure peut être décrite dans l'espace réel à partir de sa fonction de corrélation de paires, $g(r)$, qui est relative à la probabilité de trouver un atome à une position relative r par rapport à un atome de référence à l'origine. La position des pics de $g(r)$ permet alors de déterminer les distances interatomiques. $g(r)$ est calculé à partir de la transformée de Fourier du facteur de structure $S(Q)$:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho} \int_0^{Q_{max}} Q [S(Q) - 1] \frac{\sin Qr}{r} M(Q) dQ \quad (III.8)$$

où ρ est le nombre d'atomes par unité de volume calculé à partir de la densité du matériau. Les données expérimentales étant limitées angulairement et donc en Q , la transformée de Fourier du facteur de structure n'est pas intégrable jusqu'à l'infinie. Ceci entraîne l'apparition de lobes parasites autour des pics dus à la fenêtre d'intégration. Afin d'éviter cela, on utilise généralement une fonction de modification $M(Q)$, qui décroît lentement jusqu'à 0 à Q_{max} . La fonction de modification généralement utilisée est la fonction Lorch [73] :

$$M(Q) = \begin{cases} \frac{\sin(Q\pi/Q_{max})}{Q\pi/Q_{max}}, & Q \leq Q_{max} \\ 0, & Q \geq Q_{max} \end{cases} \quad (III.9)$$

comme pour le facteur de structure, la fonction $g(r)$ totale est une somme pondérée des facteurs de structure partiels.

Pour le calcul de la coordinence, on définit généralement la fonction de distribution radiale (RDF ou $N(r)$)

$$N(r) = 4\pi r^2 \rho g(r) \quad (III.10)$$

$N(r)dr$ a une interprétation physique directe, défini comme le nombre d'atomes se trouvant dans une gamme $(r, r + dr)$ de n'importe quel atome donné [74,75]. Le nombre d'atomes (coordinence) C existants entre les distances r_1 et r_2 est donc :

$$C = \int_{r_1}^{r_2} N(r)dr \quad (III.11)$$

En fait on utilise plutôt la fonction totale de corrélation, $T(r)$, définie comme :

$$T(r) = \frac{N(r)}{r} = 4\pi r \rho g(r) \quad (III.12)$$

car les pics sont symétriques et permettent une modélisation plus facile par des gaussiennes. La coordonnée est alors donnée par

$$C = \bar{r} \int_{r_1}^{r_2} T(r) dr \quad (\text{III.13})$$

\bar{r} étant la position du pic dans $T(r)$

III.2.a. Diffusion des rayons X à haute énergie (HEXRD) – Mode opératoire

Les mesures de diffraction de rayons X haute énergie (HE-XRD) ont été réalisées sur le synchrotron de troisième génération Advanced Photon Source (APS - Argonne National Laboratory – Chicago - USA) en utilisant la technique de diffraction des RX durs. Advanced Photon Source est l'un de trois synchrotrons les plus puissants au monde avec l'énergie de positrons relativistes de 7 GeV. Les positrons circulent dans l'anneau de stockage avec une vitesse proche de celle de la lumière et émettent une radiation synchrotron de très haute intensité, cohérence et énergie.

Pour nos expériences HE-XRD, nous avons utilisé le diffractomètre 11-ID-C avec l'énergie de RX durs de 115 keV (la longueur d'onde de 0,1 Å). A titre d'exemple, le diffractomètre de laboratoire utilise habituellement le rayonnement $K\alpha$ du Cuivre de 8.9 keV correspondant à la longueur d'onde de 1,54 Å. Les expériences menées sont pilotées à partir des logiciels EPICS et SPEC.

Les RX durs permettent d'avoir une résolution beaucoup plus élevée, ainsi qu'une sensibilité plus grande. L'instrumentation typique est composée de plusieurs dispositifs optiques de RX durs (monochromatisation, focalisation, etc.), système de contrôle du faisceau, système de détection, port d'échantillon motorisé. Le plan de diffusion est vertical pour diminuer la polarisation des RX et pour augmenter la sensibilité dans le domaine de vecteurs de diffusion Q élevés. Les caractéristiques principales de 11-ID-C sont données dans le Tableau III.3. Les échantillons de verres utilisés pour les mesures HE-XRD sont sous forme de pastille fine d'environ 1 mm afin de réduire l'absorption et d'éviter les corrections dues à la diffusion multiple. Les échantillons sont fixés sur une trame en aluminium à l'aide de scotch Kapton puis l'ensemble est placé sur un support motorisé permettant un balayage dans les trois directions de l'espace.

Tableau III.3 : Spécificités de la ligne de lumière 11-ID-C

Source (en amont)	2.3 Undulator
Source (en aval)	3.3 Undulator (Undulator A)
Type de monochromateur	Laue Si (311) 1.8 deg fixed
Gamme d'énergie	115 keV
Résolution ($\Delta E/E$)	5×10^{-3}
Flux (photons/sec)	1×10^{12} @115 keV
Taille du faisceau (HxV) Non focalisé	0,2mm x 0,2mm

Montage expérimental

Les mesures HE-XRD ont été réalisées par transmission en utilisant soit un détecteur bidimensionnel MAR345 (« image plate ») ou un détecteur Perkin Elmer en silicium amorphe de type XRD 1621. Ces deux détecteurs plans possèdent un très bon rapport signal sur bruit, des tailles de pixels très petites (150 ou 200 μm) et une excellente résolution (3500 \times 3500 ou 2048 \times 2048). La taille du faisceau a été choisie égale à 0,5mm x 0,5mm pour permettre un bon positionnement de ce faisceau sur les différents échantillons vitreux sondés. Le spectre du scotch Kapton a aussi été enregistré pour réaliser les bonnes corrections de fond. La distance entre l'échantillon et le détecteur a été déterminée par des mesures standard CeO₂. L'énergie incidente, d'environ 115 keV, a été calibrée à l'aide de sources radioactives ayant des lignes d'émission gamma dans une gamme d'énergie correspondante.

Réduction des données et analyses

Une procédure standard de réduction des données, incluant les corrections géométriques et de polarisation ainsi que la moyenne radiale en utilisant un programme d'ajustement 2D, a été effectuée [76]. L'intensité des photons mesurée a alors été normalisée par rapport à la somme des facteurs de forme atomiques (fonction isoélectronique) et à la diffusion Compton comme décrit par ailleurs. Les données radiales moyennées typiques $I(Q)$ et le facteur de structure correspondant sont montrés à la Figure III.19.

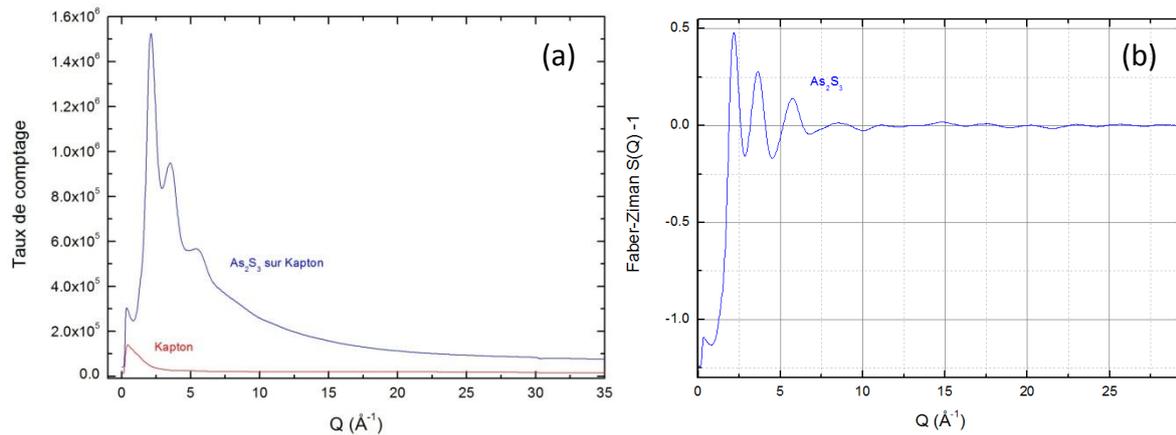


Figure III.19 : (a) Intensité des photons moyennée radialement et (b) facteur de structure (Faber-Ziman) du verre matrice As_2S_3

III.2.b. Diffusion de neutrons – Mode opératoire

Les neutrons ont une charge nulle et un moment dipolaire négligeable ce qui leur permet d'interagir avec les noyaux des atomes. Les noyaux des atomes étant très petits devant la distance séparant 2 atomes (typiquement la distance entre 2 atomes est 100 000 fois plus grande que la taille du noyau), les neutrons présentent une longueur de pénétration assez importante (entre 0,1 et 0,01 m). Toutes les expériences menées dans le cadre de ce travail ont été menées au Laboratoire Léon Brillouin (CEA – Saclay) sur la ligne 7C2 du réacteur Orphée dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau III.4 et la Figure III.20.

Tableau III.4 : Caractéristiques générales du diffractomètre 7C2

Monochromateurs	Ge (111), Cu (111), Ge (311)
Flux max, à l'échantillon	$10^6 - 2,10^7 \text{ n, cm}^{-2}, \text{sec}^{-1}$
Taille du faisceau max, à l'échantillon	$5 \times 2 \text{ cm}^2$
Longueur d'onde incidente	$\lambda = 1,11 \text{ \AA} - 0,7 \text{ \AA} - 0,58 \text{ \AA}$
Gamme angulaire	$1,25^\circ < 2\theta < 128^\circ$
Gamme de Q	$0,3 \text{ \AA}^{-1} < Q < 20 \text{ \AA}^{-1}$
Distance échantillon - détecteur	1,5 m
Collimation	Vertical : 2° Horizontal : $0,6^\circ$ ($0,2^\circ$ possible)
Détecteurs	640 cellules PSD (hauteur : 70 mm, largeur 5,2 mm) Couverture 128° (2θ) Rayon de la courbe : 1,50 m

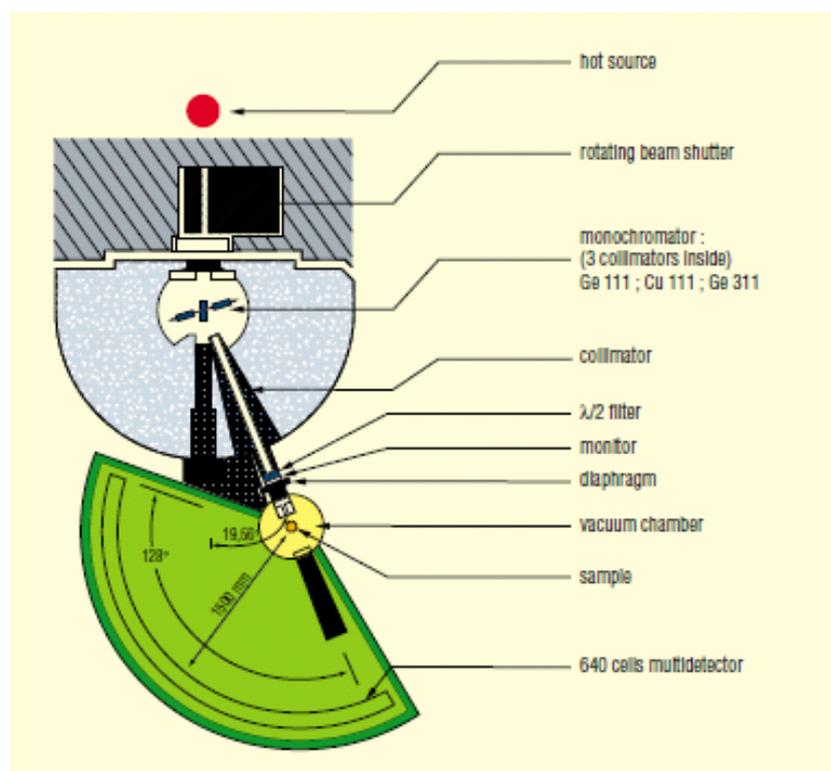


Figure III.20 : Schéma général du diffractomètre 7C2

III.2.c. Discussion des résultats

Les données structurales récoltées sur les verres à cinq éléments appartenant au système ternaire $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ sont particulièrement difficiles à interpréter même en utilisant deux techniques de diffraction complémentaires : la diffraction des rayons X à haute énergie et la diffusion de neutrons. La présence de cinq espèces atomiques i signifie $n(n+1)/2 = 15$ facteurs de structures $S_{ij}(Q)$ ou 15 fonctions de corrélations partielles $T_{ij}(r)$ qui se chevauchent partiellement à la fois dans l'espace réciproque (Q) et dans l'espace réel (r).

De façon similaire à l'étude et aux discussions réalisées en spectroscopie Raman, nous présenterons et discuterons les données récoltées sur des compositions et systèmes plus simples avant de s'intéresser plus particulièrement au système pseudo-ternaire.

III.2.c.1. Verre As_2S_3 et binaire vitreux $\text{HgI}_2\text{-As}_2\text{S}_3$

Les facteurs de structures obtenus par diffusion de neutrons $S_N(Q)$ pour les verres As_2S_3 et $0,2\text{HgI}_2\text{-}0,8\text{As}_2\text{S}_3$ sont présentés à la Figure III.21. Les données de diffusion de neutrons pulsés du verre de sulfure d'arsenic proviennent de la littérature [41]. Le verre

inaire a été étudié à l'aide d'un diffractomètre GEM sur la source de neutrons à spallation ISIS (Laboratoire Rutherford-Appleton, Angleterre). Le diffractomètre GEM fournit des données de diffraction sur une large gamme de l'espace réciproque (valeurs du vecteur de diffusion Q allant jusqu'à 50 \AA^{-1} [29]), ce qui conduit à une haute résolution dans l'espace réel. La section efficace du mercure assez élevée ($\sigma_a = 372,3$ barns) représente un problème potentiel. Cependant, dans la gamme de verres binaires et ternaires étudiés en utilisant à la fois les diffractomètres GEM et 7C2, le rapport signal sur bruit s'avère suffisamment bon pour collecter des données de diffusion de neutrons de haute qualité.

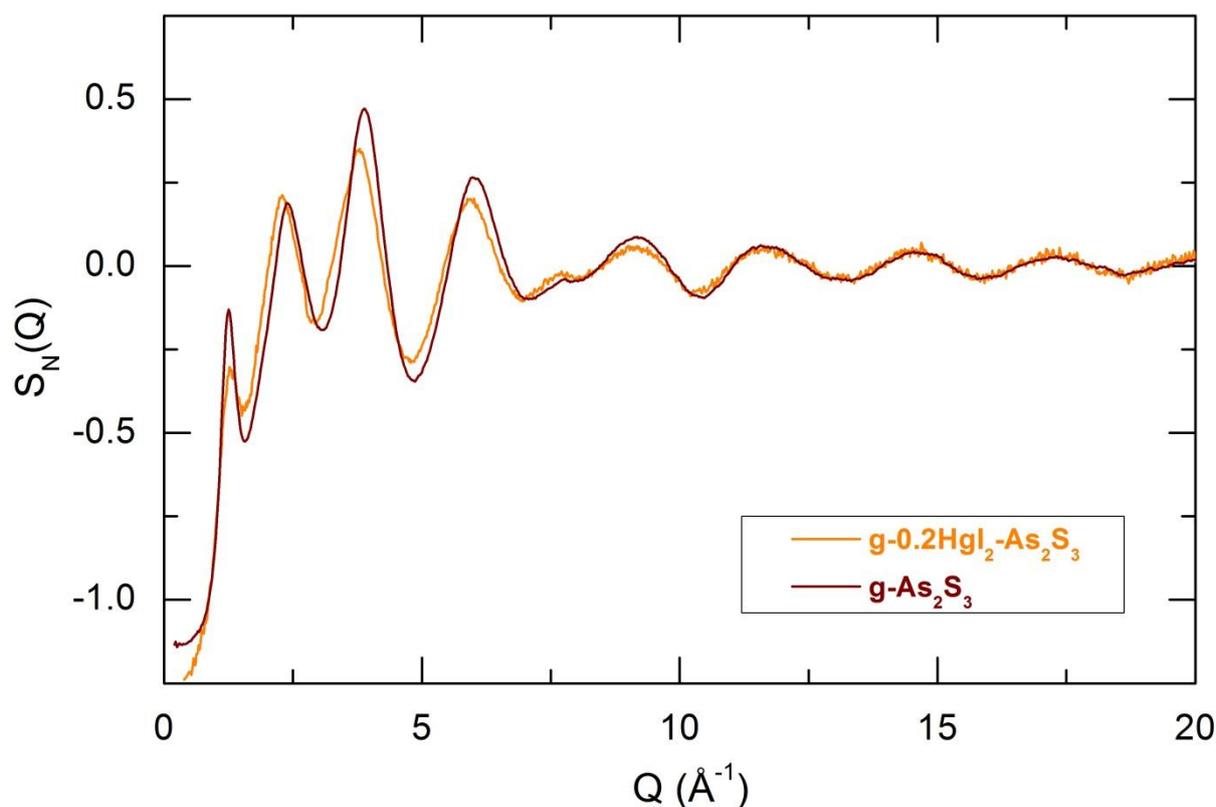


Figure III-21 : Facteurs de structures obtenus par diffusion de neutrons pour les verres As_2S_3 et $0,2\text{HgI}_2\text{-}0,8\text{As}_2\text{S}_3$

Les facteurs de structure $S_N(Q)$ des deux verres sont assez similaires : oscillations à hautes valeurs de Q très prononcées jusqu'à 40 \AA^{-1} (non montrées à la Figure III.21) et un premier pic de diffraction intense (on utilisera l'acronyme anglais FSDP pour First Sharp Diffraction Peak) à approximativement $1,26 \text{ \AA}^{-1}$. Ce FSDP est moins intense pour le verre du binaire mais la position Q_1 reste presque invariante. Au contraire, les trois pics suivants entre 2 et 7 \AA^{-1} sont légèrement décalés vers les plus faibles valeurs de Q ce qui est cohérent avec la taille plus large du mercure et de l'iode. La diminution du FSDP est typique des verres de chalcogénures contenant des métaux [77–79] et indique une fragmentation du réseau

vitreux avec l'ajout de métal. Dans notre cas, les corrélations As-As sur une distance typique de $2\pi/Q_1 \approx 5 \text{ \AA}$ sont moins ordonnées à l'échelle intermédiaire à cause d'une plus grande fluctuation du réseau vitreux quand l'iodure de mercure est ajouté au verre. Une diminution significative de l'intensité du FSDP est également cohérente avec la diminution de la température de transition vitreuse dans le binaire $\text{HgI}_2\text{-As}_2\text{S}_3$: 195°C (As_2S_3), 137°C ($0,2\text{HgI}_2\text{-}0,8\text{As}_2\text{S}_3$) (Figure III.22).

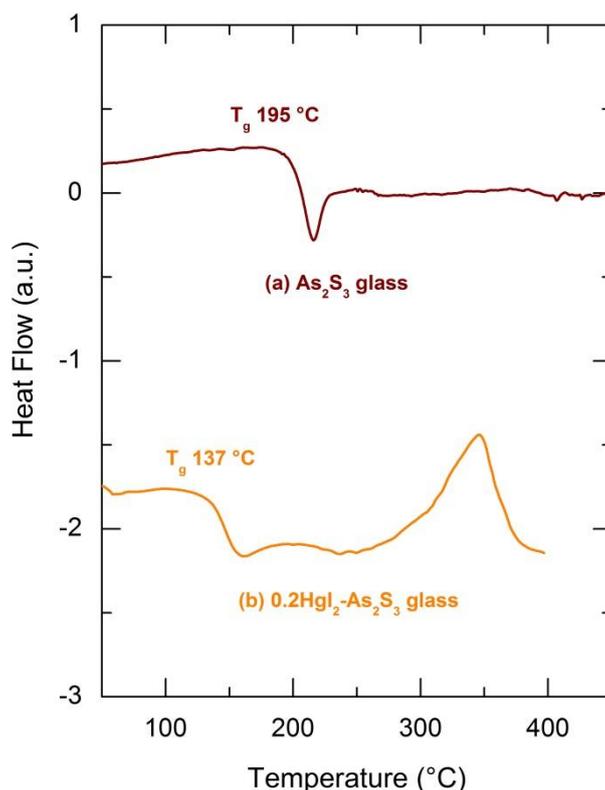


Figure III.22 : Courbes DSC de verres As_2S_3 et $0,2\text{HgI}_2\text{-}0,8\text{As}_2\text{S}_3$

Les fonctions de corrélation totales correspondantes $T_N(r)$ obtenues par transformée de Fourier du facteur de structure $S_N(Q)$ avec $Q_{\text{max}} = 40 \text{ \AA}^{-1}$ et par une fonction de modification de Lorch [73] sont montrées à la Figure III.24. Le verre As_2S_3 révèle deux pics caractéristiques dans sa fonction $T_N(r)$. Le premier pic à $2,27 \pm 0,01 \text{ \AA}$ correspondant aux corrélations As-S des premiers voisins dans les pyramides $\text{AsS}_{3/2}$ liées par les sommets. La coordination locale de l'arsenic est trigonale, $N_{\text{As-S}} = 2,9 \pm 0,1$, en accord avec de nombreuses études structurales. On peut également noter que le pic est assez asymétrique et qu'il présente deux épaulements à basses et hautes valeurs de r (à $\approx 2,0$ et $\approx 2,5 \text{ \AA}$ respectivement). En accord avec les résultats de spectroscopie Raman présentés précédemment, nous pouvons suggérer qu'il s'agit d'une signature des liaisons

homopolaires S-S et As-As dont la population est inférieure à 5% comparé aux liaisons hétéropolaires As-S.

Le second pic à approximativement 3,5 Å large et peu résolu provient des corrélations entre seconds voisins S-S ($3,42 \pm 0,14$ Å dans les cristaux d'orpiment As_2S_3 [44]), seconds voisins As-As ($3,43 \pm 0,21$ Å dans les cristaux d'orpiment As_2S_3 [44]) et seconds voisins As-S.

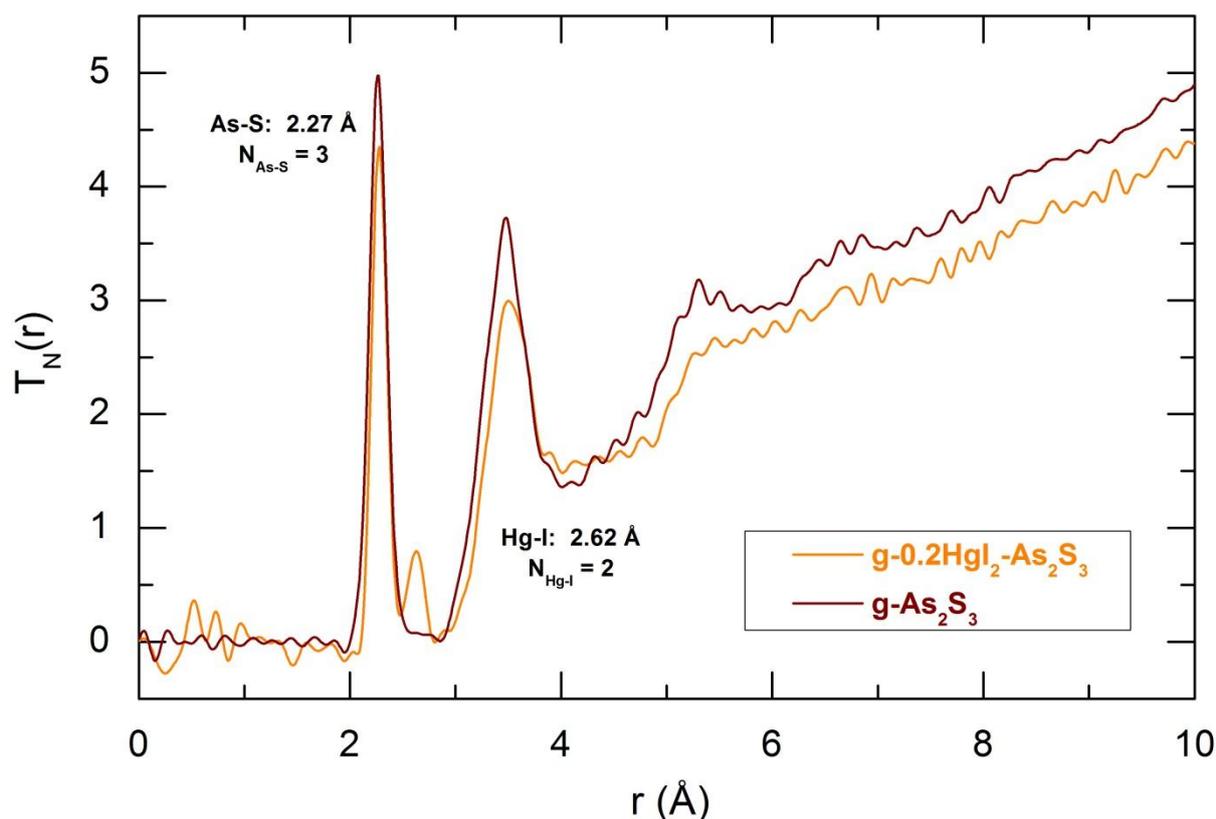


Figure III.23 : Fonctions de corrélation totales des verres As_2S_3 et $0,2\text{HgI}_2\text{-}0,8\text{As}_2\text{S}_3$

Le verre binaire $0,2\text{HgI}_2\text{-}0,8\text{As}_2\text{S}_3$ présente également les deux pics caractéristiques décrits ci-dessus mais également une autre contribution à 2,62 Å. Ce troisième pic correspondant aux premiers voisins Hg-I est presque identique à celui observé dans l'iodure de mercure jaune HgI_2 à haute température ($2,617 \pm 0,003$ Å [51]). La coordination locale du mercure égale à deux est cohérente avec nos résultats obtenus en spectroscopie Raman. Par conséquent, le verre binaire contient des molécules linéaires ou quasi-linéaires HgI_2 insérées entre les pyramides $\text{AsS}_{3/2}$ ou dans des cycles larges formés par six pyramides $\text{AsS}_{3/2}$ comme

dans la structure cristalline orpiment donnant lieu à ces cycles à 12 membres As_6S_6 (Figure III.24 [44]).

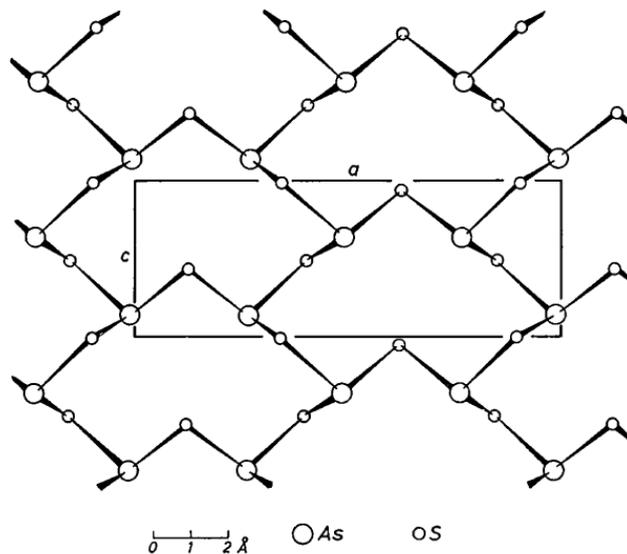


Figure III.24 : Structure de l'orpiment As_2S_3 basée sur des cycles à 12 membres As_6S_6 [44]

Dans le verre binaire, les pyramides $\text{AsS}_{3/2}$ deviennent légèrement plus larges. Les distances entre les premiers voisins As-S augmentent à 2,28 Å et le second pic à environ 3,5 Å se décale de 0,03 Å (Figure III.23). Comparé à As_2S_3 on note une augmentation du désordre du domaine vitreux, attestée par de plus faibles amplitudes pour les pics situés aux plus grandes distances $r = 5,3$ et $r = 6,6$ Å. Ces pics sont difficilement visibles dans les verres binaires $\text{HgI}_2\text{-As}_2\text{S}_3$.

III.2.c.2. Verres binaires $\text{Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$

Les verres du binaire $(\text{Ag}_2\text{S})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-y}$ ont déjà fait l'objet de nombreuses études [80–83]. Nous avons donc choisi de ne synthétiser que la composition équimolaire ($y = 0,5$). Les principales caractéristiques structurales des verres de ce binaire seront néanmoins présentées car il est important de les comprendre avant d'aborder le système ternaire $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$.

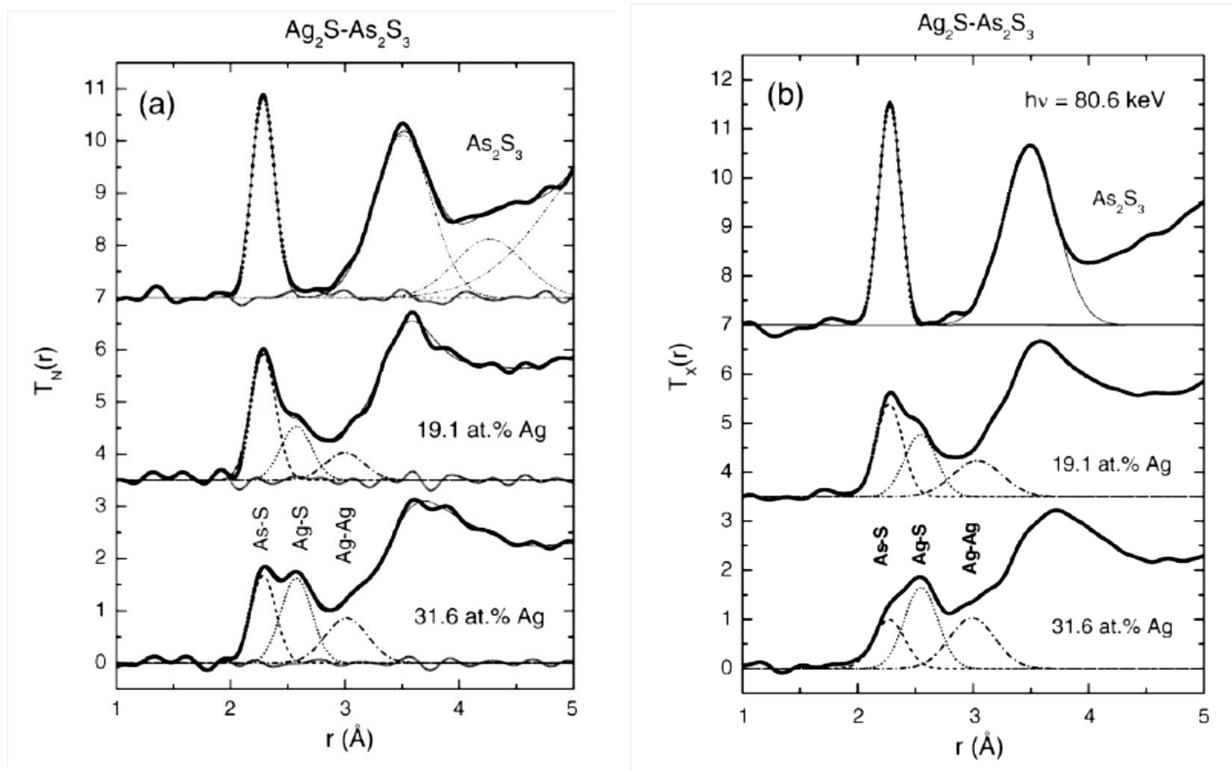


Figure III.25 : Fonctions de corrélation totales obtenues par (a) diffusion de neutrons et (b) par diffraction des rayons X à haute énergie pour les verres du binaire $\text{Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ [81,82]

Des fonctions de corrélation totales extraites de la bibliographie ([81,82]) obtenues en utilisant la diffraction de neutrons à temps de vol ($T_N(r)$) et la diffraction des rayons X à haute énergie ($T_X(r)$) sont présentées à la Figure III.25. Comme nous l'attendions, les fonctions $T_N(r)$ et $T_X(r)$ dans l'espace réel sont similaires bien que les sections efficaces de diffraction en neutron et en rayons X soient différentes pour les différents éléments impliqués. Les corrélations impliquant l'argent (Ag-S, Ag-Ag, etc) sont en particulier plus prononcées dans la fonction $T_X(r)$. Ces différences de sensibilités permettent l'obtention de données plus fiables par l'utilisation combinée des deux techniques. Le premier pic dans les fonctions $T(r)$ à environ 2,3 Å et le second à environ 2,6 Å correspondent respectivement aux corrélations entre premiers voisins As-S et Ag-S. Le pic à 2,3 Å diminue alors que celui à 2,6 Å augmente en augmentant y . Cependant les coordinations trigonales de l'arsenic et de l'argent restent intactes. Une attention spéciale doit être apportée au pic à $r \approx 3,0$ Å qui augmente également avec y et correspond aux contacts entre seconds voisins Ag-Ag. Des pics similaires sont observés dans beaucoup d'autres verres de chalcogénures ou d'oxydes riches en Ag et ont été identifiés comme provenant des corrélations Ag-Ag en utilisant la diffraction de neutrons avec substitution isotopique [75,77–79]. Cette corrélation Ag-Ag

relativement courte indique des contacts directs entre les pyramides AgS_3 qui deviennent primordiaux dans le domaine des hautes concentrations en Ag et expliquent les différences importantes observées entre les hautes concentrations en Ag et le domaine de percolation critique (§II.1). Une représentation schématique de cette hypothèse est présentée à la Figure III.26. Des considérations géométriques très simples confirment que deux pyramides AgS_3 qui partagent un côté avec une distance Ag-S de 2,5-2,6 Å entre premiers voisins doit avoir une distance Ag-Ag entre seconds voisins de 2,9-3,1 Å. Le dimère Ag_2S_4 proposé ($N_{Ag-Ag} = 1$) est supposé être à la base de la construction des unités structurales oligomères ($1 \leq N_{Ag-Ag} \leq 2$), chaînes ou chaînes croisées ($2 \leq N_{Ag-Ag} \leq 3$), feuillets, tunnels ou autres objets 2D ou 3D ($N_{Ag-Ag} \geq 3$). Le nombre de coordinations Ag-Ag apparaît être un paramètre essentiel pour distinguer les différents types de réseaux structuraux liés à l'argent. Dans le binaire $Ag_2S-As_2S_3$, le nombre de coordinations Ag-Ag, $2,0 \leq N_{Ag-Ag} \leq 2,5$ [81,82], indique la présence de chaînes ou de chaînes croisées liées à l'argent qui forment des chemins de conduction préférentiels similaires à ceux que l'on trouve dans le modèle du réseau aléatoire modifié (Figure III.27 [84]).

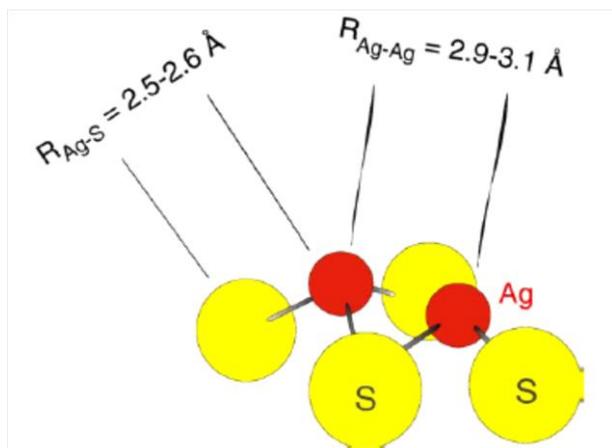


Figure III.26 : Représentation schématique du contact entre deux pyramides AgS_3 [81,82]

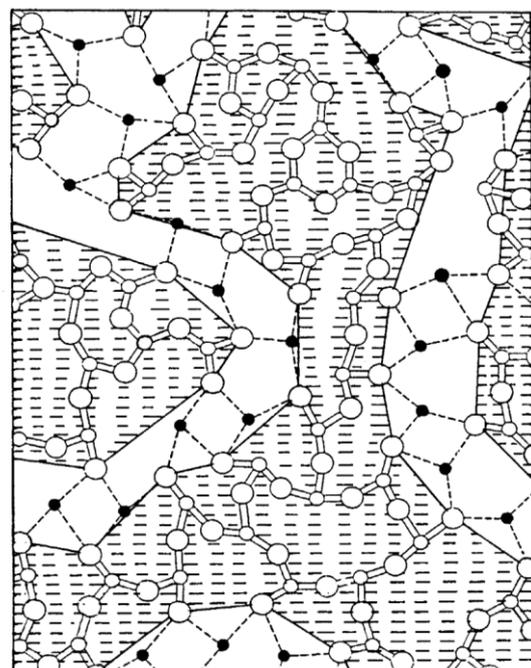


Figure III.27 : Représentation de chemins de conduction à base de sulfure d'arsenic dans la matrice vitreuse As_2S_3 [84]

En prenant en compte les données obtenues en spectroscopie Raman, nous pouvons affirmer que l'addition d'argent transforme le réseau de sulfure d'arsenic construit de grands cycles comme dans la structure cristalline de l'orpiment As_2S_3 (Figure III.24) en structure fragmentée constituée de cycles plus petits (As_3S_3 dans les cristaux $AgAsS_2$ [56,57]) avec du soufre terminal S_t . D'autres ajouts d'argent peuvent même conduire à l'apparition de pyramides isolées $As(S_t)_3$ comme dans la structure cristalline Ag_3AsS_3 [58,60]. Les cycles As-S plus petits et les pyramides isolées $As(S_t)_3$ sont maintenus ensemble par l'argent qui forme des pyramides $Ag(S_t)_3$ liées par les côtés à l'échelle locale et à l'échelle intermédiaire par la formation de chaînes et/ou de chaînes interconnectées.

Nous pouvons remarquer que l'environnement local de l'argent dans le binaire $Ag_2S-As_2S_3$ est assez similaire à celui des phases cristallisées Ag_3AsS_3 et $AgAsS_2$. Dans les deux structures cristallines de $AgAsS_2$ (smithite [56] et trechmannite [57]) l'argent adopte une coordination tétraédrique très distordue dans laquelle il y a trois liaisons Ag-S courtes à $2,62 \pm 0,03$ Å et une plus longue à $2,735$ Å [57]. Les angles S-Ag-S sont donc dispersés sur une large gamme angulaire entre 93 et 140° . La distance moyenne Ag-Ag est de $3,9 \pm 0,3$ Å en considérant une structure tétraédrique AgS_4 liée par les sommets. Au contraire, la proustite hexagonale et la xanthoconite monoclinique sont caractérisés par un environnement trigonal de l'argent avec des liaisons plus courtes, Ag-S à $2,54 \pm 0,09$ Å et Ag-Ag à $3,03 \pm 0,07$ Å [60], similaires à celles trouvées dans les verres $Ag_2S-As_2S_3$ [81,82].

III.2.c.3. Le système ternaire $HgI_2-Ag_2S-As_2S_3$

Le principal objectif des études structurales par diffraction est de résoudre les points suivants :

- Vérifier si une réaction d'échange a effectivement lieu dans le mélange pendant la formation verre ou de vérifier l'existence de deux types d'environnements pour Hg et Ag avec le soufre et l'iode comme plus proches voisins.
- Etudier les changements possibles de l'environnement Hg-I qui selon nos analyses Raman peut être à la fois de type moléculaire (molécules linéaires de HgI_2) ou de type réseau (tétraèdres $HgI_{4/2}$).

- Comprendre les raisons structurales expliquant l'importante augmentation du transport ionique de Ag^+ même si la concentration en argent reste constante ou diminue.

Nous allons commencer notre étude du système ternaire avec la série C, $(\text{HgI}_2)_x(\text{Ag}_2\text{S})_{0,5-x}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,5}$, puisque un de ses membres ($x = 0$) a déjà été discuté précédemment et qu'un second membre (l'hypothétique $x = 0,5$) peut être similaire à l'alliage binaire $0,2\text{HgI}_2\text{-}0,8\text{As}_2\text{S}_3$.

Série C

Les facteurs de structure Faber-Ziman obtenus par la diffusion de neutrons $S_N(Q)$ et par diffraction des rayons X $S_X(Q)$ sont montrés aux figures III.28 et III.29 respectivement. Nous avons choisi de travailler sur une gamme de vecteur de diffusion Q identique quelle que soit la technique afin de pouvoir réaliser une comparaison directe des facteurs de structure mais en réalité le vecteur de diffusion maximum Q_{max} est très différent pour les instruments 7C2 ($\approx 16 \text{ \AA}^{-1}$) et 11-ID-C (30 \AA^{-1}). Par conséquent, la résolution dans l'espace réel $\Delta r = 2\pi/Q_{max}$ [85,86] est meilleure d'un facteur 2 pour la diffraction des rayons X à haute énergie.

Nous pouvons remarquer un comportement similaire en neutrons et en rayons X malgré une grosse différence des facteurs de pondération ($W_{\text{Hg-I}}^X/W_{\text{Hg-I}}^N = 1,55$ mais $W_{\text{As-S}}^X/W_{\text{As-S}}^N = 0,69$ pour le verre $x = 0,2$). Le contraste amélioré neutron/rayons X va être utile dans l'analyse des données pour les verres à 5 composants.

Les facteurs de structures tracés aux Figures III.28 et III.29 présentent une certaine évolution en fonction de la composition. Les deux pics principaux à $Q \approx 2,2 \text{ \AA}^{-1}$ et à $Q \approx 3,6 \text{ \AA}^{-1}$ dans les fonctions $S_N(Q)$ et $S_X(Q)$ diminuent systématiquement avec x et se décalent vers les valeurs de Q plus basses. L'amplitude des oscillations à hautes valeurs de Q deviennent plus larges en augmentant la concentration en HgI_2 .

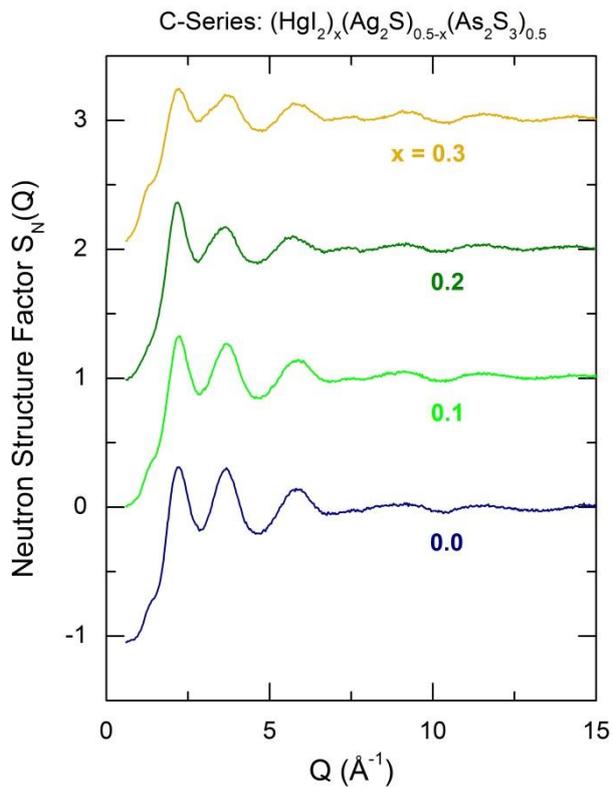


Figure III.28 : Facteurs de structures obtenus par diffusion de neutrons pour la série C $(\text{HgI}_2)_x(\text{Ag}_2\text{S})_{0.5-x}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5}$ avec $x=0$; $x=0,1$; $x=0,2$; $x=0,3$

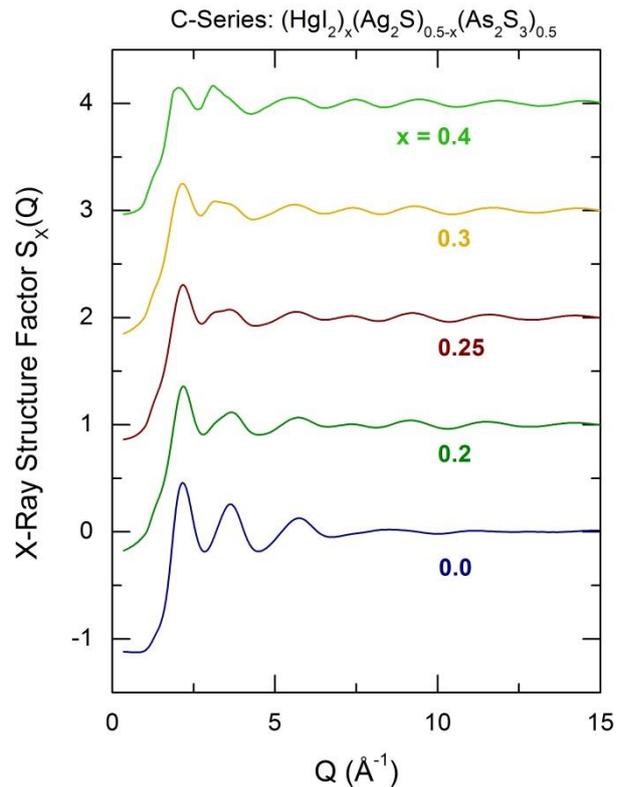


Figure III.29 : Facteurs de structures obtenus par diffraction des rayons X à hautes énergies pour la série C $(\text{HgI}_2)_x(\text{Ag}_2\text{S})_{0.5-x}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5}$ avec $x=0$; $x=0,2$; $x=0,25$; $x=0,3$ et $x=0,4$

Comme attendu, les premiers pics importants de diffraction (FSDP pour First Sharp Diffraction Peak) sont assez faibles dans les deux types de données et tout particulièrement dans les données obtenues par rayons X où ils sont difficilement visibles. Pour extraire les paramètres des FSDP, une fonction de Voigt a été utilisée pour approximer sa ligne de base (Figure III.30) ce qui permet de l'isoler et de l'approximer par une nouvelle fonction de Voigt (Figure III.31). Les faibles FSDP obtenus présentent un profil Gaussien presque parfait contrairement aux FSDP intenses observés dans d'autres verres de chalcogénures dans lesquels aucune fonction (Voigt, Gauss ou Lorentz) ne peut approximer exactement la forme de ces FSDP intenses [85–87].

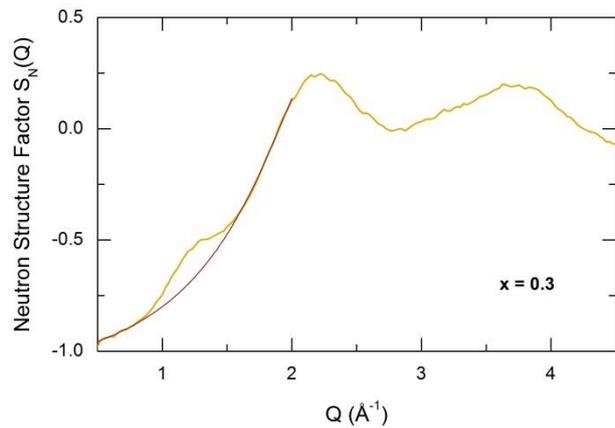


Figure III.30 : Approximation de la ligne de base du FSDP par une fonction de Voigt

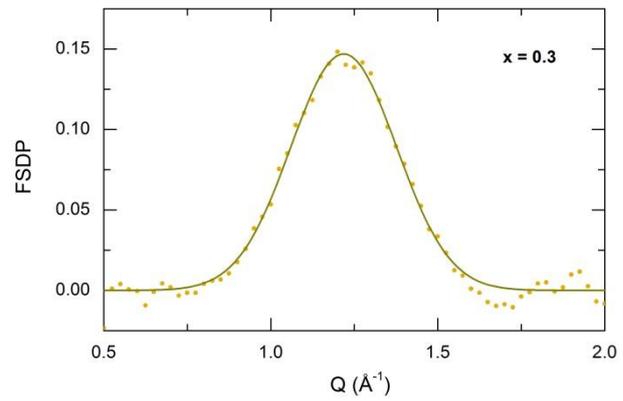


Figure III.31 : Approximation du FSDP par une fonction de Voigt

Les positions Q_1 des FSDP diminuent de façon monotone avec x depuis $1,32 \text{ \AA}^{-1}$ ($x = 0,0$) jusque $1,24 \text{ \AA}^{-1}$ ($x = 0,4$). La largeur de ces pics W_1 reste constante ($\approx 0,37 \text{ \AA}^{-1}$) et leurs amplitudes A_1 montrent un minimum peu prononcé pour $x \approx 0,2$. Une analyse détaillée des paramètres des FSDP sera prochainement réalisée pour les trois séries étudiées (cf. Figure III.57).

Les fonctions de corrélation totales $T_N(r)$ et $T_X(r)$ des verres sont présentées aux Figures III.32 et III.33. La gamme de Q limitée des données de neutrons ne permet pas l'obtention d'une résolution suffisante dans l'espace réel. Dans le but de détecter les changements systématiques avec x , la transformée de Fourier de $S_N(Q)$ a été menée sans la fonction de modification de Lorch. Les oscillations à basses valeurs de r se trouvent considérablement augmentées et la largeur des corrélations devient plus fine ce qui permet de suivre les changements dans la position des pics en fonction de la composition du verre. La valeur de $Q_{max} = 30 \text{ \AA}^{-1}$ pour les données de rayons X permet d'éviter la procédure précédente et d'obtenir des $T_X(r)$ lissées avec une résolution raisonnable ($\Delta r = 0,2 \text{ \AA}$).

La substitution de Ag_2S par HgI_2 change de façon très importante les fonctions de corrélation totale. Comme nous l'avons vu précédemment, le premier pic à $r = 2,28 \text{ \AA}$ est lié aux corrélations entre premiers voisins As-S dans les pyramides AsS_3 . Les données Raman suggèrent que la coordination trigonale de l'arsenic reste inchangée dans le verre ternaire, nous n'attendons donc pas de changements dans la coordination locale de As-S en augmentant x . Cependant, un simple ajustement des fonctions montre une augmentation du nombre apparent de coordination jusque $3,6 \pm 0,2$ en supposant que seules les corrélations

As-S contribuent au pic à 2,28 Å. Une raison possible de cette augmentation peut être l'apparition de contacts Hg-S entre premiers voisins dans la même gamme de r . Le $\alpha\text{-HgS}$ (cinabre) trigonal possède un nombre de coordinations égal à deux, une faible symétrie très inhabituelle parmi les cristaux A^nB^{8-n} [88]. La structure du cinabre est basée sur des chaînes hélicoïdales rapprochées avec six atomes par maille et une symétrie D_3 . La distance moyenne entre premiers voisins dans les chaînes $-\text{S-Hg-S-Hg-S}-$ est égale à 2,36 Å. Des longueurs de liaisons Hg-S similaires ont été trouvées dans d'autres sulfures de mercure et sulfures d'halogénures : $2,38 \pm 0,01$ Å dans l'organométallique triplement coordonné dithiozonates de mercure (II) [89] et $2,41 \pm 0,02$ Å dans les composés doublement coordonnés $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [90]. La gamme de Q accessible est très largement insuffisante pour faire la distinction entre As-S et Hg-S.

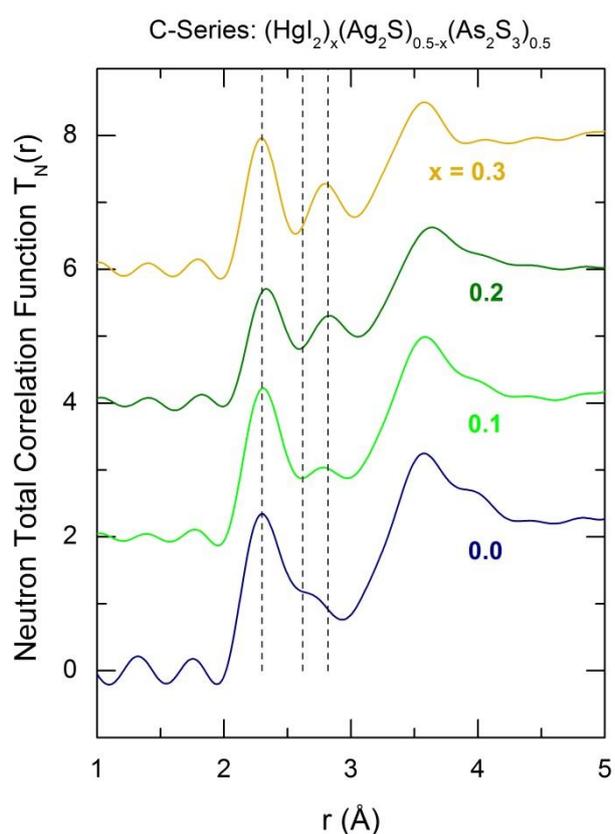


Figure III.32 : Fonctions de corrélations totales obtenus par diffusion de neutrons pour la série C $(\text{HgI}_2)_x(\text{Ag}_2\text{S})_{0.5-x}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5}$ avec $x=0$; $x=0,1$; $x=0,2$; $x=0,3$

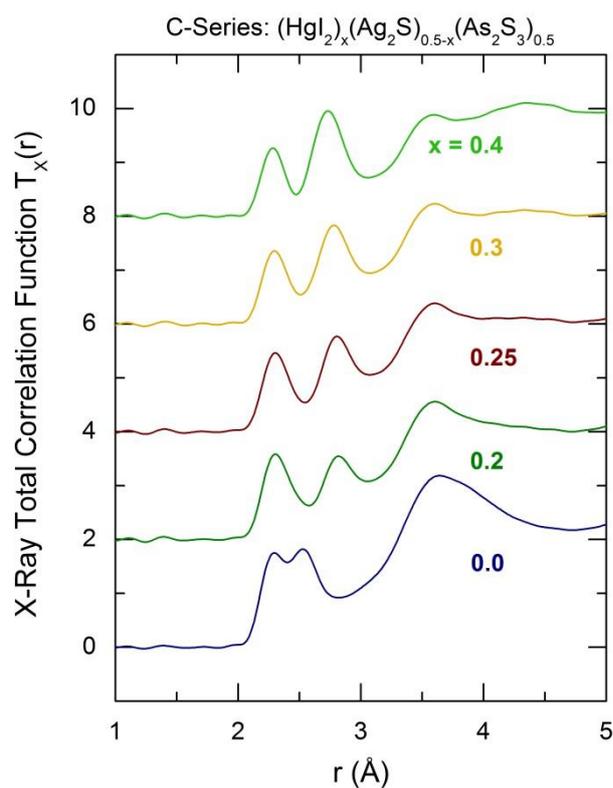


Figure III.33 : Fonctions de corrélations totales obtenus par diffraction des rayons X à hautes énergies pour la série C $(\text{HgI}_2)_x(\text{Ag}_2\text{S})_{0.5-x}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5}$ avec $x=0$; $x=0,2$; $x=0,25$; $x=0,3$ et $x=0,4$

Le second pic à 2,54 Å dans le verre $x = 0$ est lié aux contacts entre premiers voisins Ag-S dans les pyramides trigonales AgS₃ (voir la discussion sur les verres du système binaire Ag₂S-As₂S₃). Comme nous l'attendions, l'intensité de ce pic diminue en augmentant x et une nouvelle corrélation à 2,82 Å ($x = 0,2$) apparaît et celle-ci augmente en intensité et se décale de façon monotone vers les plus courtes distances (2,73 Å pour $x = 0,4$). Ce troisième pic peut avoir une double origine : les plus proches voisins Hg-I et/ou les premiers contacts Ag-I. Nous pouvons néanmoins exclure l'éventualité d'une population importante de molécules Hgl₂ linéaires dans les verres de la série C pour $x \leq 0,4$. Les liaisons entre premiers voisins Hg-I observées sont de 0,15 à 0,20 Å plus larges que dans le binaire 0,2Hgl₂-0,8As₂S₃ ou dans le cristal jaune Hgl₂. Cependant, les tétraèdres Hgl_{4/2} liés par les sommets du mercure rouge sont caractérisés par une liaison Hg-I à 2,78 Å [51].

Finalement, les corrélations entre seconds voisins Ag-Ag à $r \approx 3,0$ Å caractéristiques des pyramides AgS₃ liées par les côtés diminuent également en amplitude avec la substitution de Ag₂S par Hgl₂. Néanmoins, même les verres pauvres en argent ($x = 0,4$ par exemple) montrent une intensité non-négligeable de ce pic ce qui suppose qu'il y ait une autre contribution que Ag-Ag. Une origine possible de ce phénomène peut être la longue corrélation ionique Hg-I à $3,17 \pm 0,12$ Å, trouvée dans la structure orthorhombique Hg₃S₂I₂ [90].

Dans le but d'identifier les multiples corrélations entre premiers voisins, nous avons utilisé la fonction de corrélation totale différentielle $\Delta T(r)$ qui est obtenue par la soustraction de deux $T(r)$ appropriées des verres de la série C. Pour effectuer notre calcul, nous utilisons la formule suivante (si on considère le cas échantillon 2 – échantillon 1 dans lequel on souhaite enlever les corrélations liées à As-S qui ne changent pas dans la série étudiée) :

$$\Delta T(r) = \frac{\langle f_0(\text{éch 2}) \rangle^2 \times T(r)_{\text{éch 2}} - \frac{[As]_{\text{éch 1}}}{[As]_{\text{éch 2}}} \times \langle f_0(\text{éch 1}) \rangle^2 \times T(r)_{\text{éch 1}}}{\langle f_0(\text{éch 2}) \rangle^2} \quad (\text{III.14})$$

Avec $f_0(a) = \sum_i c(i) * f_0(i)$

$c(i)$ est la concentration atomique en élément i dans l'échantillon a , $f_0(i)$ est la section efficace d'absorption aux rayons X de l'élément i et $[As]$ est la concentration atomique en arsenic dans l'échantillon considéré.

Ce calcul nous permet à la fois de prendre en compte les sensibilités de chaque échantillon aux rayons X à travers les f_0 ainsi que la concentration relative en matrice à travers le rapport de concentrations.

Une fonction $\Delta T_X(r)$ typique entre $x = 0$ et $x = 0,2$ est présentée à la Figure III.34. La contribution de HgI_2 reste intacte, la partie liée à As_2S_3 est complètement supprimée et la corrélation Ag-S montre une amplitude négative. Les pics à 2,35 ; 2,56 ; 2,81 et 3,08 Å sont respectivement attribués à Hg-S ; Ag-S ; Hg-I/Ag-I et Ag-Ag/ Hg-I (liaison ionique).

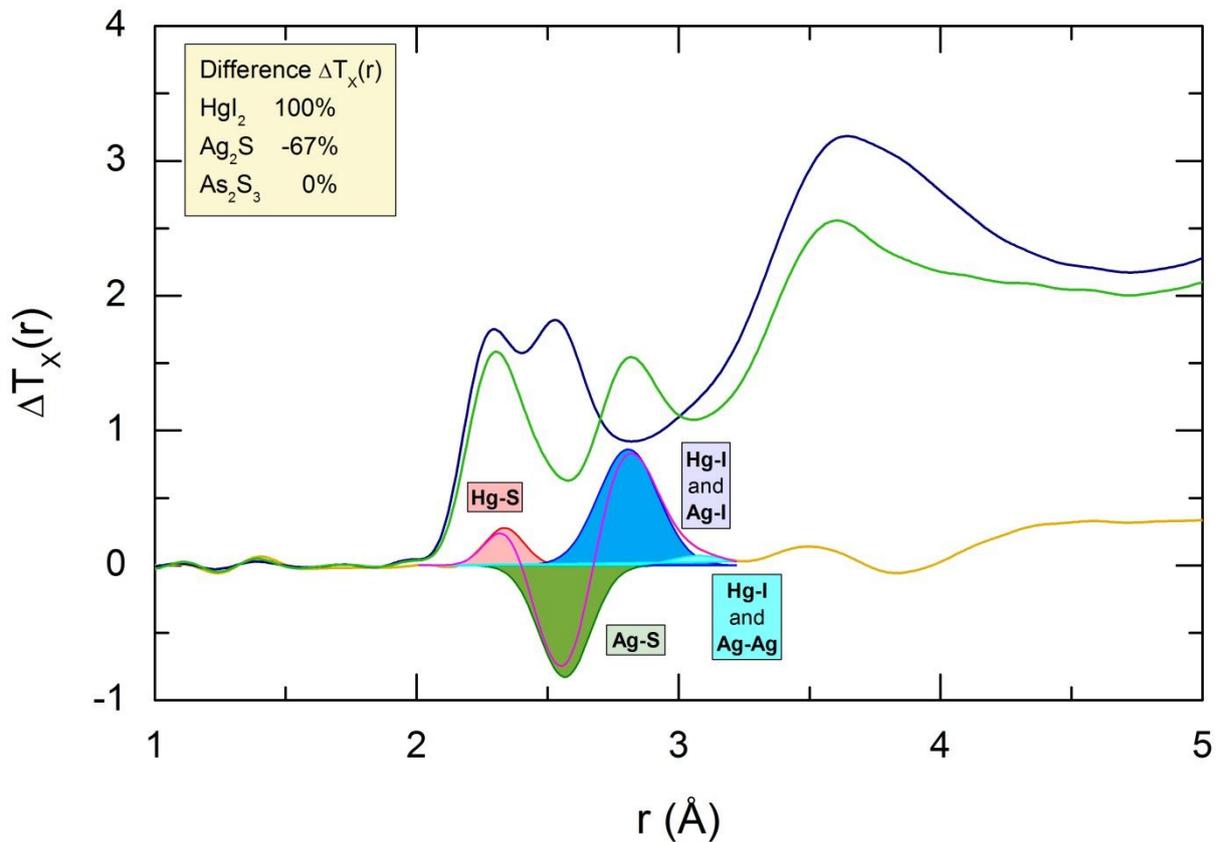


Figure III.34 : Différence des fonctions de corrélations totales $\Delta T(r)$ pour deux verres de la série C $(HgI_2)_x(Ag_2S)_{0,5-x}(As_2S_3)_{0,5}$ avec $x = 0$ et $x = 0,2$

Basé sur l'attribution précédente, nous avons mené un ajustement à l'aide d'une fonction de Gauss des fonctions de corrélation totales des verres de la série C avec $x = 0,2$ et $x = 0,4$ (Figure III.35). Les résultats sont également présentés dans le tableau III.5.

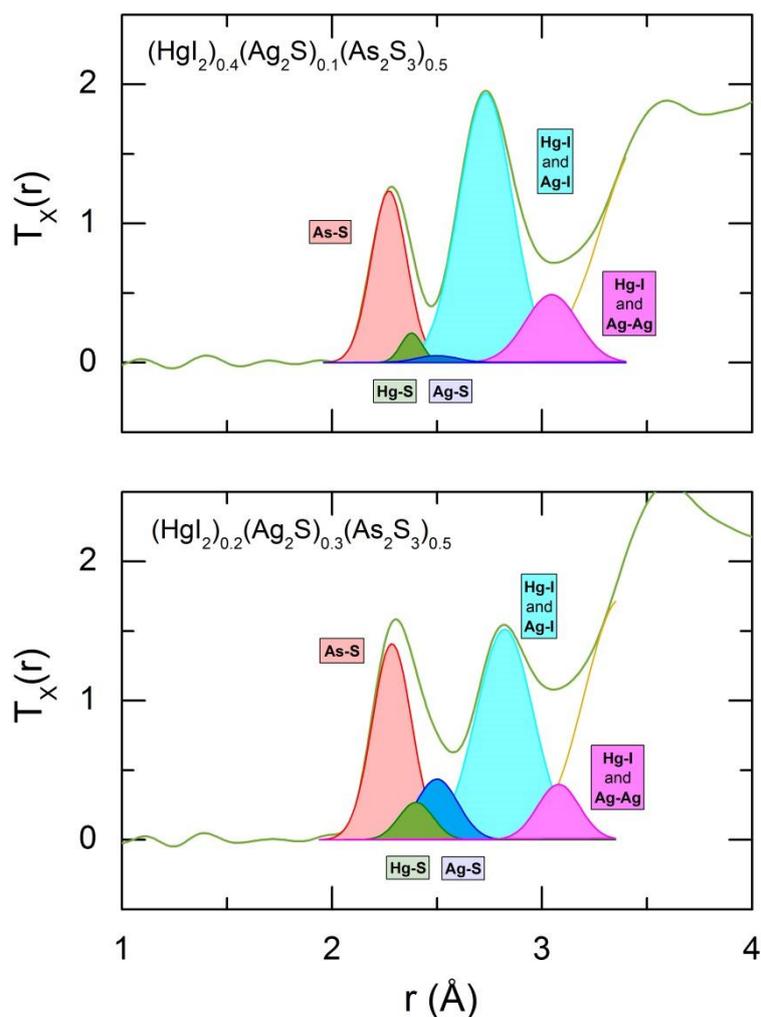


Figure III.35 : Attribution des corrélations pour deux verres de la série C $(\text{HgI}_2)_x(\text{Ag}_2\text{S})_{0,5-x}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,5}$ avec $x = 0,2$ et $x = 0,4$

Tableau III.5 : Distances et nombre de coordination pour différentes corrélations présentes dans les verres de la série C obtenus à partir des expériences menées en Rayons X et neutrons

x	As-S		Hg-S		Ag-S		Ag-I/Hg-I			Ag-Ag/Hg-I		
	r (Å)	$N_{\text{As-S}}$	r (Å)	$N_{\text{Hg-S}}$	r (Å)	$N_{\text{Ag-S}}$	r (Å)	$N_{\text{Ag-I}}$	$N_{\text{Hg-I}}$	r (Å)	$*N_{\text{Ag-Ag}}$	$*N_{\text{Hg-I}}$
0	2,28	2,9	-	-	2,55	2,8	-	0	-	2,97	2,0	-
0,1	2,27	2,9	2,40	1,1	2,53	2,1	2,84	0,9	0,9	2,99		
0,2	2,29	2,9	2,40	0,9	2,50	1,3	2,82	1,7	1,2	3,08		
0,25	2,29	2,9	2,38	0,8	2,47	1,0	2,81	2,0	1,2	3,09		
0,3	2,29	2,9	2,41	0,6	2,50	1,0	2,78	2,0	1,5	3,06		
0,4	2,28	2,9	2,38	0,3	2,50	0,5	2,73	2,5	1,8	3,05		0,7

A l'aide des attributions précédentes, nous avons réalisé une approximation des fonctions de corrélation totales à l'aide d'une Gaussienne pour les verres de la série C de composition $x = 0,4$ et $x = 0,2$ (Figure III.35). Deux limitations essentielles ont été appliquées

pour cette approximation : (1) le nombre de coordination As-S a été autorisé à varier entre $2,8 \leq N_{As-S} \leq 3,1$, et (2) la longueur de liaison Hg-S entre premiers voisins se situe entre $2,36 \text{ \AA} \leq r_{Hg-S} \leq 2,42 \text{ \AA}$. De plus, la largeur des corrélations caractéristiques Ag-S, Hg-I/Ag-I, et Ag-Ag/Hg-I a été limitée pour être comparable et les résultats obtenus pour les neutrons et les rayons X doivent être cohérents. Les résultats de ces approximations sont présentés dans le tableau III.5.

Excepté pour l'arsenic trigonal, les nombres de coordinations de Hg-X et Ag-X (avec X = I ou S) change de façon systématique avec la composition. N_{Ag-I} et N_{Hg-I} augmentent avec la concentration en iodure de mercure x alors que N_{Ag-S} et N_{Hg-S} diminuent (Tableau III.5). Nous pouvons remarquer que le nombre de coordination de l'argent reste égal à 3 que ce soit avec S ou I. Le mercure quant à lui possède deux coordinations avec le soufre à $2,39 \pm 0,02 \text{ \AA}$ et avec l'iode à $2,75 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Une longueur de liaison Hg-I plus longue a de plus été observée à $3,07 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Nous ne sommes pas capable de séparer de façon fiable les corrélations Ag-Ag entre seconds voisins à 3 \AA et les liaisons Hg-I plus longues puisque le rapport des facteurs de pondération en neutrons et rayons X est assez similaire dans ce cas particulier. Le nombre maximum de coordinations Ag-Ag est égal à 2 pour le verre de composition x = 0,0 et devrait diminuer de façon monotone en augmentant la concentration en iodure de mercure. Le mercure semble avoir un seul voisin à 3 \AA pour les verres à hautes valeurs de x ($N_{Hg-I} = 0,7$ pour x = 0,4 en supposant qu'il n'y ait pas de contacts Ag-Ag à la même distance).

Les deux types de premiers voisins (soufre et iode) pour Hg et Ag indiquent clairement qu'une réaction d'échange a lieu dans le mélange vitreux. Des changements systématiques de l'environnement chimique et des nombres de coordinations partiels N_{ij} peuvent être calculés en supposant une simple réaction d'échange :



La constante de réaction $K_{\text{échange}}$ est donnée par :

$$K_{\text{échange}} = \frac{[AgI]^2 [HgS]}{[HgI_2][Ag_2S]} \quad (III.16)$$

qui peut être réduite pour la stœchiométrie des verres de la série C à l'équation suivante :

$$K_{\text{échange}}(C) = \frac{4a^3}{(x-a)(0,5-x-a)} \quad (III.17)$$

La résolution de l'équation cubique en a avec comme variables x et $K_{\text{échange}}(C)$ a permis le calcul des fractions f_{HgI_2} , f_{HgS} , f_{AgI} et f_{Ag_2S} qui sont présentés à la Figure III.36 pour certaines valeurs de $K_{\text{échange}}(C)$. Ces fractions ont été utilisées pour calculer les valeurs attendues des nombres de coordinations partiels du mercure et de l'argent dans les verres de la série C.

La Figure III.37 présente à la fois les valeurs expérimentales et les valeurs calculées de N_{ij} . Un accord remarquable est observé quand la constante de réaction $K_{\text{échange}}(C)$ est égale à 0,1. Ainsi, les données de diffraction donnent une preuve directe en faveur de l'hypothèse de la réaction d'échange dans le mélange vitreux.

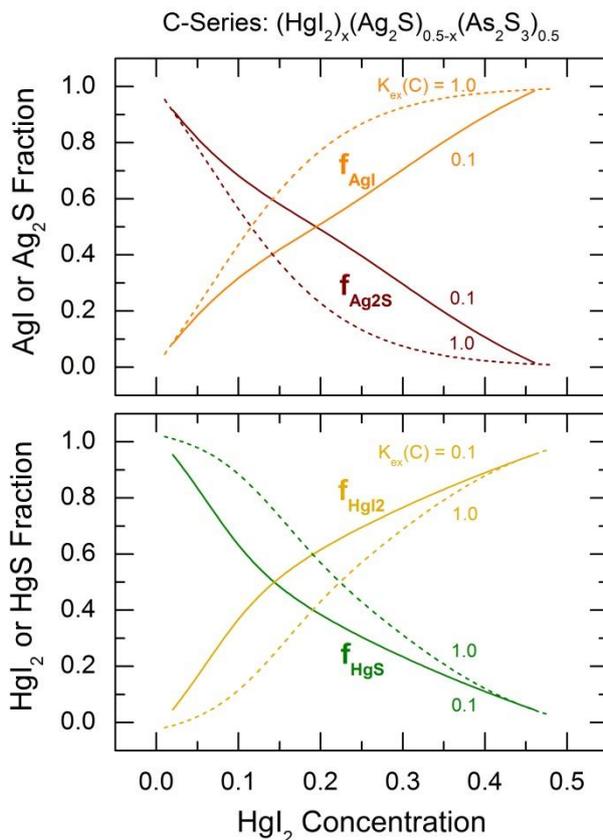


Figure III.36 : Evolution des fractions de AgI/Ag_2S et HgI_2/HgS en fonction de la composition du verre et de la constante d'équilibre de la réaction d'échange (traits pleins $K_{\text{échange}}(C) = 0,1$; traits pointillés $K_{\text{échange}}(C) = 1$)

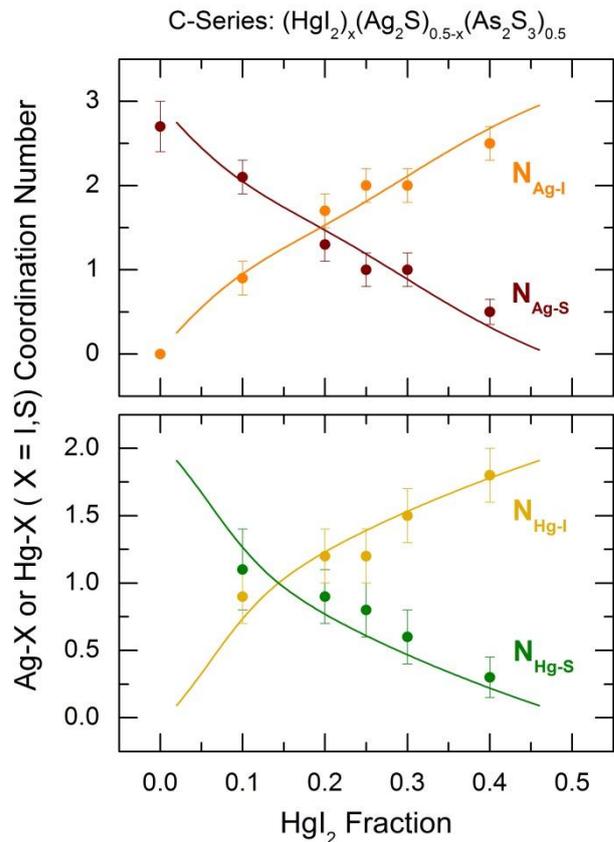


Figure III.37 : Evolution des nombres de coordinations $Ag-I/Ag-S$ et $Hg-I/Hg-S$ en fonction de la composition du verre (cercles pleins = valeurs expérimentales ; traits pleins = valeur théorique pour $K_{\text{échange}}(C) = 0,1$)

Les longueurs des liaisons As-S, Hg-S et Ag-S entre premiers voisins restent pratiquement inchangées sur toute la gamme de compositions étudiée. La seule exception concerne les liaisons « courtes » Hg-I à $\approx 2,8 \text{ \AA}$ (Figure III.38). La position de ce pic se décale vers les plus courtes distances en augmentant la concentration en iodure de mercure depuis $2,84 \text{ \AA}$ ($x = 0,1$) jusque $2,73 \text{ \AA}$ ($x = 0,4$). Le verre de composition $x = 0,1$ contient 10 fois plus d'argent que de mercure en environnement iodure. L'intensité du pic reste identique entre les deux techniques pour cette composition même si la sensibilité de Hg ($Z = 80$) aux rayons X comparé à Ag ($Z = 53$) est meilleure. Le pic à $2,84 \text{ \AA}$ correspond donc principalement aux corrélations Ag-I entre premiers voisins. Cette distance est légèrement plus grande comparée aux longueurs des liaisons Ag-I trouvées dans les cristaux $\beta\text{-AgI}$ et $\gamma\text{-AgI}$, ainsi que dans les verres de chalcogénures contenant AgI ($2,79\text{-}2,81 \text{ \AA}$) [79,91,92]. Néanmoins on peut aussi noter que dans AgI liquide la distance interatomique Ag-I varie entre $2,80 \text{ \AA}$ et $2,90 \text{ \AA}$ selon la température [91–93].

En revanche, le verre à haute valeur de x a un rapport Hg-I/Ag-I ≈ 2 et l'excellente sensibilité aux rayons X du mercure garantit que la contribution principale du pic provient des liaisons Hg-I « courtes » à $2,73 \text{ \AA}$. Cette valeur se situe entre les corrélations Hg-I de type moléculaire ($2,62 \text{ \AA}$) et de type réseau ($2,78 \text{ \AA}$). Par conséquent, nous pouvons estimer que $1/3$ de l'iodure de mercure se trouve sous forme moléculaire alors que $2/3$ des espèces Hg-I participent au réseau du verre de composition $x = 0,4$. Cette estimation est cohérente avec nos spectres Raman. Le verre de composition $x = 0,45$ présente une fraction significative de molécules HgI_2 dans le verre dont la population diminue rapidement en diminuant la concentration en iodure de mercure (¶III.1).

Nous pouvons cependant remarquer que l'ordre local du mercure dans le réseau vitreux est différent de celui de l'iodure de mercure rouge (pyramides $\text{HgI}_{4/2}$ liées par les côtés). La double coordination de Hg-X ($X = \text{S}, \text{I}$) ou l'environnement trigonal très désordonné, en prenant en compte la liaison ionique à $3,07 \pm 0,02 \text{ \AA}$, restent pratiquement intacts sur toute la gamme de compositions des verres de la série C.

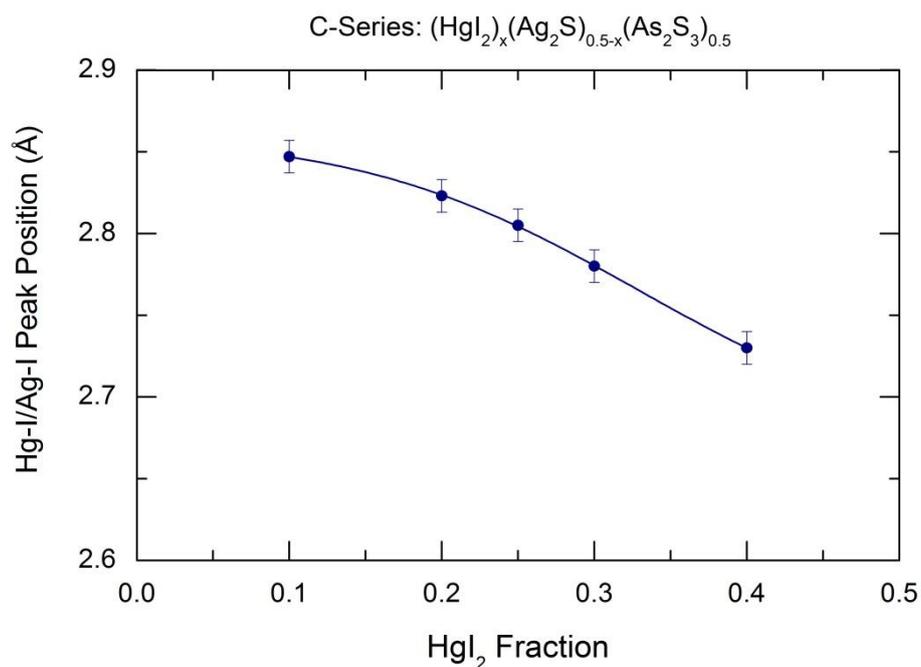


Figure III.38 : Position du pic relatif à Hg-I/Ag-I en fonction de la concentration en HgI_2 des verres de la série C

Série B

Les facteurs de structure obtenus par les neutrons et les rayons X de certains verres de la série B, $(\text{HgI}_2)_{0,2}(\text{Ag}_2\text{S})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,8-y}$, sont présentés aux Figures III.39 et III.40. Les fonctions $S_N(Q)$ et $S_X(Q)$ présentent des caractéristiques assez similaires mais aussi des caractéristiques différentes comparé au travail effectué sur la série C. Le premier pic principal à $\approx 2,1 \text{ \AA}^{-1}$ augmente de façon significative en augmentant la concentration en sulfure d'argent y alors que les amplitudes des seconds ($\approx 3,7 \text{ \AA}^{-1}$) et troisièmes ($\approx 5,8 \text{ \AA}^{-1}$) pics changent légèrement. Le second pic ainsi que les suivants se décalent vers les plus faibles valeurs de Q et un épaulement à faibles valeurs de Q devient visible en augmentant y pour les contributions à $\approx 3,7 \text{ \AA}^{-1}$ et à $\approx 5,8 \text{ \AA}^{-1}$. Comme dans la série C, les verres riches en Ag de la série B sont caractérisés par une plus petite amplitude des oscillations à haute valeur de Q .

Les verres à faible concentration en Ag_2S révèlent un FSDP très prononcé qui se décale vers les hautes valeurs de Q (Figure III.41) et disparaît rapidement en augmentant y (Figure III.42). La largeur du FSDP W_1 reste constante et identique à celle trouvée dans la

série C ($0,39 \pm 0,04 \text{ \AA}^{-1}$). Les FSDP obtenus par les données de diffusion de neutrons sont également plus larges comparé à ceux obtenus par rayons X.

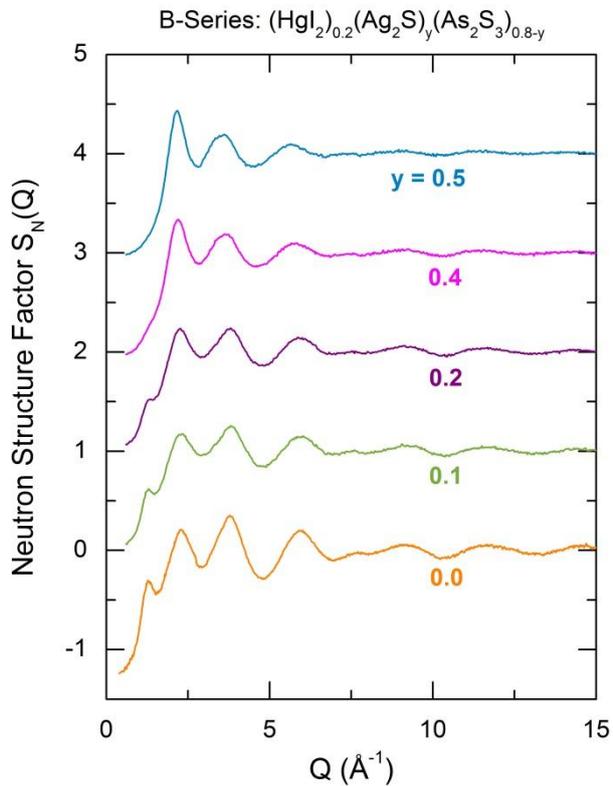


Figure III.39 : Facteurs de structure Faber-Ziman obtenus par diffusion de neutrons de certains verres de la série B $(\text{HgI}_2)_{0,2}(\text{Ag}_2\text{S})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,8-y}$ ($y = 0,0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,4$ et $0,5$)

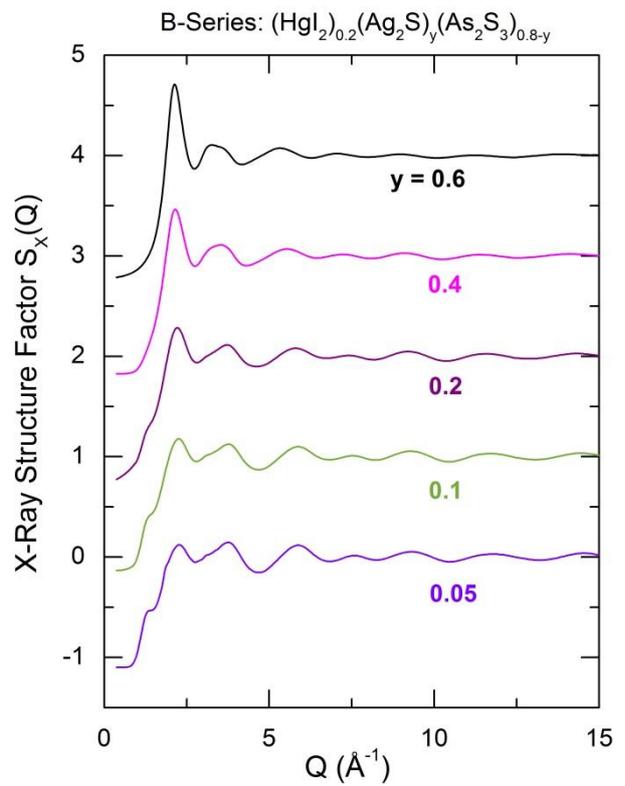


Figure III.40 : Facteurs de structure Faber-Ziman obtenus par rayons X de certains verres de la série B $(\text{HgI}_2)_{0,2}(\text{Ag}_2\text{S})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,8-y}$ ($y = 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,4$ et $0,6$)

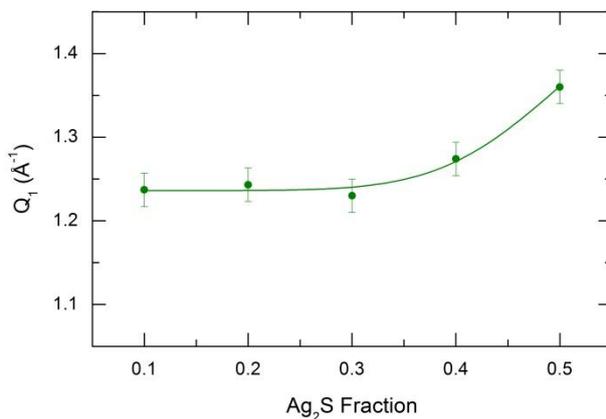


Figure III.41 : Position du FSDP en fonction de la composition du verre

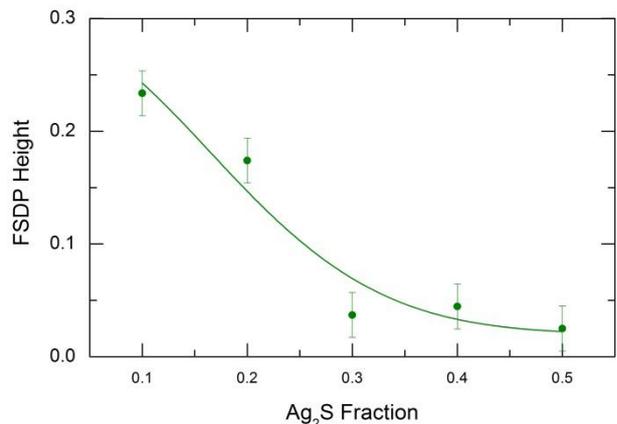


Figure III.42 : Intensité du FSDP en fonction de la composition du verre

Les fonctions de corrélation totales dérivées des données obtenues par neutrons et par rayons X sont présentées aux Figures III.43 et III.44 respectivement. Les fonctions $T_N(r)$

ont été obtenues par transformée de Fourier sans utiliser la fonction de modification de Lorch excepté pour le verre binaire $y = 0$ mesuré en utilisant GEM. Dans ce dernier cas, la valeur de Q_{max} a été limitée à 30 \AA^{-1} pour permettre une comparaison directe avec les fonctions $T_X(r)$.

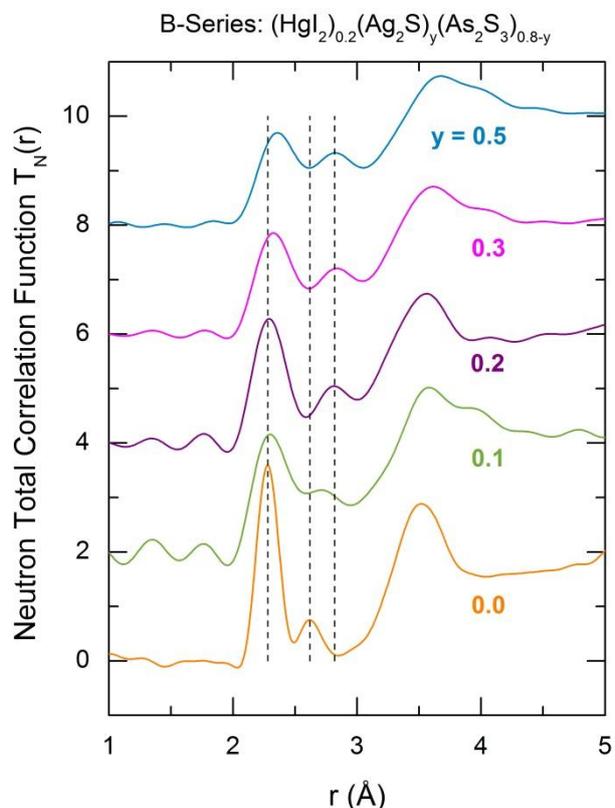


Figure III.43 : Fonctions de corrélation totale issues des expériences de diffusion de neutrons pour les verres de la série B

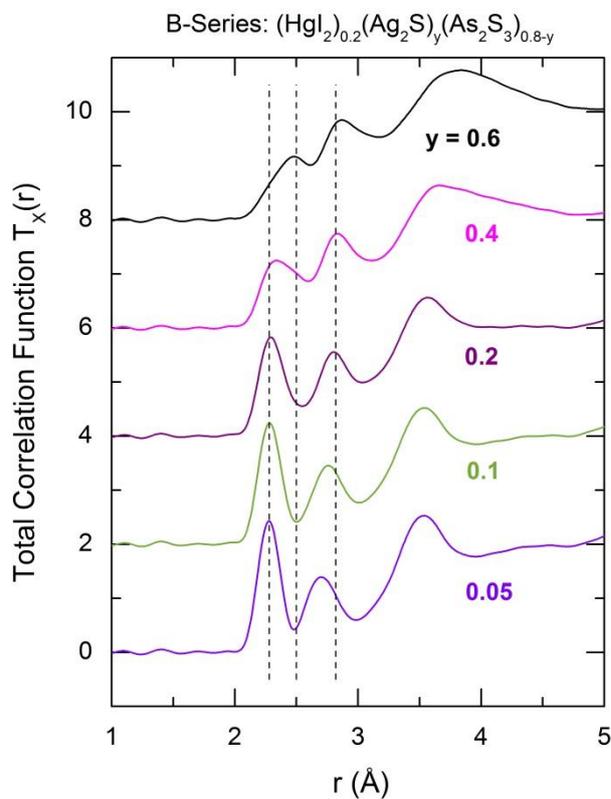


Figure III.44: Fonctions de corrélation totale issues des expériences de diffraction de rayons X haute énergie pour les verres de la série B

Les fonctions $T_N(r)$ et $T_X(r)$ présentent des changements caractéristiques en augmentant la teneur en argent y . Les corrélations entre premiers voisins As-S et Hg-S cachée à $2,28 \text{ \AA}$ diminuent en intensité. Le pic Ag-S à $2,5 \text{ \AA}$ apparaît dans un premier temps comme un épaulement du pic caractéristique As-S à haute valeur de r puis il augmente en intensité et devient prédominant pour les verres à hautes valeurs de y ($y = 0,6$ dans la Figure III.44). La position du pic Hg-I/Ag-I se décale depuis $2,62 \text{ \AA}$ ($y = 0$) jusqu'à $2,85 \text{ \AA}$ ($y = 0,6$) et augmente en amplitude avec y . Les corrélations impliquant Ag et Hg sont plus intenses dans les données obtenues par rayons X que par diffusion de neutrons.

Nous avons appliqué la même procédure d'approximation aux données obtenues par rayons X des verres de la série B que celle appliquée précédemment sur les verres de la série

C. Les résultats de cette approximation sont présentés dans le Tableau III.6 et à la Figure III.45.

Tableau III.6 : Distances et nombres de coordination pour différentes corrélations présentes dans les verres de la série B obtenus à partir des expériences menées en Rayons X et neutrons

y	As-S		Hg-S		Ag-S		Ag-I/Hg-I			Ag-Ag/Hg-I		
	r (Å)	$N_{\text{As-S}}$	r (Å)	$N_{\text{Hg-S}}$	r (Å)	$N_{\text{Ag-S}}$	r (Å)	$N_{\text{Ag-I}}$	$N_{\text{Hg-I}}$	r (Å)	$*N_{\text{Ag-Ag}}$	$*N_{\text{Hg-I}}$
0	2,28	2,9	-	-	-	-	2,62	-	2,0	-	-	-
0,05	2,28	2,8	2,40	0,2	2,54	0,3	2,71	2,7	1,9	3,05		0,7
0,1	2,28	2,9	2,40	0,3	2,54	0,5	2,76	2,5	1,5	3,08		
0,2	2,29	2,9	2,40	0,6	2,51	1,3	2,81	1,7	1,3	3,09		
0,3	2,29	3,0	2,44	0,7	2,51	1,4	2,83	1,6	1	3,11		
0,4	2,29	2,8	2,37	0,9	2,50	1,8	2,84	1,2	1,2	3,13		
0,6	2,29	2,8	2,42	0,9	2,52	1,9	2,86	1,1	1,1	3,12	1,9	

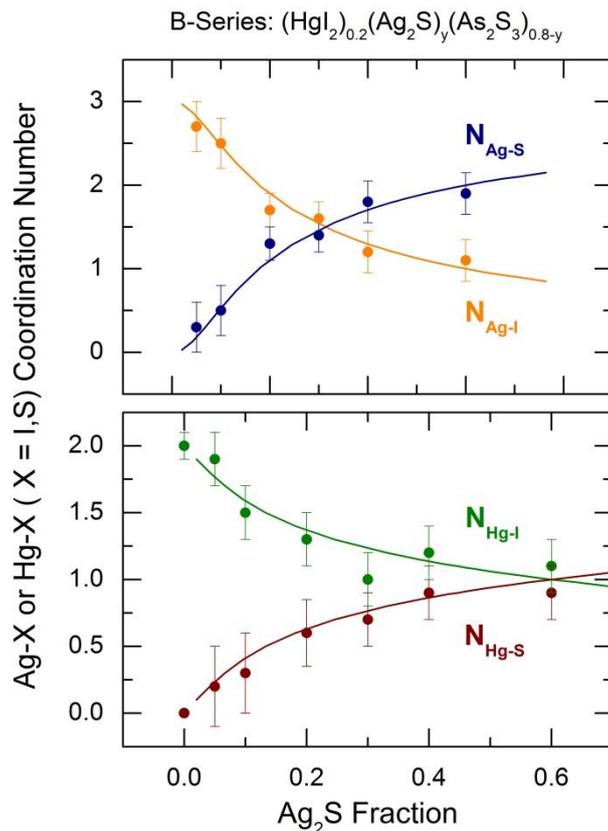


Figure III.45 : Evolution des nombres de coordination Ag-X et Hg-X (X = I ou S) en fonction de la teneur en Ag_2S dans les verres de la série B

L'augmentation de la concentration en sulfure d'argent est suivie d'une augmentation monotone des corrélations métal-soufre apparentées (Ag-S et Hg-S) avec

parallèlement une diminution des corrélations Ag-I et Hg-I. En considérant la réaction d'échange III.3 avec les paramètres stœchiométriques des verres de la série B, nous pouvons déterminer la constante de réaction $K_{\text{échange}}(B)$ correspondante :

$$K_{\text{échange}}(B) = \frac{4a^3}{(0,2 - a)(y - a)} \quad (\text{III.18})$$

Il a alors été possible de calculer les fractions f_{HgI_2} , f_{HgS} , f_{AgI} et $f_{\text{Ag}_2\text{S}}$ pour différentes valeurs de $K_{\text{échange}}(B)$. En utilisant ces fractions, les nombres de coordination partiels ($N_{\text{Hg-I}}$, $N_{\text{Hg-S}}$, $N_{\text{Ag-I}}$, $N_{\text{Ag-S}}$) sont déduits et comparés aux valeurs expérimentales. Les meilleurs résultats sont observés pour $K_{\text{échange}}(B) = 0,1$ (Figure III.45). La meilleure valeur obtenue de $K_{\text{échange}}(B)$ est identique à celle trouvée pour la série C. Ce n'est pas surprenant puisque les paramètres thermodynamiques relatifs doivent être identiques pour tout le système ternaire.

Les verres de la série B donnent la possibilité de vérifier les nombres de coordination limites $N_{\text{Hg-I}}$ and $N_{\text{Ag-I}}$ pour le pic à $r \approx 2,75 \text{ \AA}$. Le verre de composition $y = 0,05$ présente une prédominance des paires atomiques Hg-I ($[\text{Hg-I}]/[\text{Ag-I}] \approx 27$). L'intensité totale du pic à $2,71 \text{ \AA}$ intégrée correspond à $N_{\text{Hg-I}} = 2,7$ ou $N_{\text{Ag-I}} = 9,2$ (même si celui-ci correspond à la fois à l'un et à l'autre). Ainsi, la limitation du nombre de coordination à deux pour le mercure semble réaliste et de toutes façons plus basse que dans l'environnement tétraédrique de HgI_2 rouge. Le verre de composition $y = 0,60$ présente, au contraire, une prédominance des paires atomiques Ag-I ($[\text{Hg-I}]/[\text{Ag-I}] \approx 0,25$). L'intensité intégrée du pic à $2,86 \text{ \AA}$ donne $N_{\text{Ag-I}} = 1,3$ ou $N_{\text{Hg-I}} = 4,5$. Par conséquent, la coordination trigonal de l'argent limite $N_{\text{Ag-X}} = N_{\text{Ag-S}} + N_{\text{Ag-I}}$ semble également être raisonnable et cohérente avec celle du binaire $\text{Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$.

La caractéristique Hg-I/Ag-I présente seulement un changement important au niveau de la position du pic comme en atteste clairement les Figures III.43 et III.44 et la Figure III.47 au travers des disques pleins.

La position finale du pic à $2,85 \text{ \AA}$ pour les verres à haute valeur de y correspond à la longueur de liaison Ag-I et coïncide avec celle de la série C. Le verre binaire ($y = 0$) présente une corrélation Hg-I entre premiers voisins à $2,62 \text{ \AA}$ liée aux molécules HgI_2 linéaires introduites au sein du réseau vitreux As_2S_3 . Les compositions intermédiaires doivent

présenter des corrélations entre premiers voisins appartenant à la fois à HgI_2 de type moléculaire et de type réseau mais aussi à Ag-I. L'équation suivante peut être utilisée pour mettre en relation les positions moyennes des pics $r_{\text{M-I}}(y)$ aux populations $p_i(y)$ et aux longueurs de liaisons r_i de chaque paire atomique i :

$$r_{\text{M-I}}(y) = p_{\text{Hg-I}}^{\text{mol}}(y)r_{\text{Hg-I}}^{\text{mol}} + p_{\text{Hg-I}}^{\text{net}}(y)r_{\text{Hg-I}}^{\text{net}} + p_{\text{Ag-I}}(y)r_{\text{Ag-I}} \quad (\text{III.19})$$

avec la condition de normalisation usuelle $\sum_i p_i(y) = 1$.

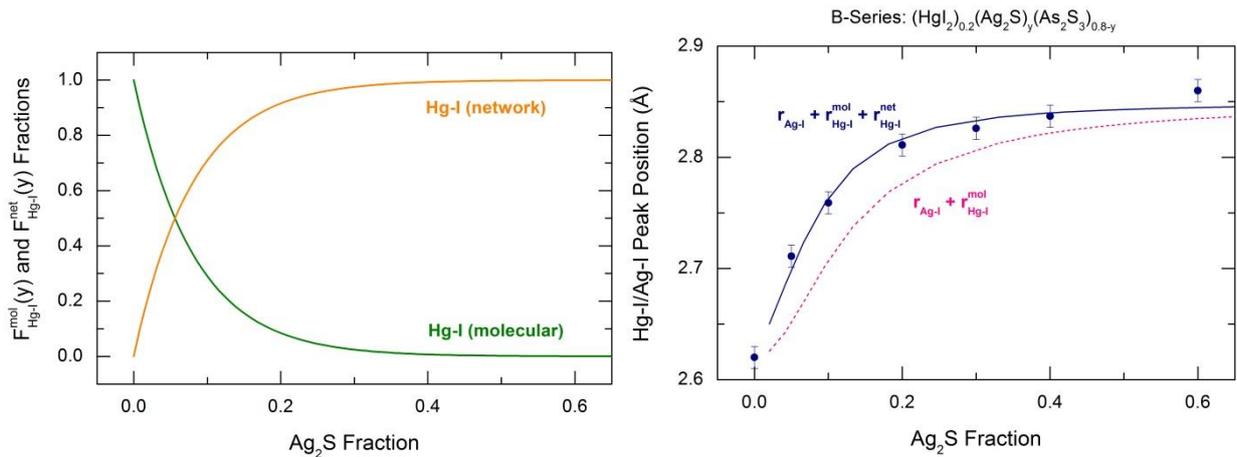


Figure III.46: Fractions en liaisons Hg-I de type moléculaire ou réseau en fonction de la teneur en Ag_2S du verre calculées à partir de la réaction d'échange

Figure III.47: Position du pic Hg-I/Ag-I en fonction de la teneur en Ag_2S du verre. Les disques pleins représentent les valeurs expérimentales et la ligne en pointillés les valeurs calculées à partir de la réaction d'échange

La fonction $p_{\text{Ag-I}}(y)$ est simplement proportionnelle à la fraction $f_{\text{AgI}}(y)$ déduite les calculs stœchiométriques. Cependant, la fonction $p_{\text{Hg-I}}(y)$ proportionnelle à $f_{\text{HgI}_2}(y)$ doit être divisée en deux contributions : les fractions $p_{\text{Hg-I}}^{\text{mol}}$ et $p_{\text{Hg-I}}^{\text{net}}$ pour les corrélations de HgI_2 de type moléculaire et réseau respectivement. Dans une première approche, nous avons simplement utilisé une décroissance exponentielle de la fraction Hg-I de type moléculaire présentée Figure III.46 pour $y_0 = 0,08$.

$$F_{\text{Hg-I}}^{\text{mol}}(y) = \exp(-y/y_0) \quad (\text{III.20})$$

La Figure III.46 montre que pour les verres de composition $y \geq 0,15$ la fraction de molécules HgI_2 doit être inférieure à 15% ce qui est cohérent avec nos données Raman (¶III.1). La distance moyenne $r_{\text{M-I}}(y)$ déduite de la décroissance exponentielle précédente

et des longueurs de liaisons ($r_{\text{Hg-I}}^{\text{mol}} = 2,62 \text{ \AA}$, $r_{\text{Hg-I}}^{\text{net}} = 2,78 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Ag-I}} = 2,85 \text{ \AA}$) reproduit très bien les données expérimentales. Nous pouvons remarquer que la combinaison des deux distances $r_{\text{Hg-I}}^{\text{mol}} = 2,62 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Ag-I}} = 2,85 \text{ \AA}$ sans séparer les populations $p_{\text{Hg-I}}(y)$ de type moléculaires et réseaux induit une sous évaluation des distances $r_{\text{M-I}}(y)$ (ligne pointillée dans la Figure III.47).

Série A

Des facteurs de structure Faber-Ziman typiques obtenus par rayons X et par neutrons de certains verres de la série A, $(\text{HgI}_2)_x(\text{Ag}_2\text{S})_{0,5-x/2}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,5-x/2}$, sont présentés aux figures III.48 et III.49. Les changements systématiques observés liés à l'augmentation de la concentration en iodure de mercure dans le verre sont similaires à ceux observés dans les verres des séries B et C.

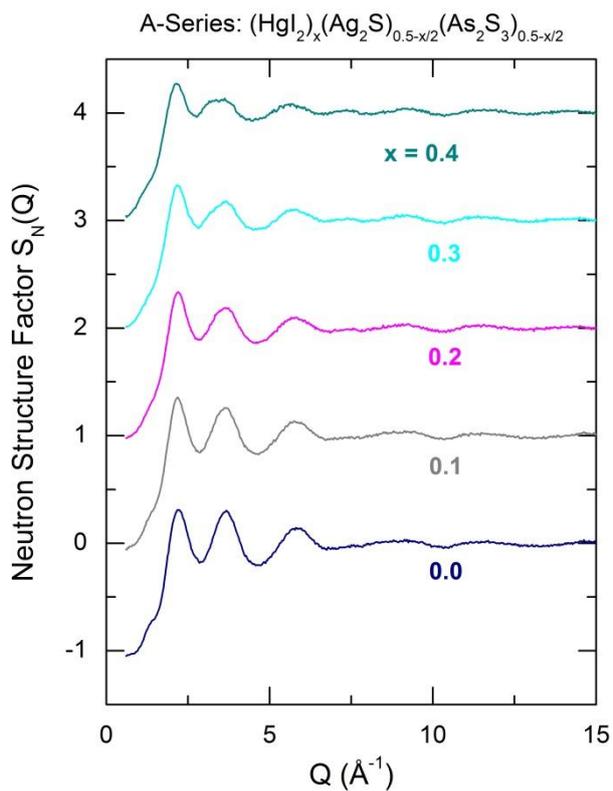


Figure III.48 : Facteurs de structure Faber-Ziman obtenus par diffusion de neutrons de certains verres de la série A, $(\text{HgI}_2)_x(\text{Ag}_2\text{S})_{0,5-x/2}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,5-x/2}$ ($x = 0,0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4$)

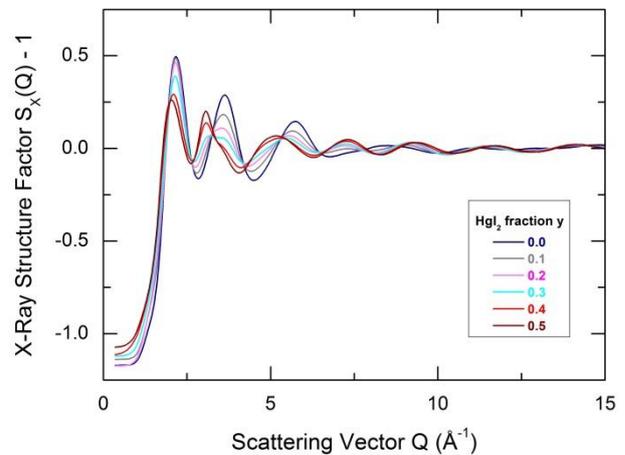


Figure III.49 : Facteurs de structure Faber-Ziman obtenus par diffraction des rayons X à haute énergie de certains verres de la série A, $(\text{HgI}_2)_x(\text{Ag}_2\text{S})_{0,5-x/2}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,5-x/2}$ ($x = 0,0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5$)

Les FSDP sont faibles dans les données neutron et difficilement visibles dans les fonctions $S_X(Q)$. Comme dans la série C, l'amplitude du FSDP présente un léger minimum à x

$\approx 0,3$ (Figure III.50). Sa position Q_1 se décale également vers les plus faibles valeurs de Q avec l'augmentation de x (Figure III.51).

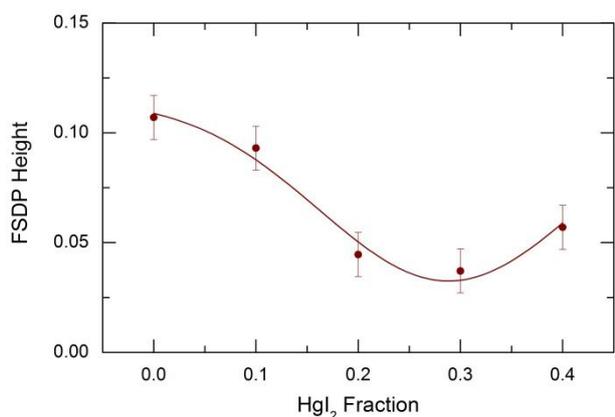


Figure III.50 : Evolution de la hauteur du FSDP en fonction de la teneur en HgI_2 dans les verres de la série A (données neutron)

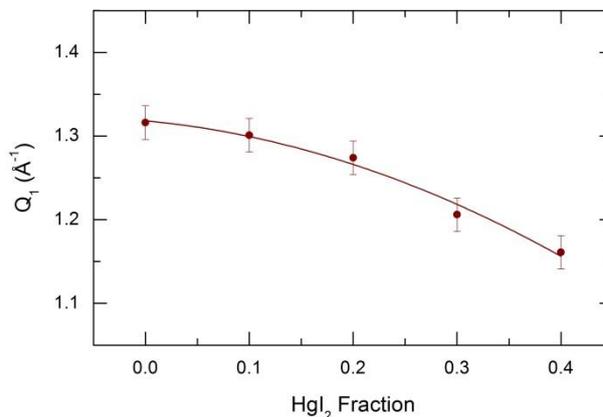


Figure III.51 : Evolution de la position du FSDP en fonction de la teneur en HgI_2 dans les verres de la série A (données neutron)

Les fonctions de corrélation totales neutron et rayons X déduites sont présentées respectivement aux Figures III.52 et III.53. Aucune fonction de Lorch n'est utilisée pour la transformée de Fourier appliquée aux données neutron. Les fonctions $T_N(r)$ et $T_X(r)$ présentent toutes les deux une remarquable évolution avec l'augmentation de la concentration en iodure de mercure. Le pic As-S à 2,28 Å diminue progressivement alors que celui à 2,5 Å, correspondant aux corrélations Ag-S entre premiers voisins, disparaît rapidement. Le pic Hg-I/Ag-I augmente en intensité et se décale de 2,82 Å ($x = 0,1$) à 2,78 Å ($x = 0,5$).

La méthode d'approximation précédente avec 5 contributions distinctes aux fonctions $T_N(r)$ et $T_X(r)$ (As-S, Hg-S, Ag-S, Hg-I/Ag-I et Hg-I/Ag-Ag ionique) a été appliquée aux données expérimentales. Les résultats sont donnés dans le tableau III.7 Et à la Figure III.54.

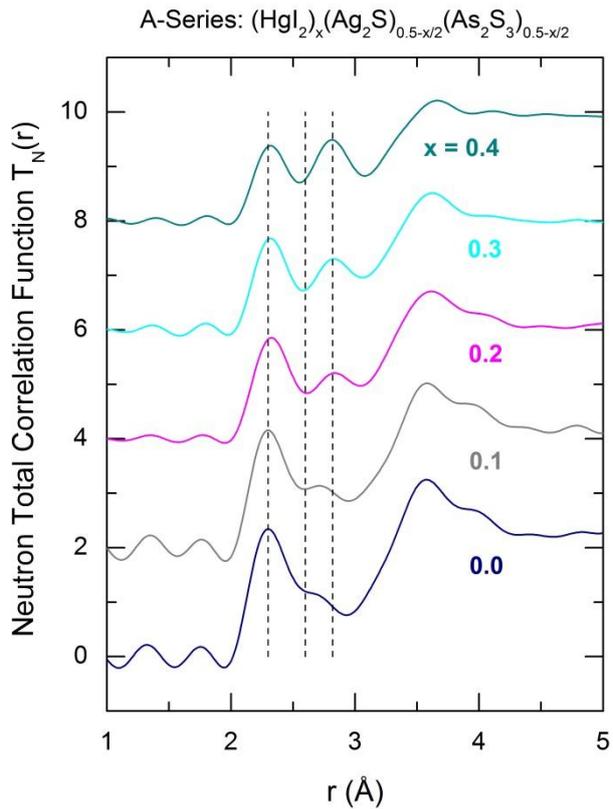


Figure III.52 : Fonctions de corrélation totale des verres de la série A obtenues à partir des données neutron.

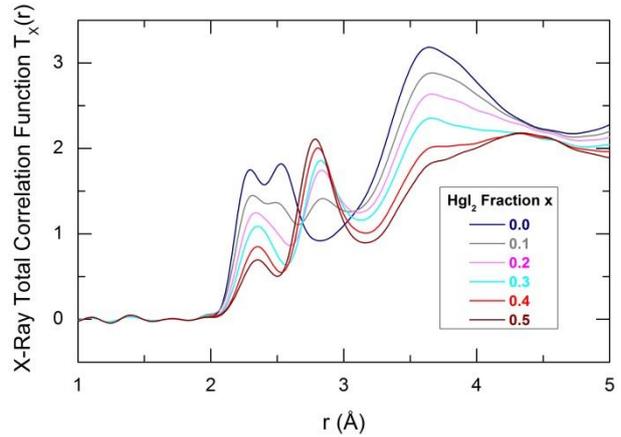


Figure III.53 : Fonctions de corrélation totale des verres de la série A obtenues à partir des données RX.

Tableau III.7 : Distances et nombres de coordination pour différentes corrélations présentes dans les verres de la série A obtenus à partir des expériences menées en Rayons X et neutrons

x	As-S		Hg-S		Ag-S		Ag-I/Hg-I			Ag-Ag/Hg-I		
	r (Å)	N_{As-S}	r (Å)	N_{Hg-S}	r (Å)	N_{Ag-S}	r (Å)	N_{Ag-I}	N_{Hg-I}	r (Å)	* N_{Ag-Ag}	* N_{Hg-I}
0,0	2,29	2,9			2,55	2,8				2,97	2,0	
0,1	2,29	2,9	2,40	1,1	2,53	2,1	2,82	0,9	0,6	3,08	1,6	
0,2	2,29	2,8	2,37	0,9	2,50	1,8	2,84	1,2	1,2	3,13		
0,3	2,29	3,0	2,40	0,6	2,48	1,6	2,83	1,4	1,5	3,12		
0,4	2,30	2,9	2,40	0,6	2,50	1,3	2,81	1,7	1,4	3,11		
0,5	2,29	2,9	2,39	0,5	2,46	1,0	2,78	2,0	1,7	3,09	1,0	0,7

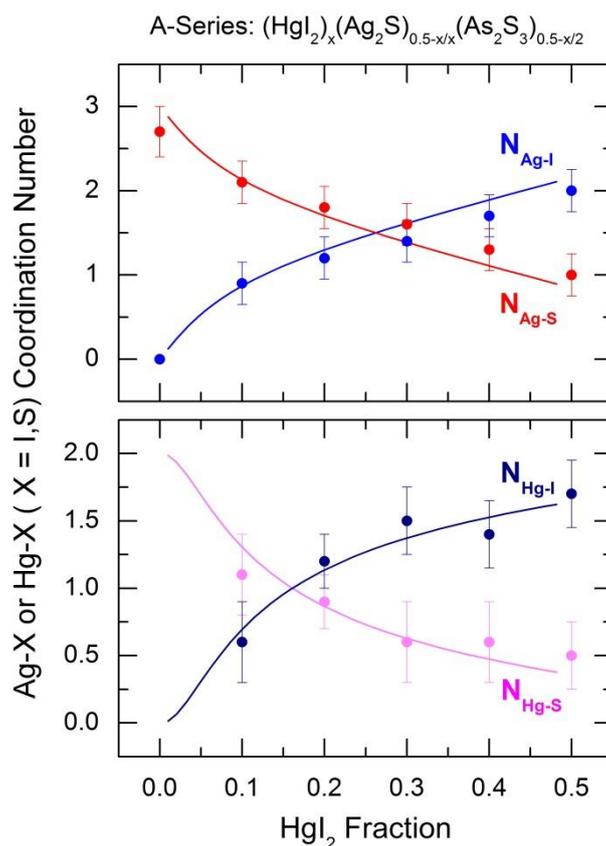


Figure III.54 : Evolution des nombres de coordination Ag-X ou Hg-X ($X = \text{I}$ ou S) en fonction de la teneur en HgI_2 dans les verres de la série A

Les résultats de l'approximation montrent la même tendance : les corrélations Hg-I et Ag-I augmentent alors que celles liées au soufre diminuent avec x . La réaction d'échange (III.15) prédit la tendance observée avec la constante de réaction $K_{\text{éch}}(A) = 0,1$ (traits pleins dans la Figure III.54).

L'évolution distincte de la position du pic Hg-I/Ag-I (Figure III.55) correspond à un changement de corrélations prédominantes de Ag-I ($\approx 2,84 \text{ \AA}$) pour les faibles valeurs de x à Hg-I entre premiers voisins de type réseau ($\approx 2,78 \text{ \AA}$) pour les hautes valeurs de x . Ce résultat est cohérent avec l'apparition de multiples modes d'élongation de Hg-I différents de ceux observés dans nos spectres Raman pour le HgI_2 jaune et pour le binaire $\text{HgI}_2\text{-As}_2\text{S}_3$.

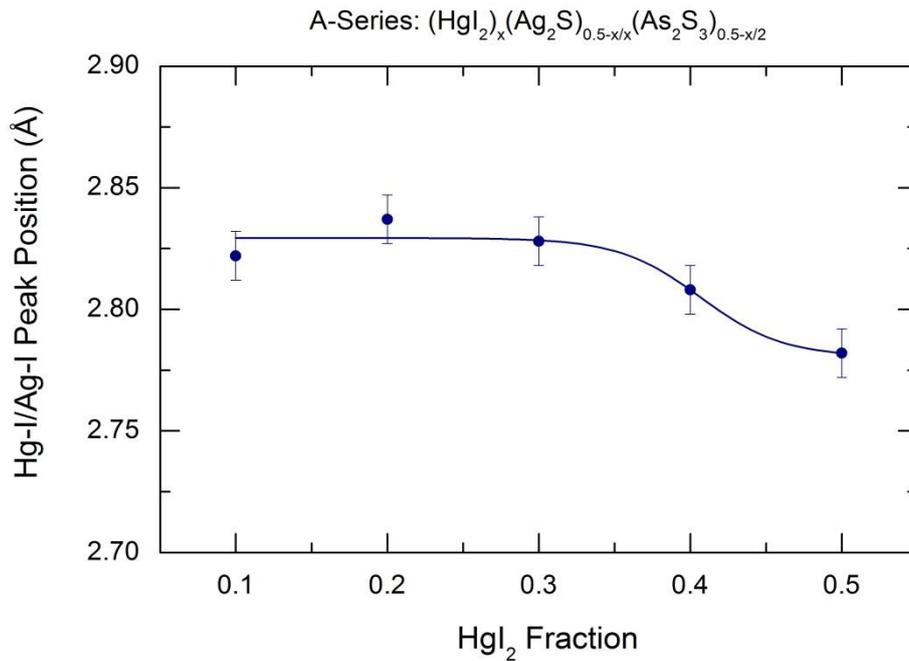


Figure III.55 : Evolution de la position du pic HgI/AgI en fonction de la teneur en HgI_2 dans les verres de la série A

III.2.c.4. Evolution au niveau de l'ordre intermédiaire

Dans les trois séries vitreuses, les FSDP obtenus par diffusion de neutrons semblent plus intenses que ceux observés par diffraction des rayons X à haute énergie (Figure III.56). Le phénomène observé a une explication habituelle, le FSDP vient des corrélations du formateur de réseau dans l'ordre intermédiaire [94,95], c'est-à-dire des corrélations As-As dans notre cas. Cette conclusion a été vérifiée expérimentalement par de nombreuses études incluant la diffusion de neutrons avec substitution isotopique [96–98] et la diffraction des rayons X anormale [99,100]. Les FSDP plus intenses en neutrons dans le ternaire $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ suggèrent un facteur de pondération de la liaison As-As en neutron $W_{\text{As-As}}^N$ plus important qu'en rayon X. Une comparaison quantitative de l'amplitude A_1 et de la largeur $W_{\text{As-As}}$ des FSDP confirme que la contribution principale au FSDP provient des corrélations As-As : $1 \leq A_1^N/A_1^X \leq 4$ et $1,3 \leq W_{\text{As-As}}^N/W_{\text{As-As}}^X \leq 2,0$. Les très faibles FSDP observés en rayons X sont responsables d'une plus grande dispersion des données A_1^N/A_1^X .

La seconde observation commune concerne la position Q_I des FSDP. Les positions Q_I dans les données obtenues par rayons X et par neutrons sont similaires et diminuent lorsque la concentration en HgI_2 augmente ou d'un autre point de vue se décalent vers des valeurs

de Q plus élevées lorsque la concentration en Ag_2S augmente. En d'autres termes, cela signifie que les corrélations As-As au niveau de l'ordre intermédiaire, $L_{\text{As-As}} = 2\pi/Q_1$, augmentent avec HgI_2 ou diminuent avec Ag_2S . Le volume atomique moyen V_a dans le système ternaire $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ (¶I.4.3) montre une tendance similaire : V_a augmente avec HgI_2 et diminue avec Ag_2S . Il est intéressant de comparer cette tendance dans le domaine intermédiaire et l'évolution moyenne macroscopique. La Figure III.57 présente la position des FSDP $Q_1(x)$ tracée pour les séries A et C en fonction de la concentration en HgI_2 x et les volumes atomiques respectifs $V_a(x)$ transformés dans l'espace réciproque (lignes pointillées dans la Figure III.57).

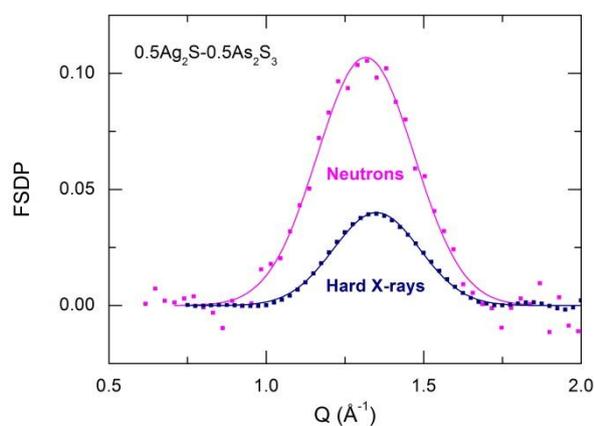


Figure III.56 : Comparaison de l'intensité des FSDP selon la nature du rayonnement

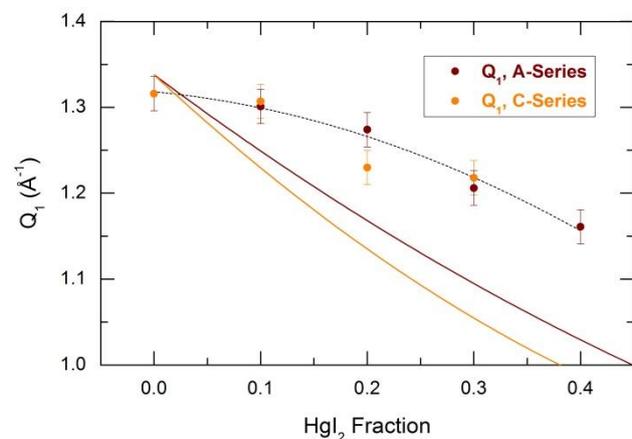


Figure III.57 : Evolution des positions des FSDP pour les verres des séries A et C en fonction de la concentration en HgI_2 (pointillés). Superposition de l'évolution des volumes atomiques moyens des verres de ces mêmes séries ramenés dans l'espace réciproque (ligne continue)

La Figure III.57 montre que l'expansion macroscopique moyenne du réseau vitreux avec l'augmentation de la concentration en iodure de mercure se produit à plus grande échelle que la transformation d'ordre intermédiaire spécifique. Cela signifie que le volume moyen des entités As-S (anneaux, fragments et entités structurales apparentées), qui fournissent des corrélations As-As dans l'ordre intermédiaire, change assez peu le volume moyen du verre. Par conséquent, les principaux responsables de l'expansion du réseau vitreux se trouvent dans les régions composées de pyramides AgX_3 et d'unités HgX_2 et/ou HgX_3 ($X = \text{S}, \text{I}$).

III.2.c.5. Structure atomique dans le ternaire $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$

En résumé des résultats obtenus par diffraction et spectroscopie Raman, nous proposons le scénario suivant concernant l'évolution structurale dans le binaire $\text{HgI}_2\text{-As}_2\text{S}_3$ et dans le ternaire $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$.

La structure atomique du binaire $\text{HgI}_2\text{-As}_2\text{S}_3$ semble assez simple : des molécules linéaires ou quasi-linéaires HgI_2 intégrées dans le réseau As-S. Un emplacement possible de ces molécules peut être dans les anneaux larges du type As_6S_{12} caractéristiques de As_2S_3 vitreux et cristallisé. Les anneaux larges dans le réseau continu As-S peuvent supporter l'addition de HgI_2 en formant de plus petites entités structurales. Par conséquent, les molécules HgI_2 peuvent se trouver au voisinage de ces fragments de réseau.

L'évolution structurale devient beaucoup plus compliquée dans le ternaire $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$. Les verres binaires $\text{Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ sont composés de fragments structuraux As-S tels que les petits cycles As_3S_6 avec trois soufres pontants S_b et trois soufres terminaux S_t ou de plus petites unités structurales jusqu'aux pyramides isolées $\text{As}(\text{S}_t)_3$. Les atomes d'argent maintiennent les unités structurales As-S ensemble via la formation de liaisons Ag-S_t . L'intensité du mode d'élongation Ag-S_t à $\approx 375 \text{ cm}^{-1}$ est proportionnelle à la concentration en argent ce qui signifie que les atomes d'argent sont responsables de la transformation du réseau vitreux continu As-S en réseau discontinu. La triple coordination Ag-S suggère que Ag rassemble trois entités As-S et construit ainsi un chemin de conduction préférentiel composé des chaînes de pyramides AsS_3 liées par les côtés. Le modèle résultant n'est pas sans rappeler le modèle de réseau aléatoire modifié (Figure III.27 [84]).

L'addition d'iodure de mercure transforme essentiellement les sous-réseaux liés à l'argent, c'est-à-dire la géométrie et la topologie des chemins de conduction préférentiels. Les molécules de HgI_2 et les espèces contenant Ag-S dans le mélange vitreux interagissent pour former des unités mixtes Hg-X et Ag-X ($X = \text{S}, \text{I}$). Ce processus du point de vue d'une réaction chimique peut être présenté par la réaction d'échange (III.3) qui reflète essentiellement l'apparition d'un environnement mixte Hg-X et Ag-X et non les formes chimiques précises. En refroidissant le mélange vitreux à l'état fondu, on obtient un verre avec une hiérarchie chimique et structurale complexe. Les molécules HgI_2 linéaires n'existent que dans les verres ternaires avec $[\text{HgI}_2] > [\text{Ag}_2\text{S}]$ et dont la concentration en sulfure d'argent

est faible (voir par exemple la disparition du mode d'élongation symétrique de Hg-I à 145 cm^{-1} , caractéristiques des molécules linéaires HgI_2 , dans les spectres Raman de la série B, Figure III.12). Au lieu de cela, des entités mixtes Hg-X sont formées. Dans sa forme la plus simple, il peut s'agir du trimère $-\text{S-Hg-I}$ quand une molécule HgI_2 laisse un atome d'iode à l'argent. Le soufre terminal S_t se transforme en soufre pontant S_b reliant le mercure aux entités As-S (cycles As_3S_6 ...). Une diminution importante de l'intensité et finalement la disparition complète du mode d'élongation à 375 cm^{-1} en augmentant la concentration en iodure de mercure est une caractéristique commune aux verres du système ternaire $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ (voir par exemple la Figure III.10).

Les données de diffraction confirment la double coordination du mercure et le changement dans les distances Hg-I entre premiers voisins depuis $2,62\text{ \AA}$ (HgI_2 linéaire) à $2,78\text{ \AA}$ (trimère suggéré $-\text{S-Hg-I}$ ou autre réseau vitreux lié aux espèces Hg-X). La population des molécules HgI_2 diminue de façon exponentielle en augmentant la concentration en argent et celle des espèces Hg-X relatives augmente (Figure III.46). Nous supposons que les trimères $-\text{S-Hg-I}$ (ou les entités similaires) n'ont pas de signature Raman entre 100 et 250 cm^{-1} , ce qui explique l'absence de modes de vibrations observables dans la gamme spectrale précédente pour les verres du système $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ correspondant. Nous pouvons également exclure la formation d'unités binaires Hg-S donnant lieu à des segments pontants du type $-\text{S-Hg-S-}$, reliant le mercure via des sulfures terminaux S_t à deux atomes d'arsenic différents. Le fragment $-\text{S-Hg-S-}$ est similaire à la chaîne hélicoïdale $-\text{S-Hg-S-Hg-S-}$ trouvée dans le cinabre ($\alpha\text{-HgS}$) et doit avoir un mode A_1 important à 256 cm^{-1} [91,92]. Finalement l'iode transféré de Hg à Ag peut être à l'origine de longues corrélations ioniques Hg-I à $\approx 3,1\text{ \AA}$ observées dans les fonctions $T_N(r)$ et $T_X(r)$ (Figure III.35). Les rares informations structurales de ces corrélations limitent sérieusement la possibilité de faire d'autres hypothèses.

Les verres riches en Ag avec de hautes teneurs en HgI_2 à $[\text{HgI}_2]/[\text{Ag}_2\text{S}] > 1$ présentent des modes d'élongation Hg-I assez différents de HgI_2 jaune et rouge (Figure III.11). La distance Hg-I entre premiers voisins est également plus grande que celle que l'on trouve dans HgI_2 moléculaire ($2,62\text{ \AA}$) et tend vers $2,78\text{ \AA}$ (Figure III.55). Puisque nous avons supposé que le trimère $-\text{S-Hg-I}$ ne présente aucun mode de vibration dans la gamme $100\text{-}250\text{ cm}^{-1}$, l'excès de HgI_2 produit de nouvelles unités structurales (probablement des chaînes

–I–Hg–I–). La double coordination du mercure et la longueur de liaison Hg-I de type réseau ne contredisent pas la suggestion précédente qu'il sera néanmoins nécessaire de vérifier à l'aide de calculs DFT.

L'environnement local de l'argent reste trigonal mais peut être mixte. Les pyramides AgX_3 sont encore supposées être liées en chaînes mais ces chaînes ne sont peut être plus formées par des pyramides liées par les arêtes. Nous ne pouvons pas exclure les pyramides liées par les sommets ou même les unités isolées AgX_3 . Un point important pour de nouvelles discussions sur le transport ionique semble être l'augmentation observée du volume atomique moyen avec l'augmentation de la teneur en iodure de mercure qui contribue principalement à une expansion du volume du sous-réseau lié au métal. En d'autres termes, le volume moyen des chemins de conduction modifiés augmente avec la teneur en HgI_2 .

Pour résumer, les entités structurales Hg-X et Ag-X présentes selon la composition du verre sont données au Tableau III.8.

Tableau III.8: Unités structurales présentes dans les verres $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ selon les données Raman et de diffraction

Métal	Verres pauvres en Ag		Verres riches en Ag	
	$[\text{HgI}_2]/[\text{Ag}_2\text{S}] > 1$	$[\text{HgI}_2]/[\text{Ag}_2\text{S}] < 1$	$[\text{HgI}_2]/[\text{Ag}_2\text{S}] < 1$	$[\text{HgI}_2]/[\text{Ag}_2\text{S}] > 1$
Hg	molécules HgI_2 trimères –S–Hg–I	trimères –S–Hg–I		trimères –S–Hg–I – chaînes I–Hg–I–
Ag	pyramides AgX_3			

III.3. Relations structure – propriétés

Dans cette partie seront discutées les différentes éventualités permettant d'expliquer l'évolution inattendue de la conductivité observée pour les séries A et D. Dans ces verres la conductivité augmente avec une concentration constante ou même plus faible en Ag_2S . En effet seules trois hypothèses peuvent permettre, selon nous, d'expliquer l'augmentation de la conductivité lorsque HgI_2 est ajouté dans la matrice $\text{Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$:

1. Un changement de type de conductivité majoritaire (passage d'une conductivité majoritairement ionique à une conductivité majoritairement électronique)
2. La création de chemins de conductivité internes à partir de la réaction d'échange observée entre HgI_2 et Ag_2S . En effet la mobilité des ions argent en milieu iodure est bien meilleure qu'en milieu sulfure [101].
3. La création de chemins de conduction extrinsèques qui viennent se greffer sur les chemins de conduction existants (iodure ou sulfure) pour les agrandir et ainsi faciliter encore la mobilité des ions argent.

III.3.a.Hypothèse 1 : le changement de type de conductivité majoritaire

Le changement de conductivité majoritaire ne semble pas plausible. L'iodure de mercure est un isolant avec une large bande interdite [102] comme le confirme de façon indirecte le changement de couleur observé dans le système ternaire de presque noir jusque rouge. Ce changement de couleur suggère un élargissement de la bande interdite et donc d'une diminution de la conductivité électronique à l'ajout de HgI_2 .

Les résultats obtenus en polarisation Wagner et par la diffusion de traceurs radioactifs $^{108\text{m}}\text{Ag}$ confirment les observations précédentes. En effet, le faible nombre de transports électronique ($t_e \leq 7 \cdot 10^{-5}$) indique que ces verres sont des conducteurs ioniques. De plus l'évolution du coefficient de diffusion de l'argent dans les séries A et D montre que l'augmentation de la conductivité est due à une augmentation de la mobilité des ions Ag^+ à l'ajout de HgI_2 .

III.3.b. Hypothèse 2 : Les chemins de conduction intrinsèques

Comme nous l'ont montrées les études structurales, une réaction d'échange se produit entre Ag_2S et HgI_2 dans le mélange. Il a donc paru intéressant de vérifier si cette réaction est

à elle seule en mesure d'expliquer l'évolution de la conductivité. Pour cela nous avons réalisé une simulation dans le but de déterminer à quoi ressemblerait l'évolution de la conductivité si seule la réaction d'échange intervenait. Pour cette simulation, nous avons choisi de travailler dans le cas simple d'une réaction d'échange entre Ag₂S et HgI₂



Cette réaction est une approximation très simple pour relier les changements observés dans l'environnement local du mercure et de l'argent à la stœchiométrie du verre et au nombre de liaisons Hg-X et Ag-X (X = S, I).

Cependant, cette simulation doit quand même nous permettre de vérifier si l'évolution de la conductivité lorsque HgI₂ est ajouté peut s'expliquer par la formation de chemins de conduction intrinsèques où la mobilité de l'argent serait plus élevée grâce à son environnement iodure.

La mobilité des ions Ag⁺ étant optimisée en milieu iodure [101], il est possible que l'évolution de la conductivité des séries A et D puisse simplement s'expliquer par le rapport entre Ag₂S et AgI. Ces rapports sont calculés en résolvant l'équation de la constante de réaction $K_{\text{échange}}$ pour différentes valeurs de $K_{\text{échange}}$ et différentes compositions de verre :

$$K_{\text{échange}}(A) = \frac{[\text{AgI}]^2[\text{HgS}]}{[\text{HgI}_2][\text{Ag}_2\text{S}]} = \frac{4a^3}{\left(0,5 - \frac{x}{2} - a\right)(x - a)} \quad (\text{III.21})$$

où la constante de réaction $K_{\text{échange}}(A)$ correspond à la stœchiométrie des verres de la série A. Cette approche a été appliquée avec succès aux données de diffraction avec $K_{\text{échange}}(A) = K_{\text{échange}}(B) = K_{\text{échange}}(C) = 0,1$.

Les conductivités de Ag₂S et de AgI ont été extraites à partir d'autres systèmes (Ag₂S-As₂S₃ et AgI-PbS-Sb₂S₃ respectivement). Les conductivités théoriques ont été calculées à partir de la formule suivante :

$$\sigma_{\text{eff}}(z) = f_{\text{AgI}} \sigma_{\text{AgI}}(z) + \left(1 - f_{\text{AgI}}\right) \sigma_{\text{Ag}_2\text{S}}(z) \quad (\text{III.22})$$

Avec z la concentration atomique en argent et f_i la fraction en composé i .

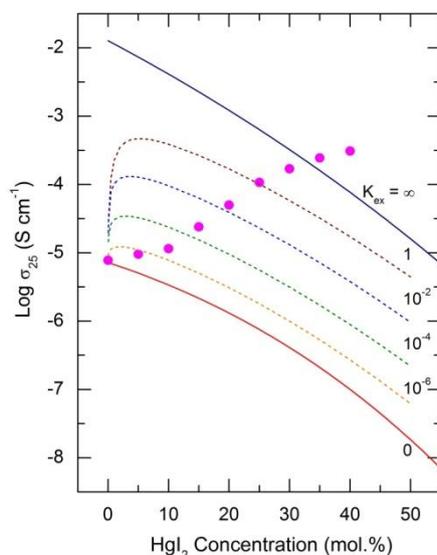


Figure III.58 : Evolutions théoriques de la conductivité pour différentes valeurs de K et conductivité de la série A

La Figure III.58 montre que la modélisation de la conductivité en utilisant la réaction d'échange (III.21) ne permet pas de reproduire les résultats expérimentaux pour les verres de la série A, $(\text{HgI}_2)_x(\text{Ag}_2\text{S})_{0,5-x/2}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,5-x/2}$. La conductivité calculée augmente rapidement pour les faibles concentrations en HgI_2 selon les valeurs de $K_{\text{échange}}(A)$ puis diminue lentement avec l'augmentation de x . La conductivité expérimentale augmente de façon monotone et devient même supérieure à celle du verre où tout l'argent a réagi pour former AgI (si $x > 0,3$).

Comme il est possible de le constater, la seule réaction d'échange ne permet pas d'expliquer l'évolution de la conductivité de la série A.

III.3.c. Hypothèse 3 : Les chemins de conduction extrinsèques

En complément de la réaction d'échange, l'existence de chemins de conduction préférentiels extrinsèques pourraient expliquer l'évolution de la conductivité dans les séries A et D. Il a été en effet observé dans d'autres systèmes que l'ajout d'iodure de métaux lourds s'accompagne d'une augmentation de la conductivité (Figure III.59).

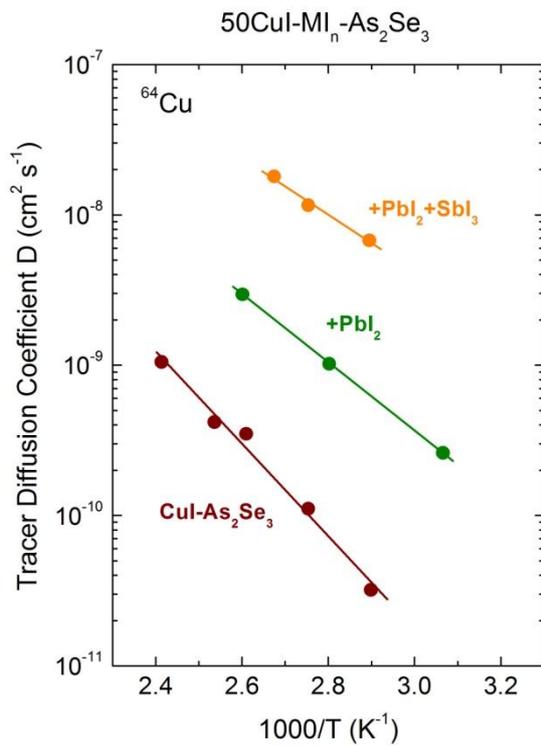


Figure III.59 : Evolution de la conductivité du système $\text{CuI-As}_2\text{Se}_3$ à la suite d'ajout de PbI_2 puis de PbI_2 et SbI_3

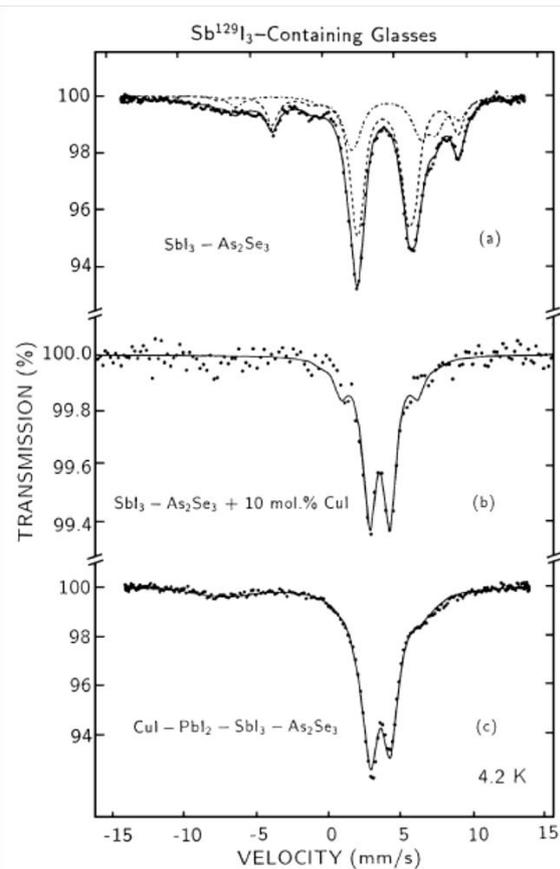


Figure III.60 : Spectre Mössbauer ^{129}I montrant la différence d'environnement local de I entre les verres $\text{MI}_n\text{-As}_2\text{Se}_3$ et $\text{CuI-MI}_n\text{-As}_2\text{Se}_3$ ($\text{M} = \text{Sb} : \text{Pb}$)

La Figure III.59 montre que les verres conducteurs ioniques aux ions Cu^+ avec une concentration constante en cuivre présentent une augmentation importante de leur coefficient de diffusion de traceur ^{64}Cu (≈ 3 ordres de grandeurs à température ambiante) à l'ajout de PbI_2 et $\text{PbI}_2 + \text{SbI}_3$ [103]. Un comportement similaire a également été observé pour les verres superconducteurs ioniques $\text{AgI-MI}_n\text{-Sb}_2\text{S}_3$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Sb}$) [101]. La spectroscopie Mössbauer ^{129}I a montré que l'environnement local de l'iode semble être très différent entre les verres du binaire $\text{MI}_n\text{-As}_2\text{Se}_3$ et ceux du ternaire $\text{CuI-MI}_n\text{-As}_2\text{Se}_3$ (Figure III.60) [104]. Deux sites distincts de l'iode avec de grands dédoublements quadrupolaires sont observés à la fois dans les binaires $\text{Sb}^{129}\text{I}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$ et $\text{Pb}^{129}\text{I}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$. L'addition de CuI non marqué change considérablement l'environnement local de ^{129}I lié à l'antimoine ou au plomb. Ce nouveau site de l'iode plus symétrique dans le ternaire $\text{CuI-M}^{129}\text{I}_n\text{-As}_2\text{Se}_3$ semble être très similaire à ceux observés dans les verres superconducteurs ioniques $\text{Cu}^{129}\text{I-PbI}_2\text{-SbI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$, $\text{Ag}^{129}\text{I-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ ou $\text{Ag}^{129}\text{I-Sb}_2\text{S}_3$ [17,105] et contribue probablement à la mobilité plus importante des espèces ioniques Cu^+ ou Ag^+ .

Nos études structurales nous donnent la possibilité de développer le concept de chemins de conduction extrinsèques dans les verres $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$.

Les chemins de conduction intrinsèques dans le binaire $\text{Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ sont formés de chaînes de pyramides AgS_3 liées par les arêtes. Les additions d'iodure de mercure et la réaction d'échange (III.15) changent la spéciation chimique à la fois de Hg et de Ag comparé à leurs binaires respectifs, $\text{HgI}_2\text{-As}_2\text{S}_3$ et $\text{Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$. Le mercure forme des trimères $-\text{S-Hg-I}$ ou des entités similaires remplaçant l'argent proche des sulfures terminaux S_t , et transforme ainsi ces S_t en sulfures pontants S_b qui sont utilisés pour connecter Hg au squelette As-S. L'argent perd du soufre mais gagne de l'iode. Selon la composition, l'argent peut avoir jusqu'à deux atomes d'iode en premiers voisins. La coordination trigonale de l'argent reste intacte et les chemins de conduction préférentiels sont supposés être construits par des chaînes de pyramides AgX_3 qui ne sont pas que connectées par les arêtes mais peuvent également être connectées par les sommets ou même ne pas être connectées du tout au sein des espèces de soufre assurant ainsi le rôle de ponts ioniques par l'iode.

Les points suivants sont favorables à une mobilité des ions Ag^+ plus élevée dans les chemins de conduction extrinsèques (construits à la fois par Ag et Hg) comparés aux chemins de conduction intrinsèques :

- L'agrandissement du sous réseau lié au métal (ou chemin de conduction préférentiel) qui peut atteindre jusque 30-40% pour les verres riches en HgI_2 . La grande taille de l'iode contribue essentiellement à cet agrandissement.
- L'environnement local de l'argent mixte avec le soufre et l'iode comme plus proches voisins. La mobilité ionique dans les chemins formés d'halogénures d'argent est plus grande que dans ceux formés de chalcogénures d'argent.
- La disparition des pièges à ions liés aux espèces à sulfures terminaux S_t .

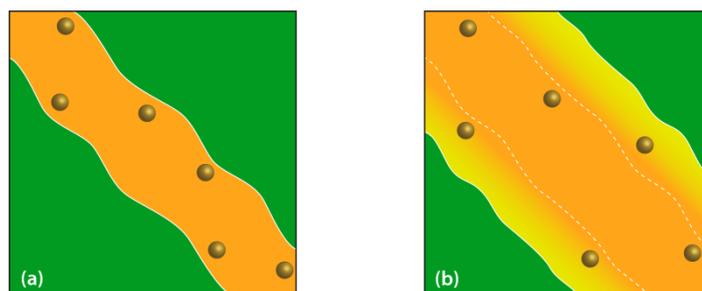


Figure III.61 : (a) Chemins de conduction originaux et (b) chemins de conceptions agrandis par l'ajout de HgI_2

Ces conditions favorables peuvent expliquer la différence de 2,5 ordres de grandeurs des coefficients de diffusion du traceur ^{108m}Ag à température ambiante entre un verre de la série A ne contenant pas de HgI_2 ($x = 0$; 25 % at. Ag) et un autre riche en HgI_2 ($x = 0,4$; 16,7 %at. Ag) et respectivement dans la mobilité ionique de Ag^+ . La Figure III.61 représente schématiquement les chemins de conceptions intrinsèques et extrinsèques pour les verres du ternaire $HgI_2-Ag_2S-As_2S_3$.

Nous pouvons également signaler qu'une remarquable augmentation du rapport de Haven pour le verre de composition $x = 0,4$ de la série A. La valeur obtenue ($H_R = 0,50 \pm 0,09$) est bien plus élevée que celles obtenues habituellement pour les verres à faibles valeurs de x ($H_R = 0,27 \pm 0,05$). Une augmentation similaire des H_R a déjà été observée pour les verres conducteurs aux ions Cu^+ [103] :

- $H_R = 0,24 \pm 0,05$ pour le binaire $0,5CuI-0,5As_2Se_3$,
- $H_R = 0,57 \pm 0,05$ pour le ternaire $0,5CuI-0,17SbI_3-0,33As_2Se_3$, et
- $H_R = 0,96 \pm 0,04$ pour le quaternaire $0,5CuI-0,2PbI_2-0,1SbI_3-0,2As_2Se_3$.

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre précédent, le rapport de Haven révèle une tendance universelle des verres de chalcogénures et chalcohalogénures [53,82] liée à l'augmentation des interactions cation-cation en diminuant la distance de séparation cation-cation (r_{Ag-Ag} dans notre cas) :

$$H_R = 1 - \frac{const}{r_{Ag-Ag}} \quad (III.23)$$

Dans le domaine contrôlé par le modificateur à $[Ag] > 10$ % at., le ratio de Haven reste constant ($H_R = 0,20-0,35$) simplement parce que la distribution de l'argent n'est plus

aléatoire et la majorité des espèces contenant de l'argent, qui forment les chemins de conduction préférentiels, sont caractérisées par une distance moyenne Ag-Ag $\approx 3 \text{ \AA}$ pour les polyèdres d'argent liés par les côtés ou $3,5 - 4,0 \text{ \AA}$ s'ils sont liés par les sommets. Un phénomène similaire a déjà été observé pour les verres conducteurs des ions Cu^+ mais les distances Cu-Cu dans le cas de polyèdres liés par les arêtes semblent plus courtes ($\approx 2,7 \text{ \AA}$ [78,79]).

L'augmentation observée de H_R semble être liée à l'augmentation de la distance de séparation Ag-Ag ou Cu-Cu à l'intérieur des chemins de conduction extrinsèques. Par conséquent, les interactions entre les ions deviennent moins importantes ; les effets de la corrélation dans la mobilité de l'ion diminuent et H_R augmente. L'agrandissement observé du sous-réseau lié au métal et l'augmentation encore plus importante des distances de séparations Ag-Ag du fait de la présence du mercure sont les principales forces qui régissent ce phénomène de décorrélation dans la mobilité ionique.

Enfin, plusieurs autres résultats tendent à confirmer l'hypothèse des chemins de conduction extrinsèques. Les diffractogrammes montrent que les cristallites qui se forment sont AgI et Ag_2HgI_4 . Ce résultat signifie que l'arrangement de l'argent et du mercure n'est plus aléatoire mais bien qu'ils se trouvent dans un voisinage proche.

III.4. Conclusions

L'étude des propriétés structurales des verres du système ternaire $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ a été menée par spectroscopie Raman, diffusion de neutrons et diffraction des rayons X à haute énergie.

Tout d'abord, les études menées en spectroscopie Raman sur le binaire $\text{HgI}_2\text{-As}_2\text{S}_3$ nous montrent que ces deux composés n'interagissent pas ensemble car on observe les caractéristiques du verre As_2S_3 et celles des molécules HgI_2 . L'autre binaire étudié $\text{Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$, montre qu'un changement de structure s'opère dans le verre avec Ag_2S . La structure évolue de chaînes de pyramides AsS_3 à des cycles As_3S_6 avec des soufres terminaux liés entre eux par l'argent. Un atome d'argent est lié à 3 atomes de soufre terminaux. L'ajout de HgI_2 sur le binaire vitreux $\text{Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ n'est pas accompagné des modes caractéristiques de HgI_2

(pour $[\text{HgI}_2]/[\text{Ag}_2\text{S}] \leq 1$) et une diminution de l'intensité des modes correspondants aux liaisons entre l'arsenic et le soufre terminal est observée. L'argent et le mercure ne sont pas distribués de manière aléatoire dans le réseau vitreux et semblent être dans le voisinage proche l'un de l'autre. La gamme d'interaction semble assez large puisque l'addition de HgI_2 change également la topologie des pyramides AsS_3 dans les verres ternaires $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ diminuant le nombre de liaisons terminales As-S_t .

Les études menées par diffraction de neutrons et de rayons X à haute énergie permettent par leur complémentarité de déduire certaines évolutions dans la structure. Il a été montré qu'une réaction d'échange se produit entre Ag_2S et HgI_2 dans le mélange fondu. Cette réaction d'échange permet la création d'un environnement local mixte de l'argent qui forme des pyramides AgX_3 ($X = \text{S}, \text{I}$). Cette réaction d'échange ne forme pas d'entité contenant S-Hg-S car les modes caractéristiques du cinabre ne sont pas visibles en spectroscopie Raman. Des liaisons Hg-S étant observées, on peut supposer la présence de chaînes du type -S-Hg-I qui peuvent expliquer la diminution du nombre de soufres terminaux à l'ajout de HgI_2 .

L'étude de la structure apporte un éclairage nouveau sur les propriétés de conduction étudiées au chapitre II. En effet, seules 3 hypothèses peuvent permettre d'expliquer l'augmentation de la conductivité à l'ajout de HgI_2 (même si cela implique une diminution de la teneur en argent). L'hypothèse d'un changement de conductivité majoritaire a très vite été éliminée car tous les échantillons sont des conducteurs ioniques quelle que soit la composition. La mobilité des ions argent étant augmentée en milieu iodure par rapport à un milieu sulfure, la seconde hypothèse est celle de la création de chemins de conduction intrinsèques induits par la réaction d'échange. La simulation réalisée de la conductivité ne nous permet pas d'expliquer l'évolution de la conductivité uniquement par la réaction d'échange. L'hypothèse de la création de chemins de conduction extrinsèques est la seule qui permette d'expliquer l'évolution observée de la conductivité. L'addition de HgI_2 vient agrandir le sous-réseau de l'argent et ainsi augmenter la distance Ag-Ag ce qui rend plus indépendant le déplacement des ions Ag^+ . De plus, les trimères -S-Hg-I viennent transformer les soufres terminaux qui retiennent les ions Ag^+ en soufres pontants ce qui facilite encore le mouvement.

III.5. Bibliographie

- [1] C. Y. Yang, D. E. Sayers, et M. A. Paesler, « X-ray absorption spectroscopy studies of glassy As_2S_3 : The role of rapid quenching », *Phys. Rev. B*, vol. 36, n° 15, p. 8122-8128, nov. 1987.
- [2] D. A. Baker, M. A. Paesler, G. Lucovsky, et P. C. Taylor, « EXAFS study of amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, n° 9-20, p. 1621-1623, juin 2006.
- [3] T. Usuki, O. Uemura, S. Konno, Y. Kameda, et M. Sakurai, « Structural and physical properties of Ag-As-Te glasses », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 293-295, p. 799-805, nov. 2001.
- [4] P. Armand, A. Ibanez, J. M. Tonnerre, D. Raoux, B. Bouchet-Fabre, et E. Philippot, « Correlation between the structure of $(1 - \gamma)\text{GeS}_2 \cdot \gamma\text{Ag}_2\text{S}$ glasses and their ionic conductivity », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 192-193, p. 330-333, déc. 1995.
- [5] H. Eckert, « Structural Characterization of Non-Oxide Chalcogenide Glasses using Solid State NMR », *Angewandte Chemie*, vol. 101, n° 12, p. 1763-1772, 1989.
- [6] A. Pradel, G. Taillades, M. Ribes, et H. Eckert, « ^{29}Si NMR structural studies of ionically conductive silicon chalcogenide glasses and model compounds », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 188, n° 1-2, p. 75-86, juill. 1995.
- [7] B. Bureau, J. Troles, M. Le Floch, F. Smektala, et J. Lucas, « Medium range order studied in selenide glasses by ^{77}Se NMR », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 326-327, p. 58-63, oct. 2003.
- [8] B. Bureau, J. Troles, M. LeFloch, F. Smektala, G. Silly, et J. Lucas, « Solid state ^{77}Se NMR investigations on arsenic-selenium glasses and crystals », *Solid State Sciences*, vol. 5, n° 1, p. 219-224, janv. 2003.
- [9] S. Sakida et Y. Kawamoto, « Structure study of bromocadmiate and iodocadmiate glasses by ^{113}Cd MAS NMR spectroscopy », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 290, n° 1, p. 15-19, sept. 2001.
- [10] M. Rubinstein et P. C. Taylor, « Nuclear quadrupole resonance in amorphous and crystalline As_2S_3 », *Physical Review B*, vol. 9, n° 10, p. 4258-4276, 1974.
- [11] E. Ahn, G. A. Williams, et P. C. Taylor, « Nuclear quadrupole resonance study of local bonding in glassy $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ », *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 74, n° 17, 2006.
- [12] M. Tenhover, P. Boolchand, et W. J. Bresser, « Atomic structure and crystallization of $\text{As}_x\text{Te}_{1-x}$ glasses », *Physical Review B*, vol. 27, n° 12, p. 7533-7538, 1983.
- [13] P. Boolchand, « Nuclear quadrupole interactions as a probe of glass molecular structure », *Zeitschrift fur Naturforschung - Section A Journal of Physical Sciences*, vol. 51, n° 5-6, p. 572-584, 1996.
- [14] H. Sakai, M. Yao, M. Inui, K. Maruyama, K. Tamura, K. Takimoto, et H. Endo, « Mössbauer Studies on the Tellurium-Selenium Mixed Chains », *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 57, n° 10, p. 3587-3593, 1988.
- [15] J.-C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, A. Ibanez, et E. Philippot, « ^{121}Sb Mössbauer studies on some antimony III chalcogenides and chalcogenohalides. Application to the structural approach of sulfide glasses », *Hyperfine Interact*, vol. 28, n° 1-4, p. 777-780, févr. 1986.
- [16] E. Bychkov et G. Wortmann, « ^{121}Sb Mössbauer study of insulating and ion-conducting antimony chalcogenide-based glasses », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 159, n° 1-2, p. 162-172, 1993.

- [17] E. A. Bychkov, Y. S. Grushko, et G. Wortmann, « 129I-Mössbauer study of superionic glasses $\text{AgI-Sb}_2\text{S}_3$: Local structure and diffusion effects », *Hyperfine Interactions*, vol. 69, n° 1-4, p. 709-712a, 1991.
- [18] E. Bychkov, J. Olivier-Fourcade, et J.-C. Jumas, « Silver diffusion anomaly in Cu-Ag-As-Se glasses: a chalcogen site analysis using ^{125}Te -Mössbauer spectroscopy », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 298, n° 2-3, p. 109-115, mars 2002.
- [19] A. T. Ward, « Crystal-field splitting of fundamentals in the Raman spectrum of rhombic sulfur », *Journal of Physical Chemistry*, vol. 72, n° 2, p. 744-746, 1968.
- [20] G. Lucovsky et F. L. Galeener, « Intermediate range order in amorphous solids », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 35-36, Part 2, p. 1209-1214, janv. 1980.
- [21] P. M. Bridenbaugh, G. P. Espinosa, J. E. Griffiths, J. C. Phillips, et J. P. Remeika, « Microscopic origin of the companion A1 Raman line in glassy Ge(S,Se)_2 », *Physical Review B*, vol. 20, n° 10, p. 4140-4144, 1979.
- [22] S. Sugai, « Stochastic random network model in Ge and Si chalcogenide glasses », *Physical Review B*, vol. 35, n° 3, p. 1345-1361, 1987.
- [23] E. I. Kamitsos, J. A. Kapoutsis, G. D. Chryssikos, G. Taillades, A. Pradel, et M. Ribes, « Structure and Optical Conductivity of Silver Thiogermanate Glasses », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 112, n° 2, p. 255-261, 1994.
- [24] C. Rau, P. Armand, A. Pradel, C. P. E. Varsamis, E. I. Kamitsos, D. Granier, A. Ibanez, et E. Philippot, « Mixed cation effect in chalcogenide glasses $\text{Rb}_2\text{S-Ag}_2\text{S-GeS}_2$ », *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 63, n° 18, p. 1842041-1842049, 2001.
- [25] L. Koudelka, M. Pisárčik, L. N. Blinov, et M. S. Gutenev, « Vibrational spectra and structure of AsPS glasses », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 134, n° 1-2, p. 86-93, 1991.
- [26] D. L. Price, M. Misawa, S. Susman, T. I. Morrison, G. K. Shenoy, et M. Grimsditch, « The structure of phosphorus-selenium glasses I. Concentration dependence of the short- and intermediate-range order », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 66, n° 3, p. 443-465, 1984.
- [27] D. L. Price, S. Susman, et A. C. Wright, « Probing medium-range order in chalcogenide glasses by neutron scattering and optical spectroscopy », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 97-98, n° PART 1, p. 167-170, 1987.
- [28] A. C. Barnes, M. A. Hamilton, P. Buchanan, et M.-L. Saboungi, « Combined X-ray and neutron diffraction from binary liquids and amorphous semiconductors », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 250-252, p. 393-404, 1999.
- [29] A. C. Hannon, « Results on disordered materials from the GEneral Materials diffractometer, GEM, at ISIS », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 551, n° 1, p. 88-107, 2005.
- [30] J. Neufeind et K.-D. Liss, « Bond angle distribution in amorphous germania and silica », *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 100, n° 8, p. 1341-1349, 1996.
- [31] T. Egami et S. J. L. Billinge, *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials*. Elsevier, 2003.

- [32] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntix, M. Delhaye, P. Dhamelincourt, et F. Fillaux, « Spectrométrie Raman | Techniques de l'Ingénieur ». [En ligne]. [Consulté le: 30-août-2013].
- [33] M. Defranceschi, « Modélisation et simulation numériques en chimie du solide : principes et applications | Techniques de l'Ingénieur ». [En ligne]. [Consulté le: 30-août-2013].
- [34] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous electron gas », *Physical review*, vol. 136, n° 3B, p. B864, 1964.
- [35] W. Kohn et L. J. Sham, « Self-consistent equations including exchange and correlation effects », *Physical Review*, vol. 140, n° 4A, p. A1133, 1965.
- [36] A. D. Becke, « Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, p. 5648, 1993.
- [37] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, « Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density », *Physical Review B*, vol. 37, n° 2, p. 785, 1988.
- [38] A. Cuisset, F. Hindle, J. Laureyns, et E. Bychkov, « Structural analysis of $xCsCl(1-x)Ga_2S_3$ glasses by means of DFT calculations and Raman spectroscopy », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 41, n° 9, p. 1050-1058, 2010.
- [39] A. T. Ward, « Raman spectroscopy of sulfur, sulfur-selenium, and sulfur-arsenic mixtures », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 72, n° 12, p. 4133-4139, 1968.
- [40] T. Wagner, S. O. Kasap, M. Vlček, A. Sklenář, et A. Stronski, « The structure of As_xS_{100-x} glasses studied by temperature-modulated differential scanning calorimetry and Raman spectroscopy », *Journal of non-crystalline solids*, vol. 227, p. 752-756, 1998.
- [41] E. Bychkov, M. Miloshova, D. L. Price, C. J. Benmore, et A. Lorriaux, « Short, intermediate and mesoscopic range order in sulfur-rich binary glasses », *Journal of non-crystalline solids*, vol. 352, n° 1, p. 63-70, 2006.
- [42] P. Chen, C. Holbrook, P. Boolchand, D. G. Georgiev, K. A. Jackson, et M. Micoulaut, « Intermediate phase, network demixing, boson and floppy modes, and compositional trends in glass transition temperatures of binary As_xS_{1-x} system », *Physical Review B*, vol. 78, n° 22, p. 224208, 2008.
- [43] F. Kyriazis, A. Chrissanthopoulos, V. Dracopoulos, M. Krbal, T. Wagner, M. Frumar, et S. N. Yannopoulos, « Effect of silver doping on the structure and phase separation of sulfur-rich As-S glasses: Raman and SEM studies », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, n° 37, p. 2010-2014, 2009.
- [44] D. J. E. Mullen et W. Nowacki, « Refinement of the crystal structures of realgar, AsS and orpiment, $As_2S_3^*$ », *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 136, n° 1-2, p. 48-65, 1972.
- [45] M. Muniz-Miranda, G. Sbrana, P. Bonazzi, S. Menchetti, et G. Pratesi, « Spectroscopic investigation and normal mode analysis of As_4S_4 polymorphs », *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 52, n° 11, p. 1391-1401, oct. 1996.
- [46] Q. Ma, D. Raoux, et S. Bénazeth, « Local structure of As_xTe_{100-x} glasses studied by differential x-ray anomalous scattering and x-ray-absorption spectroscopy », *Phys. Rev. B*, vol. 48, n° 22, p. 16332-16346, déc. 1993.
- [47] A. Tverjanovich, K. Rodionov, et E. Bychkov, « Raman spectroscopy of glasses in the As-Te system », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 190, p. 271-276, 2012.
- [48] B. Prevot et J. Biellmann, « Raman scattering in red mercury iodide. New improved polarization spectra », *physica status solidi (b)*, vol. 95, n° 2, p. 601-606, 1979.

- [49] V. A. Haisler, V. M. Zaletin, A. F. Kravchenko, et G. Y. Yashin, « Raman scattering of first and second order in red mercury iodide », *physica status solidi (b)*, vol. 121, n° 1, p. K13-K17, 1984.
- [50] R. P. J. Cooney, J. R. Hall, et M. A. Hooper, « Raman spectra of mercury (I) and mercury (II) iodides in the solid state », *Australian Journal of Chemistry*, vol. 21, n° 9, p. 2145-2152, 1968.
- [51] G. A. Jeffrey et M. Vlasse, « Crystal structures of the red, yellow, and orange forms of mercuric iodide », *Inorganic Chemistry*, vol. 6, n° 2, p. 396-399, 1967.
- [52] Z. U. Borisova et J. G. Adashko, *Glassy semiconductors*. Plenum Press New York, 1981.
- [53] E. Bychkov, D. L. Price, et A. Lapp, « Universal trend of the Haven ratio in glasses: origin and structural evidences from neutron diffraction and small-angle neutron scattering », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 293-295, p. 211-219, nov. 2001.
- [54] A. Piarristeguy, M. Ramonda, N. Kuwata, A. Pradel, et M. Ribes, « Microstructure of $\text{Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ glasses », *Solid State Ionics*, vol. 177, n° 35-36, p. 3157-3160, nov. 2006.
- [55] K. S. Andrikopoulos, J. Arvanitidis, V. Dracopoulos, D. Christofilos, T. Wagner, et S. N. Yannopoulos, « Nanoindentation and Raman studies of phase-separated Ag-As-S glasses », *Applied Physics Letters*, vol. 99, n° 17, p. 171911-171911-3, 2011.
- [56] E. Hellner et H. Burzlaff, « Die Struktur des Smithits AgAsS_2 », *Naturwissenschaften*, vol. 51, n° 2, p. 35-36, 1964.
- [57] T. Matsumoto et W. Nowacki, « The crystal structure of trechmannite, AgAsS_2^* », *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 129, n° 1-4, p. 163-177, 1969.
- [58] P. Engel et W. Nowacki, « Die Verfeinerung der Kristallstruktur von proustit, Ag_3AsS_3 , und pyrargyrit, Ag_3SbS_3 », *N. Jb. Miner. Mh*, vol. 1966, p. 181-184, 1966.
- [59] A. Pawłowski et A. Pietraszko, « Silver transfer in proustite Ag_3AsS_3 at high temperatures: Conductivity and single-crystal X-ray studies », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, n° 3, p. 451-456, 2009.
- [60] P. Engel et W. Nowacki, « Die Kristallstruktur von xanthokon, Ag_3AsS_3 », *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 24, n° 1, p. 77-81, 1968.
- [61] L. Zhenhua et C. Jijian, « Formation and vibration spectra of $\text{HgI}_2\text{Ag}_2\text{SAs}_2\text{S}_3$ and $\text{HgSAg}_2\text{SAs}_2\text{S}_3$ system glasses », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 136, n° 3, p. 205-212, 1991.
- [62] R. Zallen, G. Lucovsky, W. Taylor, A. Pinczuk, et E. Burstein, « Lattice vibrations in trigonal HgS », *Physical Review B*, vol. 1, n° 10, p. 4058, 1970.
- [63] M. Cardona, R. K. Kremer, G. Siegle, A. Muñoz, A. H. Romero, et M. Schmidt, « Electronic and phononic properties of cinnabar: Ab initio calculations and some experimental results », *Physical Review B*, vol. 82, n° 8, p. 085210, 2010.
- [64] B. Kamitakahara, « A New Neutron Imaging Facility at BT-6 for the Non-Destructive Analysis of Working Fuel Cells ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.ncnr.nist.gov/AnnualReport/FY2003_html/RH2/. [Consulté le: 12-sept-2013].
- [65] Y. Waseda, *The structure of non-crystalline materials: liquids and amorphous solids*. McGraw-Hill New York, 1980.
- [66] T. E. Faber et J. M. Ziman, « A theory of the electrical properties of liquid metals », *Philosophical Magazine*, vol. 11, n° 109, p. 153-173, 1965.

- [67] D. Waasmaier et A. Kirfel, « New analytical scattering-factor functions for free atoms and ions », *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, vol. 51, n° 3, p. 416-431, mai 1995.
- [68] B. L. Henke, E. M. Gullikson, et J. C. Davis, « X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at $E = 50\text{-}30,000$ eV, $Z = 1\text{-}92$ », *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 54, n° 2, p. 181-342, juill. 1993.
- [69] S. Sasaki, « Numerical tables of anomalous scattering factors calculated by the Cromer and Liberman's method », *KEK Report*, vol. Vol. 88, n° No. 14, p. 1-136, janv. 1989.
- [70] A. C. Wright, « Neutron scattering from vitreous silica. V. The structure of vitreous silica: What have we learned from 60 years of diffraction studies? », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 179, p. 84-115, nov. 1994.
- [71] B. E. Warren et R. L. Mozzi, « Multiple scattering of X-rays by amorphous samples », *Acta Crystallographica*, vol. 21, n° 4, p. 459-461, oct. 1966.
- [72] H. H. M. Balyuzi, « Analytic approximation to incoherently scattered X-ray intensities », *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, vol. 31, n° 5, p. 600-602, sept. 1975.
- [73] E. Lorch, « Neutron diffraction by germania, silica and radiation-damaged silica glasses », *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 2, n° 2, p. 229, févr. 1969.
- [74] S. Susman, K. J. Volin, D. G. Montague, et D. L. Price, « The structure of vitreous and liquid GeSe_2 : a neutron diffraction study », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 125, n° 1-2, p. 168-180, nov. 1990.
- [75] J. H. Lee, A. P. Owens, A. Pradel, A. C. Hannon, M. Ribes, et S. R. Elliott, « Structure determination of Ag-Ge-S glasses using neutron diffraction », *Phys. Rev. B*, vol. 54, n° 6, p. 3895-3909, août 1996.
- [76] A. P. Hammersley, « FIT2D V12. 012 Reference Manual V6. 0 », *ESRF International Report No. ESRF98HA01T. Program available at <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D>*, 2004.
- [77] R. J. Dejus, S. Susman, K. J. Volin, D. G. Montague, et D. L. Price, « Structure of vitreous AgGeSe », *Journal of non-crystalline solids*, vol. 143, p. 162-180, 1992.
- [78] C. J. Benmore et P. S. Salmon, « Structure of fast ion conducting and semiconducting glassy chalcogenide alloys », *Physical review letters*, vol. 73, n° 2, p. 264, 1994.
- [79] E. Bychkov, D. . Price, C. . Benmore, et A. . Hannon, « Ion transport regimes in chalcogenide and chalcogen halide glasses: from the host to the cation-related network connectivity », *Solid State Ionics*, vol. 154-155, p. 349-359, déc. 2002.
- [80] I. T. Penfold et P. S. Salmon, « Glass formation and short-range order in chalcogenide materials: The $(\text{Ag}_{2-x}\text{S})_{1-x}(\text{As}_2\text{S}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 1$) pseudobinary tie line », *Physical review letters*, vol. 64, n° 18, p. 2164, 1990.
- [81] E. Bychkov et D. . Price, « Neutron diffraction studies of $\text{Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ glasses in the percolation and modifier-controlled domains », *Solid State Ionics*, vol. 136-137, p. 1041-1048, nov. 2000.
- [82] E. Bychkov, « Superionic and ion-conducting chalcogenide glasses: Transport regimes and structural features », *Solid State Ionics*, vol. 180, n° 6, p. 510-516, 2009.
- [83] I. Kaban, P. Jóvári, T. Wagner, M. Frumar, S. Stehlik, M. Bartos, W. Hoyer, B. Beuneu, et M. A. Webb, « Atomic structure of $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag}$ chalcogenide glasses », *J Phys Condens Matter*, vol. 21, n° 39, p. 395801, sept. 2009.

- [84] G. N. Greaves, « EXAFS and the structure of glass », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 71, n° 1, p. 203-217, 1985.
- [85] A. Bytchkov, M. Miloshova, E. Bychkov, S. Kohara, L. Hennem, et D. L. Price, « Intermediate-and short-range order in phosphorus-selenium glasses », *Physical Review B*, vol. 83, n° 14, p. 144201, 2011.
- [86] A. Bytchkov, G. J. Cuello, S. Kohara, C. J. Benmore, D. L. Price, et E. Bychkov, « Unraveling the atomic structure of Ge-rich sulfide glasses », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, n° 22, p. 8487-8494, 2013.
- [87] E. Bychkov, C. J. Benmore, et D. L. Price, « Compositional changes of the first sharp diffraction peak in binary selenide glasses », *Physical Review B*, vol. 72, n° 17, p. 172107, 2005.
- [88] P. Auvray, Fran. GENET, et C. Lab01atoire, « Affinement de la structure cristalline du cinabre oc-HgS », *Bull. Soc. fro Mineral. Cdstallogr*, vol. 96, p. 218-219, 1973.
- [89] A. T. Hutton, H. Irving, L. R. Nassimbeni, et G. Gafner, « Irregular three-coordination in mercury: structures of phenyl-and methylmercury (II) dithizonate », *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 36, n° 9, p. 2064-2070, 1980.
- [90] J. Beck et S. Hedderich, « Synthesis and crystal structure of $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$ and $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{I}_2$, new members of the $\text{Hg}_3\text{E}_2\text{X}_2$ family », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 151, n° 1, p. 73-76, 2000.
- [91] Y. Kawakita, T. Enosaki, S. Takeda, et K. Maruyama, « Structural study of molten Ag halides and molten AgCl-AgI mixture », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, n° 32, p. 3035-3039, 2007.
- [92] T. Usuki, K. Nakajima, T. Furukawa, M. Sakurai, S. Kohara, T. Nasu, Y. Amo, et Y. Kameda, « Structure of fast ion conducting $\text{AgI-As}_2\text{Se}_3$ glasses », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, n° 32, p. 3040-3044, 2007.
- [93] M. Inui, S. Takeda, Y. Shirakawa, S. Tamaki, Y. Waseda, et Y. Yamaguchi, « Structural study of molten silver halides by neutron diffraction », *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 60, n° 9, p. 3025-3031, 1991.
- [94] S. C. Moss et D. L. Price, « Random packing of structural units and the first sharp diffraction peak in glasses », in *Physics of disordered materials*, Springer, 1985, p. 77-95.
- [95] D. L. Price, S. C. Moss, R. Reijers, M.-L. Saboungi, et S. Susman, « Intermediate-range order in glasses and liquids », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 1, n° 5, p. 1005, 1989.
- [96] M. Arai, R. W. Johnson, D. L. Price, S. Susman, M. Gay, et J. E. Enderby, « The structure of phosphorus-selenium glasses: II. Results from neutron diffraction with isotope substitution », *Journal of non-crystalline solids*, vol. 83, n° 1, p. 80-90, 1986.
- [97] I. Petri, P. S. Salmon, et H. E. Fischer, « Defects in a Disordered World: The Structure of Glassy GeSe_2 », *Physical Review Letters*, vol. 84, n° 11, p. 2413, 2000.
- [98] P. S. Salmon et I. Petri, « Structure of glassy and liquid GeSe_2 », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, n° 16, p. S1509, 2003.
- [99] P. H. Fuoss, P. Eisenberger, W. K. Warburton, et A. Bienenstock, « Application of differential anomalous x-ray scattering to structural studies of amorphous materials », *Physical Review Letters*, vol. 46, p. 1537-1540, 1981.
- [100] P. Armand, A. Ibanez, Q. Ma, D. Raoux, et E. Philippot, « Structural characterization of germanium selenide glasses by differential anomalous X-ray scattering », *Journal of non-crystalline solids*, vol. 167, n° 1, p. 37-49, 1994.

- [101] C. Renard, G. Coquet, et E. Bychkov, « Superionic $AgI-MI_n-Sb_2S_3$ glasses (M= Pb, Sb): conduction pathways associated with additional metal iodide », *Solid state ionics*, vol. 154, p. 749-757, 2002.
- [102] V. M. Zaletin et V. P. Varvaritsa, « Wide-bandgap compound semiconductors for X- or gamma-ray detectors », *Russian Microelectronics*, vol. 40, n° 8, p. 543-552, déc. 2011.
- [103] E. Bychkov, A. Bolotov, Y. Grushko, Y. Vlasov, et G. Wortmann, « Ionic diffusion and local hopping in copper chalcogenide glasses measured using ^{64}Cu tracer and ^{129}I -Mössbauer spectroscopy », *Solid State Ionics*, vol. 90, n° 1-4, p. 289-294, sept. 1996.
- [104] A. Bolotov, « Copper ion conducting chalcogenide and chalcogenide glasses ». Thèse de l'Université de Saint-Petersburg, 1994.
- [105] E. A. Bychkov, Y. V. Ganzha, Y. S. Grushko, M. F. Kovalev, L. I. Molkanov, Y. G. Vlasov, et G. Wortmann, « ^{129}I -Mössbauer spectroscopic study of iodide-containing chalcogenide glasses », *Hyperfine Interactions*, vol. 55, n° 1-4, p. 921-925, 1990.

Chapitre IV :

Elaboration de capteurs chimiques

Sommaire

IV.1. Chimie du mercure dans l'eau	153
IV.1.a. Propriétés chimiques du mercure.....	153
IV.1.b. Toxicité du mercure	155
IV.2. Méthodes chimiques et physico-chimiques de dosage du mercure	158
IV.3. Les capteurs chimiques.....	160
IV.3.a Les électrodes de 1 ^{er} , 2 nd type et systèmes redox.....	161
IV.3.b Capteurs sélectifs aux ions.....	162
IV.3.c. Les capteurs sensibles au mercure dans la littérature.....	167
IV.4. Quelques notions de potentiométrie	169
IV.4.a. Généralités	169
IV.4.b. Potentiel de jonction liquide.....	171
IV.4.c. Electrode de référence.....	173
IV.4.d. Electrode indicatrice	173
IV.5. Caractérisation des capteurs – Mode opératoire.....	174
IV.5.a. Sensibilité et limite de détection	174
IV.5.b. Sélectivité en présence d'ions interférents	176
IV.6. Assemblage des capteurs.....	177
IV.7. Discussion des résultats pour les capteurs sensibles aux ions Hg ²⁺	178
IV.7.a. Sensibilité et limite de détection	178
IV.7.b. Sélectivité dans les solutions standards	184
IV.7.b.1. Sélectivité en présence des ions interférents de sodium Na ⁺	184
IV.7.b.2. Sélectivité en présence des ions interférents de calcium Ca ²⁺	185
IV.7.b.3. Sélectivité en présence des ions interférents de nickel Ni ²⁺	185
IV.7.b.4. Sélectivité en présence des ions interférents de cuivre Cu ²⁺	186
IV.7.b.5. Sélectivité en présence des ions interférents de plomb Pb ²⁺	186
	151

IV.8. Evolution de la surface des membranes	187
IV.9. Conclusions	190
IV.10. Bibliographie	191

Les relations entre structure et propriétés des verres étudiés étant maintenant mieux comprises, nous pouvons envisager l'application de ces verres en tant que capteurs chimiques. En effet, le choix des compositions à étudier est dépendant des mécanismes de transport ioniques mis en jeu. Une fois les compositions à tester choisies, une étude préliminaire des caractéristiques de ces verres en tant que membrane ionique spécifique est réalisée. Les capteurs spécifiques au dosage du mercure élaborés travaillant en milieu aqueux, il nous a semblé intéressant dans un premier temps d'étudier la chimie du mercure dans l'eau. Ensuite, une étude bibliographique des techniques les plus employées dans l'industrie pour le dosage du mercure est réalisée pour comprendre les avantages et inconvénients respectifs de chaque technique. Enfin après quelques rappels de potentiométrie, nous présenterons le travail réalisé sur l'application des verres du système $HgI_2-Ag_2S-As_2S_3$ en tant que capteurs potentiométriques.

IV.1. Chimie du mercure dans l'eau

IV.1.a. Propriétés chimiques du mercure

Le mercure existe sous trois valences : 0, +I et +II. Les principales propriétés chimiques du mercure sont exposées ci-dessous. Des réactions d'oxydoréductions sont à l'origine des conversions entre les espèces inorganiques de degrés d'oxydation 0, I et II.

Propriétés chimiques du mercure métallique (Hg^0)

L'atome de mercure (Hg) de numéro atomique 80 (masse atomique 200,59 g/mol) est un élément de transition du groupe IIB (colonne 12) situé sous le zinc et le cadmium dans la classification périodique des éléments. Sous sa forme pure, le mercure est un métal gris-blanc dense ($13,58 \text{ g/cm}^3$). Le mercure possède d'autres propriétés uniques : une pression de vapeur élevée, une forte tension superficielle, une forte conduction électrique, une faible conduction thermique, un coefficient de dilatation élevé et la capacité de se combiner avec les métaux dits nobles (or, argent, platine et palladium) pour former des amalgames. Ce métal est de plus le seul métal liquide à température ambiante. Ces caractéristiques en font un composé largement utilisé pour des applications industrielles, technologiques et médicales [1,2].

Propriétés chimiques du mercure monovalent (Hg_2^{2+})

Les composés mercureux sont obtenus par action d'un élément ou d'un acide sur du mercure en excès. La plupart des composés du mercure (I) sont diamagnétiques et en particulier le cation dimérique Hg_2^{2+} (ion mercureux). Une des propriétés de l'ion mercureux est que celui-ci ne forme quasiment pas de complexes en solution. Les sels de mercure monovalent adoptent une structure du type R-Hg-Hg-R (le groupement R peut être du type halogénure, nitrate, chlorate, perchlorate ...). Ces sels solubles sont utilisés pour leur pouvoir réducteur assez élevé.

Le chlorure de mercure (I) de formule Hg_2Cl_2 est un sel connu sous le nom de calomel. C'est une référence en électrochimie où il est utilisé dans les électrodes au calomel saturées (ECS). Ce sel a la particularité au chauffage de ne pas passer à l'état liquide mais de se sublimer.

Propriétés chimiques du mercure bivalent (Hg^{2+})

Le mercure (II) est l'état d'oxydation du mercure le plus courant dans la nature. L'ion mercurique est très prédisposé à la formation de sels et de complexes. Les halogénures de mercure sont des espèces très connues et donnent des sels colorés du jaune au rouge.

L'ion mercurique Hg^{2+} a une forte tendance à former des complexes principalement à coordinence 2 et 4. Les coordinences 5 et 8 sont plus rares. Les complexes les plus stables sont ceux formés avec les halogénures, le carbone, l'azote, le phosphore et le soufre. Avec les halogènes, on peut citer $(\text{HgX})^+$, HgX_2 , $(\text{HgX}_3)^-$, et $(\text{HgX}_4)^{2-}$. Avec le cyanure et le thiocyanate, on obtient $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ et $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$.

Le mercure (II) forme des composés très stables avec les chalcogènes. Le sulfure de mercure HgS connu sous le nom de cinabre est très répandu dans la nature et exploité pour faire des pigments. Le cinabre constitue l'espèce mercurielle la plus abondante dans la croûte terrestre. Les sélénures et tellures de mercure (II) sont connus pour être des semi-conducteurs utilisés comme détecteurs infrarouges [3]. L'oxyde de mercure (II) est l'oxyde principal formé par le mercure, il se forme quand le métal est exposé à l'air pour une longue période à des températures élevées.

Stabilité des composés du mercure dans l'eau

Le diagramme potentiel-pH (également appelé diagramme de Pourbaix) du mercure est présenté à la figure IV.1 (concentration globale en mercure de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Ce diagramme permet de visualiser les différents domaines de prédominance ou d'existence de chaque espèce en solution aqueuse. Les capteurs développés interagissant avec les ions mercuriques Hg^{2+} , le diagramme potentiel-pH du mercure nous indique qu'il est nécessaire d'avoir une solution dont le pH est inférieur à 1,8 pour éviter de former le précipité HgO (degré d'oxydation +II). Il faut absolument éviter de former le précipité qui soit n'échangera pas avec la membrane ionique spécifique (ce qui entraîne une sous estimation de la concentration de mercure) soit viendra se déposer à la surface de la membrane (ce qui aboutit à une passivation de la surface de la membrane).

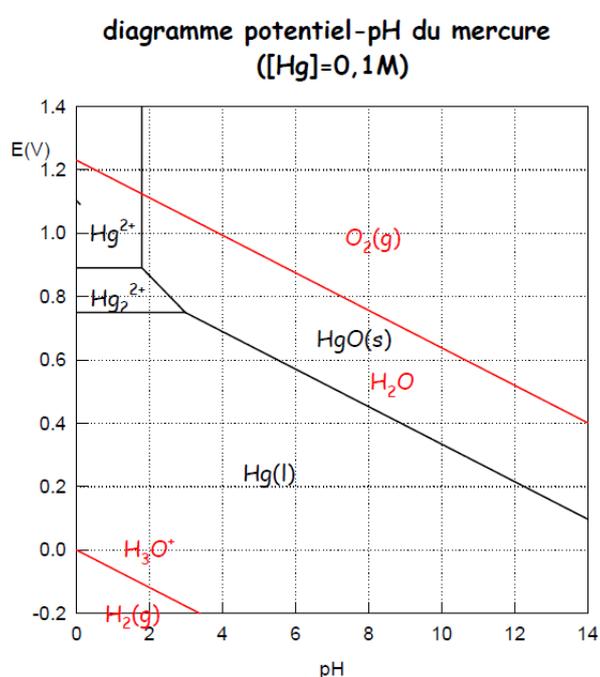


Figure IV.1 : Diagramme potentiel – pH du mercure ([Hg] = $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) [4]

IV.1.b. Toxicité du mercure

Il est difficile de distinguer dans l'environnement les sources naturelles et anthropiques du mercure car le cycle naturel du mercure a été fortement perturbé par les activités humaines [5]. Le mercure est émis naturellement par la volatilisation depuis les sols, les océans, les étendues d'eau douce et par les activités volcaniques et géothermales [6]. La production d'électricité par des centrales au charbon constitue la principale source anthropique d'émission de mercure ($\approx 60 \text{ t/an}$) mais d'autres procédés participent

également aux émissions humaines du mercure comme par exemple l'industrie sidérurgique, l'incinération des déchets, l'extraction d'or ou la fabrication d'amalgames dentaires et de lampes fluocompactes [7].

En outre, des processus biologiques sont susceptibles de transformer les composés inorganiques en dérivés organiques : le méthylmercure et le diméthylmercure (CH_3Hg^+ et $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$).

Le cycle du mercure dans l'environnement est assez complexe mais une simplification à l'extrême permet d'en faire la description suivante [8,9]:

- 1) Dans l'atmosphère, le mercure se trouve majoritairement sous forme de particules élémentaire $\text{Hg}(0)$
- 2) Avec les précipitations, le mercure est entraîné sur les sols et dans les eaux sous sa forme Hg^{2+}
- 3) Sous l'influence de microorganismes (Bactéries sulfato-réductrices) potentiellement présents dans les boues des lacs et des fleuves, le mercure peut subir une méthylation et se retrouver sous la forme CH_3Hg^+

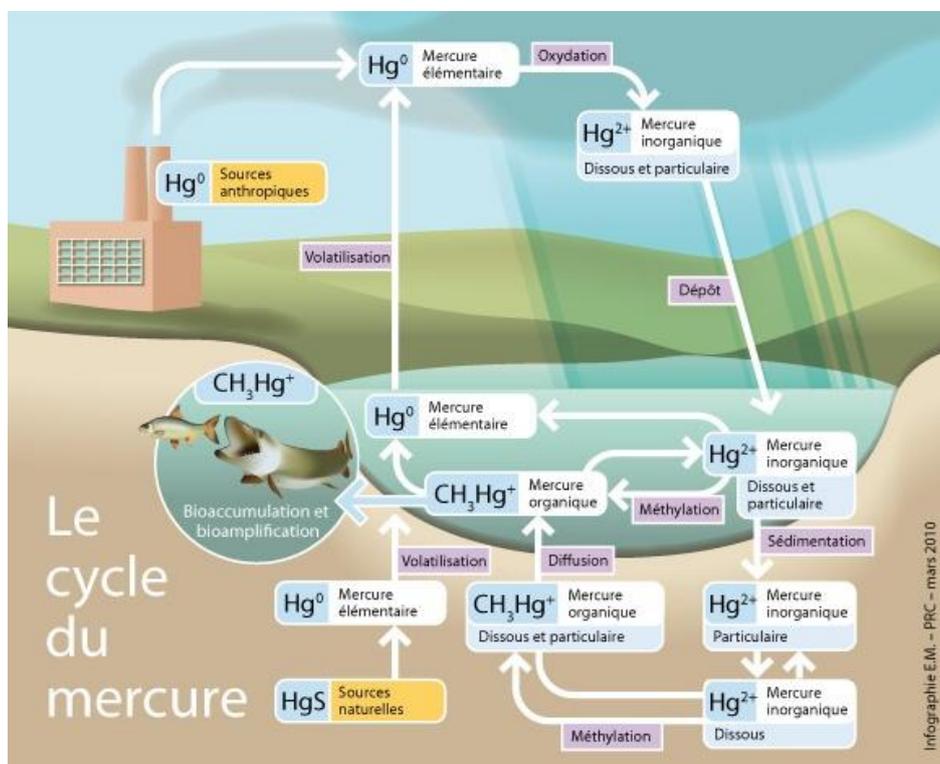


Figure IV.2 : Cycle du mercure dans l'environnement [10]

Le mercure et tous ses composés sont toxiques pour tous les êtres vivants mais avec des différences selon la valence du mercure.

Les vapeurs monoatomiques de mercure diffusent à travers les poumons et pénètrent ainsi dans le sang et dans le cerveau. La vapeur aspirée est retenue à environ 80% dans l'organisme. Les conséquences en sont des détériorations sérieuses du système nerveux central [8].

Les sels de mercure dissouts dans l'eau (contenants Hg_2^{2+} ou Hg^{2+}) une fois ingérés sont retenus dans l'organisme à hauteur de 10%. L'absorption d'une grande quantité de sels de Hg^{2+} provoque des brûlures de la cavité buccale, du pharynx et de l'œsophage accompagnés de nausées et de vomissements. Une absorption en plus petites quantités mais régulières provoque une polyurie chez l'adulte et une acrodynie chez l'enfant qui regroupe un ensemble de symptômes tels que l'irritabilité, l'insomnie, la photosensibilité et des rougeurs [11].

Le méthylmercure est particulièrement dangereux pour l'homme et pour l'environnement. A cause de sa diffusion facile à travers les membranes biologiques et de son temps de rétention relativement long, ce composé s'accumule dans l'organisme (absorption de l'organisme à hauteur de 90%) et entre ainsi dans la chaîne alimentaire. L'organe cible du méthylmercure est principalement le cerveau. Il provoque de graves lésions du système nerveux et est très préjudiciable aux sens. Le cas le plus connu de contamination au méthylmercure a eu lieu à Minamata, au Japon, où la population a consommé du poisson ayant des niveaux toxiques de méthylmercure qui provenait d'une évacuation d'effluents industriels, ce qui a entraîné la mort de plus de 1 000 personnes. Ce type d'exposition est maintenant connu comme la maladie de Minamata [11,12].

L'institut national de recherche et de sécurité (INRS) définit les valeurs moyennes d'expositions (VME) qui sont les valeurs limites de concentration dans l'atmosphère de travail auxquelles un agent peut être exposé. Pour le mercure et ses composés inorganiques, la VME s'élève à $0,050 \text{ mg/m}^3$ alors que pour les composés alkylés du mercure cette limite diminue à $0,010 \text{ mg/m}^3$ [13].

Les teneurs en mercure dans l'eau sont régies par des textes de loi. Pour qu'une eau soit considérée comme potable, le taux de mercure doit être en dessous de $1 \mu\text{g/L}$ ($5,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$) [14]. Dans les eaux de pluies, la quantité de mercure varie de 0,05 à 0,5 ng/L [15] alors que pour les eaux dites industrielles, ce taux doit être inférieur à 0,1 mg/L ($5,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$) [16]. Les techniques de dosages du mercure employées doivent donc avoir des gammes de travail qui comprennent ces valeurs.

IV.2. Méthodes chimiques et physico-chimiques de dosage du mercure

Les différentes méthodes de dosage du mercure peuvent être classées de la façon suivante :

- Les méthodes volumiques
- Les méthodes colorimétriques
- Les méthodes massiques
- Les méthodes spectroscopiques
- Les méthodes électrochimiques

Les techniques les plus employées pour doser le mercure dans l'industrie sont des techniques spectroscopiques. Ces techniques permettent un dosage global du mercure quelque soit sa valence.

La spectroscopie d'absorption atomique en vapeur froide (SAA) et la spectroscopie de fluorescence atomique (SFA) sont deux techniques de dosage du mercure basées sur le même principe mais qui utilisent un capteur différent. En effet, l'échantillon introduit sous forme de liquide est dans un premier temps brûlé à 800°C pour décomposer les composés organiques du mercure et obtenir du mercure élémentaire Hg^0 . Ce mercure élémentaire est entraîné par un gaz et circule sur un ou deux pièges en or sur lesquels le mercure gazeux est amalgamé. Le piège en or est ensuite porté à une température de 650°C environ, libérant ainsi le mercure sous forme élémentaire. Un flux d'argon ou d'air ambiant le conduit vers la cellule de mesure. La masse de mercure présente dans l'échantillon gazeux est alors détectée par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA), ou par fluorescence atomique (SFA). La limite de détection par la technique SAA atteint la valeur de $0,04 \mu\text{g.L}^{-1}$

($2,0 \cdot 10^{-10}$ mol.L⁻¹). La détection du mercure par fluorescence atomique offre une meilleure sensibilité que la technique d'absorption atomique égale à 0,013 µg.L⁻¹ [17].

Le prélèvement d'échantillons peut être considéré comme une limitation de ces techniques. Le prélèvement des échantillons, sous forme d'émissions canalisées, se fait à l'aide de filtres dont les particules sont solubilisées dans une solution acide. Le filtre ne retenant pas les particules nanométriques cela implique une sous évaluation de la quantité de mercure rejetée dans l'environnement. De plus ces prélèvements ne peuvent se faire de manière quotidienne. En général, les prélèvements se font une fois par mois. Il n'est donc pas possible de savoir l'évolution journalière du taux de mercure. Une autre limitation que l'on peut citer est le nombre assez conséquent d'interférents parmi lesquels le cuivre, les sulfures ou les solvants organiques

L'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) est aujourd'hui la technique la plus performante pour le dosage du mercure. La spectrométrie de masse y est couplée à un plasma à induction qui permet une ionisation totale et une atomisation des échantillons. Les différents isotopes du mercure (²⁰²Hg, ²⁰¹Hg, ²⁰⁰Hg, ¹⁹⁹Hg et ¹⁹⁸Hg) peuvent être mesurés [18]. Cette technique permet d'atteindre une limite de détection de 0,003 µg.L⁻¹ ($1,5 \cdot 10^{-11}$ mol.L⁻¹). Le coût d'acquisition d'un tel dispositif (environ 150 000€) représente malgré tout un frein au développement de cette technique [19]. Le prélèvement d'échantillon peut une nouvelle fois être considéré comme une limitation de cette technique.

Des électrodes ioniques spécifiques au mercure à membrane cristallisées sont en vente dans le commerce mais présentent des limites de détection bien supérieures à celles des autres techniques. En effet, l'électrode polycristalline commerciale ELIT 8251® de composition Ag₂S-HgI₂ présente, par exemple, une limite de détection de 200 µg.L⁻¹ (soit $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹) [20]. L'utilisation d'une telle électrode demande un pH d'utilisation compris entre 0 et 2 ce qui est parfaitement compréhensible à l'aide du diagramme potentiel-pH du mercure présenté figure IV.1. Une autre limitation de l'utilisation de ce type d'électrode est l'existence d'ions interférents, ici la notice du capteur signale que les ions argent et sulfure sont des interférents importants. Les avantages de cette technique résident principalement dans le coût qui est très faible (350 € pour l'électrode ELIT 8251®) et la possibilité de faire

des mesures en direct et en continue qui permettent d'envisager des applications telles que la surveillance des eaux de rejets industrielles. Les électrodes sélectives aux ions en verre et plus particulièrement celles en verre de chalcogénures présentent les avantages suivants :

- Une stabilité, une fiabilité et une durabilité chimique bien meilleure, ce qui est extrêmement important pour des mesures in situ et en continu. Autrement dit, les capteurs développés peuvent être utilisés pendant de longues périodes sans entretien particulier.
- Une grande résistance de ces matériaux en milieu agressifs (surtout en milieu acide)
- Une sensibilité plus élevée de l'ordre de ppb et une faible limite de détection.
- Une sélectivité plus élevée en présence de nombreuses espèces interférentes.
- L'aptitude presque illimitée à doper les verres permet de synthétiser des nouveaux matériaux sensibles aux différents ions donc de développer les nouveaux capteurs.

IV.3. Les capteurs chimiques

Les capteurs chimiques permettent de détecter et quantifier certaines espèces ioniques dans un milieu aqueux donné. La partie la plus importante d'un capteur est sa membrane sensible aux activités des ions à mesurer. Les capteurs chimiques peuvent être classés selon le diagramme présenté à la figure IV.3 [21].

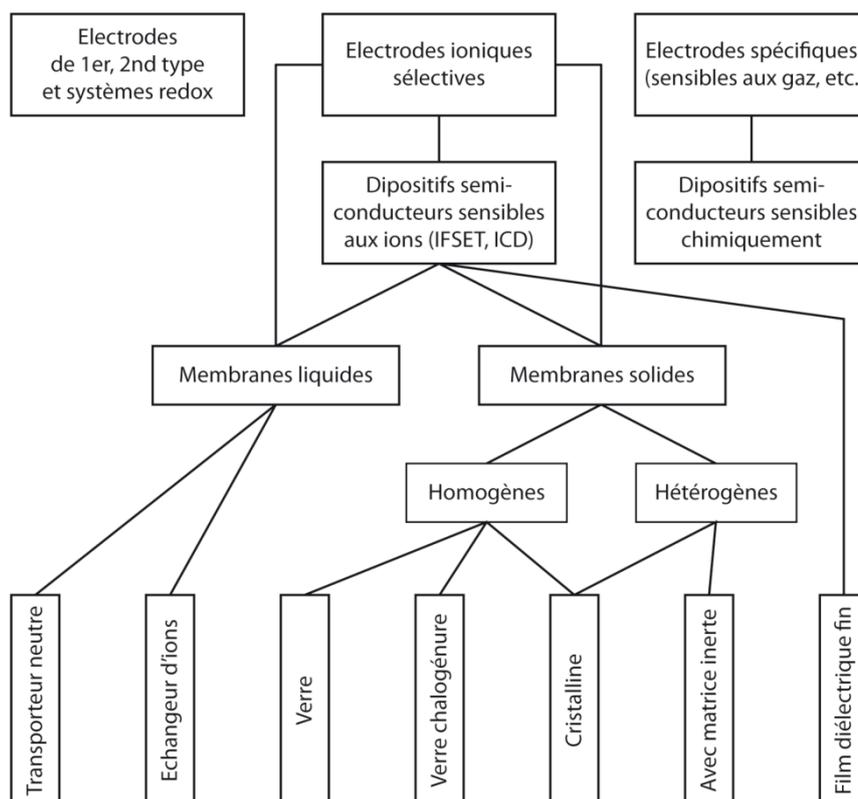


Figure IV.3 : Schéma de classification des capteurs chimiques

Les différentes membranes sont toutes gouvernées par des mécanismes de détection différents qui sont présentés ici.

IV.3.a Les électrodes de 1^{er}, 2nd type et systèmes redox

Electrode de premier type :

Il s'agit d'un métal solide $M_{(s)}$ plongeant dans une solution électrolytique contenant des cations $M^{\alpha+}$, l'anion n'intervenant pas. Un cas particulier d'une électrode de premier type est l'électrode de cuivre constituée d'un fil de cuivre plongeant dans une solution de nitrate de cuivre.

Electrode de second type :

Il s'agit d'un métal mis en contact avec un sel solide peu soluble du même métal par l'intermédiaire d'une solution électrolyte contenant un sel à anion commun. Un exemple classique d'électrode de seconde espèce est l'électrode au chlorure d'argent saturée utilisée comme électrode de référence. L'argent est en contact avec du chlorure d'argent par électrodéposition. L'électrode ainsi formée est plongée dans une solution de chlorure de

potassium saturée ce qui permet de garder une concentration constante en ions chlorures et donc de garder un potentiel de l'électrode constant à une température donnée.

Electrode de troisième type :

Un métal très peu réducteur plonge dans une solution contenant les deux composantes d'un couple redox. Le potentiel de la solution est alors fixé par le couple redox. Le métal de l'électrode est supposé être d'une parfaite inertie chimique. L'exemple le plus commun est l'électrode de platine.

IV.3.b Capteurs sélectifs aux ions

Comme leur nom l'indique, les électrodes sélectives d'ions permettent de ne doser qu'un seul ion en solution. Selon le raccordement entre la membrane et l'électrode, on parle d'électrode à contact liquide ou solide.

Il existe deux grandes familles d'électrodes ioniques sélectives selon le type de membrane impliquée (membranes solides ou liquides).

Membranes liquides :

Les membranes liquides sont généralement préparées par la dissolution d'un polymère organique dans un solvant hydrophobe auquel est ajoutée la substance active. Les capteurs avec membranes liquides sont généralement divisés en deux groupes selon que la substance active soit un échangeur ionique ou un porteur neutre. Les ions à mesurer sont transportés à travers la membrane dans des molécules cage (chargées ou non). Les capteurs à membrane liquide les plus répandus ont été réalisés avec des polymères de chlorure de polyvinyle (PVC). Les principaux points faibles de ces capteurs sont d'une part les coefficients de sélectivités qui ne sont pas très performants (du fait que chaque ion assez petit pour entrer dans le transporteur est mesuré) et d'autre part, la lixiviation (lessivage) de la substance active [22,23].

1. *Transporteurs neutres*

L'exemple le plus courant d'électrode à membrane liquide est celui de l'électrode ionique spécifique au potassium. La membrane en PVC utilise un polymère, le valinomycine, comme substance active pour le transporteur d'ions (transporteur neutre) (Figure IV.4).

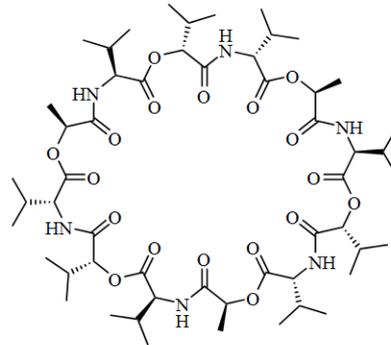


Figure IV.4 : Le valinomycine (transporteur neutre de d'ions potassium) [24]

Cette électrode ionique spécifique au potassium présente de nombreux ions interférents tels que : Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ ...

2. *Echangeurs ioniques*

Elles sont constituées d'une membrane liquide immobilisée entre deux minces feuilles d'un polymère inactif (cellulose, ester cellulosique, polycarbonate). La membrane liquide est constituée d'un échangeur d'ion organique dissous dans un solvant non miscible à l'eau. L'ion échangeable de la membrane se met à l'équilibre avec la solution de référence interne (dans laquelle plonge une électrode de référence de potentiel) et avec la solution externe contenant l'ion à mesurer, de concentration inconnue. L'activité de l'ion dans la solution interne étant constante, seul le potentiel qui se développe à l'autre interface contribue à l'apparition du potentiel de membrane.

À cause d'un temps de réponse relativement lent, d'une dérive de la réponse au cours du temps (modification de la composition de la membrane liquide), et de considérations technologiques (caractère peu pratique de ces électrodes lors du remplacement de la membrane), elles ne sont pas beaucoup utilisées.

Membranes solides :

Les membranes solides sont divisées en deux sous-familles, les membranes homogènes et les membranes hétérogènes. Les membranes homogènes présentent des

propriétés qui dépendent moins des conditions de synthèse comparé aux électrodes hétérogènes. Contrairement aux membranes liquides, les membranes solides de façon générale ne présentent que peu d'interférences avec d'autres ions. En effet, il n'y aura interférence que si l'ion interférent peut interagir avec la membrane (en général cet ion entre dans la composition de la membrane) ou alors si une réaction chimique a lieu entre la membrane et la solution [23].

1. Homogènes

a) Verres silicates

L'électrode homogène en verres de silicates la plus répandue et l'électrode de verre qui sert à mesurer le pH. L'électrode de verre est constituée d'une membrane d'un verre spécial qui sépare une électrode de référence interne plongeant dans une solution de pH fixé, de la solution de pH inconnu dans laquelle le dispositif est plongé (figure IV.5). Pour obtenir une indication de potentiel qui soit reliée au pH après étalonnage, on couple l'électrode de verre avec une électrode de référence de potentiel.

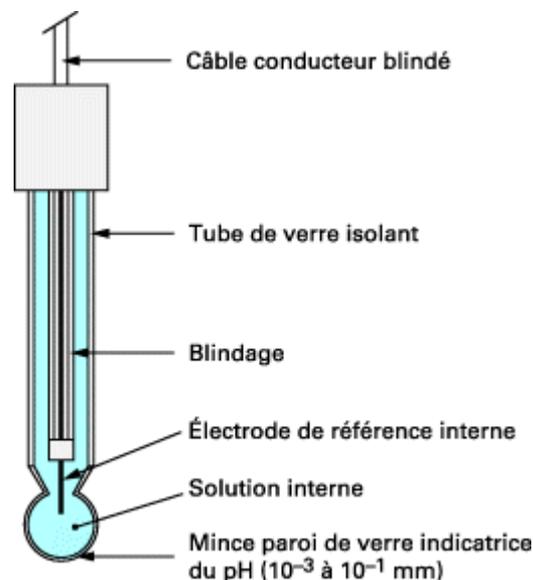


Figure IV.5 : Schéma d'une électrode de verre [25]

Il existe sur le marché plusieurs catégories d'électrodes de verre qui se différencient, soit par la nature de l'électrode de référence interne, soit par la composition de la solution de remplissage, soit par celle de la membrane de verre. Ces trois éléments conditionnent les caractéristiques propres d'une électrode de verre.

L'électrode de référence interne est dans la majorité des cas constituée par le système électrochimique Ag/AgCl. Le fil d'argent chloruré plonge dans une solution de remplissage interne comportant une concentration fixée d'ions Cl^- . Cette solution contient en outre un tampon d'acidité afin de fixer l'activité des ions H^+ . Pour la quasi-totalité des électrodes commercialisées, le pH de la solution interne est 7.

La composition du verre influe de façon déterminante sur les performances de l'électrode. À côté des verres au sodium qui constituent les électrodes les plus classiques (et ont une composition voisine du premier verre utilisé pour cette fonction (SiO_2 72,3 %, Na_2O 21,3 %, CaO 6,4 %), on trouve différentes compositions de verre destinées à procurer à l'électrode de verre des performances acceptables dans certaines conditions extrêmes. Pour cela, on incorpore au verre, selon les cas, différents éléments en proportions variables, par exemple Li_2O , BaO , ou La_2O_3 .

Les avantages de l'électrode de verre sont nombreux : rapidité, simplicité et reproductibilité de la mesure, possibilité d'utilisation même en présence d'oxydants et/ou de réducteurs, mesure dans des conditions expérimentales particulières (très petits volumes, haute température). Il existe cependant quelques limitations à l'utilisation d'une électrode de verre. Elles concernent essentiellement tout ce qui peut altérer la membrane de verre. Il ne faut pas plonger l'électrode en milieu acide fluorhydrique (attaque du verre), en milieu rigoureusement anhydre (destruction de la couche mince hydratée échangeuse d'ions de la paroi extérieure de la membrane), dans une solution contenant, soit des protéines, soit des tensioactifs (adsorption à la surface de la membrane).

b) Verres chalcogénures

Les mécanismes de détection des électrodes sélectives aux ions à membranes homogène en verres de chalcogénures sont les mêmes que pour l'électrode de verre présentée précédemment sauf que dans la plupart des cas il n'y a pas de solution interne pour la référence, ce sont des électrodes tout solide. En fonctionnement une fine couche (5 à 100 nm [26,27]) se forme à la surface de la membrane en verre qui est le lieu d'échange entre les ions de la solution et de la membrane. La différence de potentiel de cet échange est mesurée et correspond à l'activité thermodynamique des ions en absence d'effets interférents.

Il n'y a pas encore à notre connaissance de capteur chimique à membrane en verre de chalcogénures dans le commerce. Les membranes à base de verres chalcogénures et chalcologénures sont cependant des matériaux prometteurs pour la détection chimique des ions de métaux lourds (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{6+} , Tl^+ , etc.) et des anions toxiques (S^{2-} , CN^- , AsO_4^{3-}). Par rapport aux dispositifs disponibles dans le commerce.

c) Cristallines

Un exemple très connu d'électrode ionique spécifique à membrane solide homogène cristalline est l'électrode spécifique aux ions fluorures. Dans celle-ci la membrane est constituée d'un monocristal de fluorure de lanthane LaF_3 dopé avec du fluorure d'euporium EuF_2 ce qui crée des lacunes dans la structure cristalline. Ce cristal homogène est un conducteur ionique spécifique aux ions fluorures dont la diffusion se fait par une succession de sauts dans les vacances créées. Une solution de sel de fluorure est utilisée comme solution de référence interne. Dans cet exemple, le principal ion interférent est l'ion HO^- car il réagit avec le lanthane pour former l'hydroxyde de lanthane. L'utilisation de cette électrode se fait donc en solution tampon acide pour maintenir une concentration basse en ions HO^- [28,29].

2. Hétérogènes

a) Cristallines

Des membranes sélectives aux ions peuvent être par exemple des électrodes du type $\text{Ag}_2\text{S-MS}$ sous forme d'une pastille hétérogène polycristalline destinées au dosage des ions M^{2+} ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Pb}, \text{Cd}, \text{Hg}$ par exemple). Cependant dans ces membranes une oxydation de l'électrode est observée avec le temps.

Ce type de membrane peut également être utilisé pour doser les halogénures pour des compositions du type $\text{Ag}_2\text{S-AgX}$ ($\text{X} = \text{halogène}$) [30].

b) Matrice inerte

Il est possible de réaliser une membrane indicatrice d'ions en incorporant les petits cristaux dans une matrice inerte (caoutchouc siliconé, polymère) dont le rôle est uniquement de servir de liant pour que la membrane hétérogène ainsi réalisée puisse être aisément travaillée.

De manière générale les électrodes à membrane hétérogènes présentent des temps de réponses supérieurs aux électrodes homogènes.

Par exemple, le mélange de cristaux d'halogénure d'argent (70 % en poids) avec du diméthylpolysiloxane (30 % en poids) fournit une membrane indicatrice de l'halogénure correspondant.

IV.3.c. Les capteurs sensibles au mercure dans la littérature

De nombreux travaux ont été menés par différents groupes de recherche sur des électrodes sélectives aux ions mercuriques. Quelques uns de ces travaux sont présentés ici.

La plupart des travaux que l'on trouve dans la littérature portent sur des membranes liquides constituées d'une molécule organique (transporteur neutre ou échangeur ionique) enrobée dans un polymère (en général le PVC). De manière générale ces capteurs présentent tous les mêmes inconvénients qui sont : (1) une faible durée de vie s'étend au maximum à quelques mois et (2) de nombreux ions interférents.

Dans le cas de la membrane développée par Abu-Shawish [31] la molécule utilisée est le N, N'-bis(salicylaldehyde)-phenylenediamine. Il a ainsi obtenu une réponse linéaire du capteur avec une concentration en ion mercurique comprise entre $3,2 \cdot 10^{-7}$ et $3,2 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹. La limite de détection est de $1,5 \cdot 10^{-7}$ mol.L⁻¹ et la sensibilité est de 58,8 mV/décade. Le domaine de pH d'utilisation de ce capteur s'étend de 3,8 à 7,8. Les coefficients de sélectivité déterminés par rapport à Cu²⁺, Pb²⁺, Al³⁺, Cd²⁺, Ag⁺, Na⁺ ... prennent des valeurs comprises entre 10⁻¹ et 10⁻⁵.

La membrane liquide développée par Gupta [32] est constituée de molécules organiques présentant des groupements diamine (échangeur ionique) sont contenues dans une matrice en PVC. La limite de détection des capteurs ainsi formés est de $9 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹ avec une sensibilité de 25 mV/décade. L'électrode peut travailler pour un pH compris entre 6,6 et 9,3. De fortes interférences avec Ag⁺ et Cd²⁺ sont observés. La durée de vie de ces capteurs est de 4 mois.

Un dernier exemple de membrane liquide choisi dans la littérature est la membrane à transporteur neutre développée par Mahajan [33]. La molécule choisie est le salicylaldehyde

thiosemicarbazone (enrobée dans du PVC). Le capteur ainsi créé possède une réponse linéaire entre $1,778 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ avec une limite de détection égale à $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹. La sensibilité des capteur est de 25 mV/décade et il travaille sur une gamme de pH qui s'étend de 1,0 à 3,0. Le principal ion interférent est Ag⁺. La durée de vie de ce capteur est de 2 mois.

Un exemple de membrane hétérogène a été développé par Khan [34]. Cette membrane est constituée d'un matériau hybride organique-inorganique, le phosphate de poly-*o*-toluidine Zr(IV). La limite de détection du capteur est déterminée à $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹ et le domaine de concentration dans lequel le capteur peut travailler de manière efficace s'étend jusque $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹. La sensibilité de ce capteur est de 30 mV/décade dans cette gamme de concentration. Le pH de travail doit être compris entre 2 et 8 pour un bon fonctionnement. La principale limitation de ce capteur est sa durée de vie assez courte de 120 jours.

Les capteurs étudiés par Miloshova [35] ont pour composition AgBr-Ag₂S-As₂S₃. La limite de détection de ces capteurs est déterminée à 10^{-8} mol.L⁻¹ avec une excellente sélectivité en présence de métaux lourds et une sensibilité qui dépend de la concentration en ions mercuriques. Le mécanisme de fonctionnement des capteurs spécifiques au mercure tout solide en verre de chalcogénures est très particulier. En effet au moins deux mécanismes ont été identifiés selon la concentration en ions mercuriques de la solution. Pour de faibles concentrations ($[Hg^{2+}] \leq 3,0 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹), c'est une réaction d'échange entre les ions mercuriques dans la solution et les ions argents à la surface de la membrane qui prédomine (sensibilité = 30 mV/décade). Pour des concentrations en ions mercuriques plus élevées, des réactions chimiques à la surface de la membrane impliquant le mercure et l'argent semblent responsables de la sensibilité du capteur (sensibilité = 100mV/décade jusque 10^{-3} mol.L⁻¹ et 60mV/décade au-delà). La durée de vie de ces capteurs représentent un atout majeur car ils peuvent fonctionner pendant plusieurs années sans entretien particulier excepté un nettoyage de la surface de la membrane de temps à autre.

IV.4. Quelques notions de potentiométrie

IV.4.a. Généralités

Notre objectif est d'étudier la faisabilité de l'utilisation de nos verres en tant que capteurs chimiques dédiés au dosage du mercure. La potentiométrie a l'énorme avantage d'apporter une lecture directe et en continue de la concentration de l'espèce à doser. C'est une méthode analytique qui permet de relier une mesure de potentiel d'électrodes à une activité d'espèce en solution. Une cellule électrochimique est constituée d'une électrode de référence, un ou deux électrolytes et une électrode indicatrice. Les impératifs que doivent respecter l'électrode de référence et l'électrode indicatrice sont détaillés dans la suite de ce manuscrit.

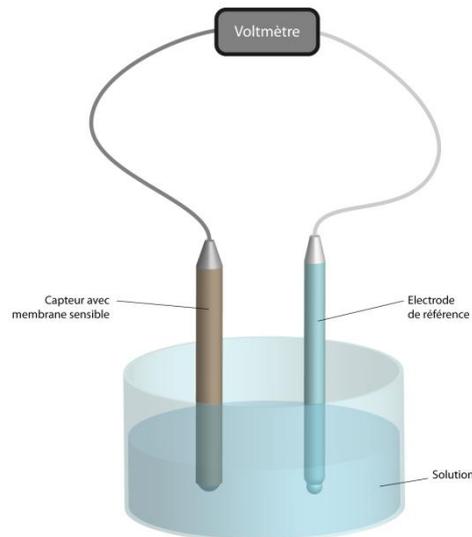


Figure IV.6 : Cellule électrochimique simplifiée

Le schéma d'une cellule électrochimique simplifiée est présenté à la figure IV.6. La valeur mesurée correspond à la différence de potentiel entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence :

$$E_{cellule} = E_{ind} - E_{ref} \quad (IV.1)$$

E_{ref} est constant dans le milieu et si on développe le potentiel de l'électrode indicatrice grâce à la loi de Nernst [36], on obtient :

$$E_{cellule} = E_0 \pm \frac{RT}{z_i F} \ln a_i - E_{ref} \quad (IV.2)$$

avec:

a_i : correspond à l'activité de l'espèce ionique mesurée ;

E_0 : potentiel standard de la membrane ;

R : constante des gaz (8.314 J.K-1.mol-1) ;

T : température absolue en Kelvins ;

F : constante de Faraday (96485 Coulomb) ;

z_i : charge de l'espèce ionique à mesurer.

Si les mesures potentiométriques sont faites dans les solutions avec la force ionique I constante en ajoutant l'électrolyte indifférente (KNO_3 , par exemple), les coefficients d'activité γ_i sont constants

$$\log \gamma_i \approx - \frac{0,5 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (IV.3)$$

L'équation (IV.2) se transforme en

$$E_{cellule} = E' \pm 2,303 \frac{RT}{z_i F} \log c_i \quad (IV.4)$$

Avec E' correspondant à la différence entre le potentiel standard de la membrane et le potentiel de l'électrode de référence incluant le terme proportionnel à $\log \gamma_i$.

En réalité, la situation est plus compliquée, car la cellule électrochimique utilisée réellement est la suivante :



Les doubles barres signifient la présence d'une interface où il existe un potentiel de jonction liquide, c'est-à-dire le potentiel entre deux solutions de concentration et/ou de composition différente. Il y a deux potentiels de jonction liquide dans la cellule, E_{j1} et E_{j2} ;

E_{j1} – potentiel de jonction liquide à l'interface entre la solution d'électrode de référence et la solution du pont salin ;

E_{j2} – potentiel de jonction liquide à l'interface entre la solution de l'électrolyte du pont salin et la solution analysée ;

E_R – potentiel à l'interface Hg,Hg₂Cl₂ ;

E_m – potentiel à l'interface membrane sélective et la solution analysée.

La différence de potentiel globale est la somme de tous les potentiels interfaciaux de la cellule. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel (Hg,Hg₂Cl₂ | KCl_(saturé)). L'utilisation de l'électrode au calomel est rendue possible grâce au pont salin rempli de nitrate de potassium qui fait barrière et empêche les ions (notamment les ions mercuriques) de réagir avec les ions chlorures.

$$E = E_R + E_{j1} + E_{j2} + E_m \quad (IV.5)$$

En supposant que

$$E_R + E_{j1} + E_{j2} = \text{constante} \quad (IV.6)$$

la différence de potentiel globale devient identique à celle de l'équation (IV.4). Cependant, le potentiel de jonction liquide n'est pas toujours constant.

IV.4.b. Potentiel de jonction liquide

Le mécanisme de formation d'un potentiel de jonction liquide est schématisé à la figure IV.7. Lorsque des anions A_1 et A_2 présentent des mobilités différentes, que les activités a_1 et a_2 des compartiments 1 et 2 ne sont pas identiques, des charges non compensées se créent à l'interface en formant un potentiel de jonction liquide E_j .

L'existence d'un potentiel de jonction liquide entre deux électrolytes complique souvent les mesures expérimentales, parce qu' E_j peut avoir des valeurs significatives et variables. Autrement dit, la différence de potentiel global E n'est pas souvent décrite par l'équation (IV.4) mais par

$$E = E_R + E_{j1} + E_{j2} + E_0 \pm \frac{RT}{z_i F} \log(c_i \gamma_i) \quad (\text{IV.7})$$

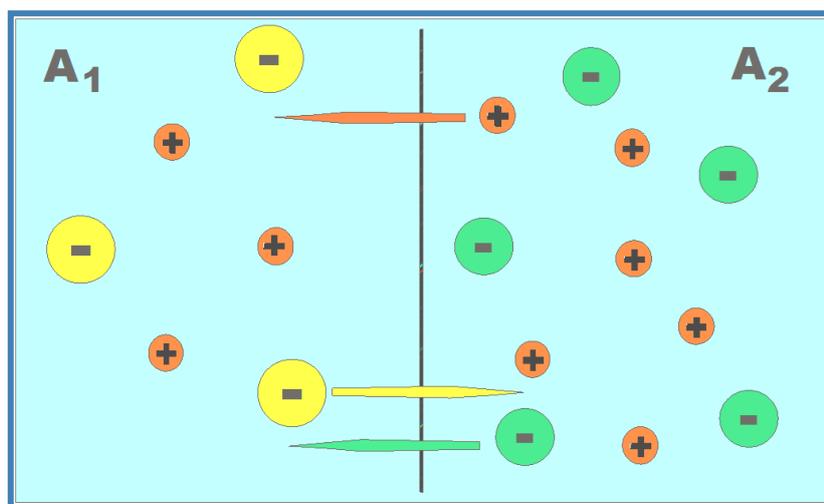


Figure IV.7 : Schématisation de la formation d'un potentiel de jonction liquide à l'interface entre deux solutions A_1 et A_2

Pour mesurer directement le potentiel de jonction liquide E_j il est nécessaire de connaître les coefficients d'activité des ions γ_i . Mais pour mesurer les coefficients d'activité des ions, il faut connaître E_j . C'est une situation thermodynamiquement indéfinie [37]. Il y a trois solutions possibles pour résoudre ce problème :

(a) Minimiser le potentiel de jonction liquide en utilisant le pont salin approprié [38].

(b) Avoir le potentiel de jonction liquide constant en utilisant une solution de support avec la force ionique au moins dix fois plus élevée, que la concentration de la solution à mesurer.

(c) Estimer le potentiel de jonction liquide en utilisant l'équation de Henderson [39] :

$$E_j = - \frac{RT}{F} \sum \int \frac{t_i}{z_i} \partial \ln a_i \quad (\text{IV.8})$$

où t_i est le nombre de transport des espèces ioniques i .

C'est pour ces raisons que nous utilisons le nitrate de potassium comme électrolyte de support, en effet par sa force ionique il permet d'obtenir un potentiel de jonction liquide constant.

IV.4.c. Electrode de référence

Les exigences principales pour les électrodes de référence sont données par Janz et Ives [40] :

- Les électrodes de référence doivent être réversibles. La réversibilité peut être estimée par la valeur du courant d'échange ionique à l'interface entre l'électrode de référence et l'électrolyte de référence interne, laquelle doit être très élevée.
- Les électrodes de référence doivent être reproductibles, c'est-à-dire, leur potentiel doit être le même dans des conditions identiques et sans phénomènes d'hystérésis.
- La stabilité du potentiel à long terme doit être très élevée.
- Le potentiel des électrodes de référence doit être indépendant de la concentration des espèces ioniques présentes dans la solution à mesurer.

L'électrode au calomel commerciale ($\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl}_{\text{saturée}}$), mais aussi argent/chlorure d'argent ($\text{Ag, AgCl} \mid \text{KCl}_{\text{(saturé)}}$) correspondent parfaitement à toutes ces conditions et peuvent donc être utilisées comme électrodes de référence. Dans certains cas, des électrodes sélectives aux ions qui sont très stables peuvent s'utiliser comme capteur de référence (c'est le cas de l'électrode monocristalline LaF_3).

IV.4.d. Electrode indicatrice

Les conditions imposées pour les électrodes de référence sont aussi valables pour les capteurs chimiques exceptées bien entendu, en ce qui concerne le quatrième point. Bien au contraire, le potentiel du capteur chimique doit être sensible aux espèces ioniques à mesurer et doit suivre la loi de Nernst (IV.1).

Il existe plusieurs types de capteurs chimiques (Figure IV.3) décrits précédemment. Nos capteurs comportent une membrane sélective à base de verre de chalcogénures. Le capteur est entièrement solide avec un contact interne également solide, il n'y a donc pas de solution interne de référence dans notre cas.

IV.5. Caractérisation des capteurs – Mode opératoire

Les performances des capteurs sont caractérisées par différents paramètres. Les principaux sont les suivants :

- la sensibilité
- la limite de détection
- la sélectivité en présence des différentes espèces interférentes
- l'influence de pH
- la reproductibilité
- la stabilité à long terme
- le temps de réponse
- la durée de vie

Pour cette étude préliminaire, nous nous limiterons à l'étude de la sensibilité, de la limite de détection, de la sélectivité.

IV.5.a. Sensibilité et limite de détection

La sensibilité est une caractéristique qui définit l'aptitude du capteur à répondre à une certaine espèce ionique dans un milieu liquide. La limite de détection est quant à elle la limite en dessous de laquelle le capteur n'est plus sensible aux ions mesurés.

Les calibrations ont été faites dans un domaine de concentrations compris entre 10^{-8} mol. L⁻¹ et 10^{-3} mol. L⁻¹ par l'ajout de solutions standards de nitrate de mercure Hg(NO₃)₂.

L'utilisation de cette solution permet de conserver une force ionique constante et donc de garder un coefficient d'activité des ions constant (ce qui permet d'utiliser la concentration à la place des activités des ions dans les calculs).

Les solutions standards utilisées ont été préparées par une méthode de dilutions successives en utilisant une méthode de titration. Concrètement, un certain volume de solution standard est ajouté dans le milieu puis la valeur du potentiel est relevée une fois celui-ci stabilisé (en général, attente de 2 minutes).

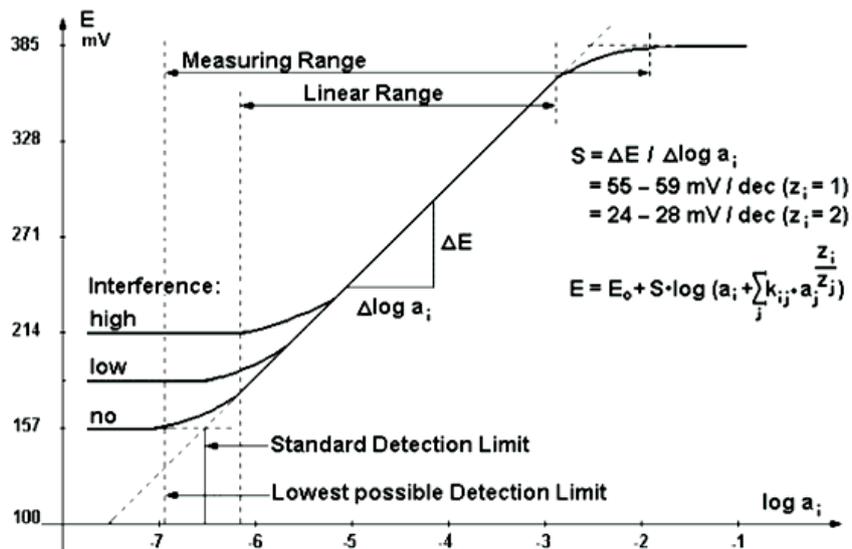


Figure IV.8 : Exemple classique d'une calibration d'un capteur chimique [41]

Le potentiel est tracé en fonction de la concentration en ions mercure avec une échelle semi-logarithmique, il est alors possible de déterminer les caractéristiques recherchées pour nos capteurs (figure IV.8). De façon générale dans ce type d'expérience, le graphique représentant l'évolution du potentiel en fonction de la concentration se compose de trois parties. La première partie horizontale est invariante, le potentiel est constant ce qui signifie que le capteur n'est pas sensible à ces concentrations. Dans la seconde partie du graphique, on observe une montée du potentiel qui est liée au fonctionnement du capteur à de telles concentrations. Et enfin dans la troisième partie du graphique, on observe de nouveau une droite horizontale signifiant que le capteur ne fonctionne plus. La limite de détection est définie comme l'intersection des deux droites correspondantes aux deux premières parties du graphique. La sensibilité des capteurs se déduit de la pente de la droite correspondant à la deuxième partie du graphique. Elle donne le gain de potentiel que l'on obtient en multipliant par dix la quantité d'ions en solution. La gamme de travail du capteur et la zone se trouvant entre les deux parties horizontales du graphique. Nous pouvons remarquer que l'ajout d'un interférent augmente la valeur de la ligne de base ce qui provoque une augmentation de la valeur de la limite de détection et une diminution de la gamme de travail du capteur.

Une valeur théorique de la sensibilité des capteurs est attendue. En effet, la formule IV.4 déterminée précédemment nous permet de calculer la pente théorique obtenue dans le cas idéal.

$$E_{cellule} = E' \pm 2,303 \frac{RT}{z_i F} \log c_i \quad (IV.4)$$

Dans le cas du dosage d'un ion divalent M^{2+} par exemple, la sensibilité attendue du capteur est de 29 mV/décade à 20°C ($z = +2$ et R, T et F sont connues).

IV.5.b. Sélectivité en présence d'ions interférents

Le coefficient de sélectivité est un paramètre qui montre la possibilité d'utilisation des capteurs chimiques en présence de différentes espèces interférentes dans la solution à mesurer. Plus la valeur du coefficient de sélectivité $K_{Hg^{2+}, M^{z+}}$ est faible, plus le capteur chimique est sélectif. Théoriquement, le coefficient de sélectivité est donné par l'équation d'Eisenman-Nicolisky [39].

$$E = E_0 + \frac{RT}{z_x F} \ln(a_x + K_{x,y} a_y) \quad (IV.9)$$

avec :

a_x : activité de l'espèce primaire X détectée par le capteur,

a_y : activité de l'ion interférent Y,

$K_{x,y}$: coefficient de sélectivité par rapport aux espèces X en présence des ions Y,

z_x : charge de l'espèce ionique primaire X.

Pour déterminer le coefficient de sélectivité, il a été choisi d'utiliser la méthode préconisée par IUPAC [42]. Il s'agit de la méthode des solutions mixtes qui se décline sous deux versions :

- 1) concentration constante des ions interférents, et
- 2) concentration variée des ions interférents.

La méthode (1) signifie qu'on utilise comme solution de fond une solution contenant des ions interférents avec une concentration constante. La concentration des espèces primaires est variable.

Au contraire, dans la méthode (2), on fixe la concentration des ions primaires et change la concentration des espèces interférentes. Cette méthode est habituellement utilisée quand l'influence des ions interférents est forte afin d'éviter un empoisonnement éventuel de la

membrane sélective par les espèces interférentes. La concentration utilisée est toujours choisie en fonction de la force d'interférence. Quand l'interférence n'est pas très forte, on travaille avec une concentration importante (par exemple 10 mol/L).

IV.6. Assemblage des capteurs

A partir des verres synthétisés, nous avons préparé une quinzaine de capteurs sensibles au mercure, de compositions suivantes :



La membrane sensible a une taille typique de 6 mm de diamètre à sa base et une épaisseur de l'ordre de 4 à 5 mm. Afin d'assurer une bonne réversibilité, un dépôt d'argent est effectué sur la base de la membrane. Le fil de connexion est ensuite collé à la membrane à l'aide d'une colle conductrice à l'argent afin d'assurer le contact solide. La membrane et le fil sont introduits dans un tube PVC. Pour assurer une bonne étanchéité du système, un polymère hydrophobe est utilisé pour coller la membrane au tube (Figure IV.9).

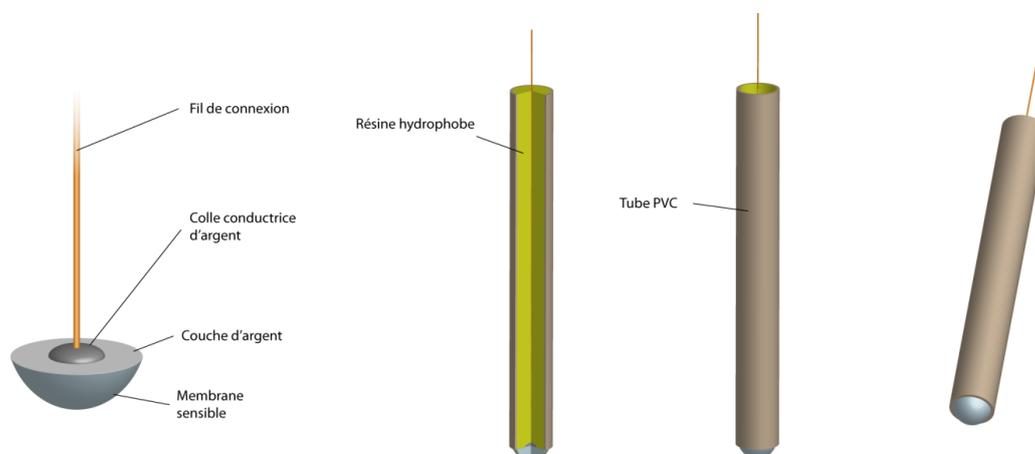


Figure IV.9 : Montage d'un capteur chimique avec la membrane sensible à la base de verres chalcogénures

IV.7. Discussion des résultats pour les capteurs sensibles aux ions Hg^{2+}

La sensibilité et la limite de détection des capteurs ont été déterminées à l'aide de calibrations avec comme électrolyte de support une solution de nitrate de potassium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

IV.7.a. Sensibilité et limite de détection

Les capteurs étudiés dans le cadre de ce travail appartiennent aux séries A, B et C

a) Série A : SA20, SA30, SA40

Hgl_2	Ag_2S	As_2S_3
20	40	40
30	35	35
40	30	30

b) Série B: SB20

Hgl_2	Ag_2S	As_2S_3
20	60	20

c) Série C: SC20

Hgl_2	Ag_2S	As_2S_3
30	20	50

De plus, nous avons étudié la réponse de capteurs avec les membranes massives du système $AgBr-Ag_2S-As_2S_3$ similaires aux membranes à couches minces étudiés précédemment [35].

La réponse typique des capteurs est présentée sur les figures IV.10 – IV.15 qui montrent des calibrations de capteurs pendant 3-4 semaines ainsi qu'un exemple typique de ces courbes avec l'analyse de la réponse (pente S, limite de détection, etc.).

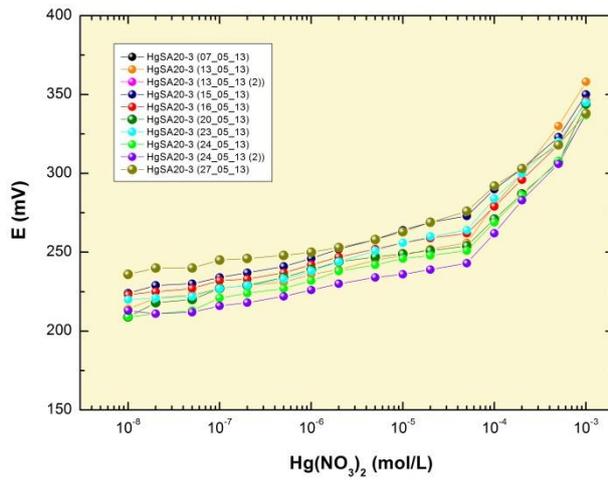


Figure IV.10(a) : Calibration des capteurs de composition SA20

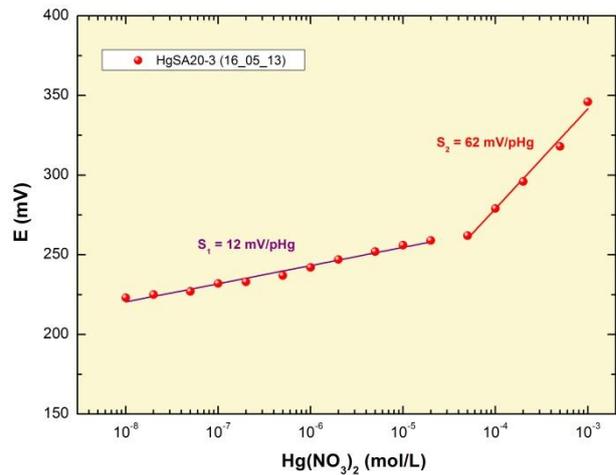


Figure IV.10(b) : Exemple typique d'une calibration d'une membrane SA20 avec les sensibilités extraites

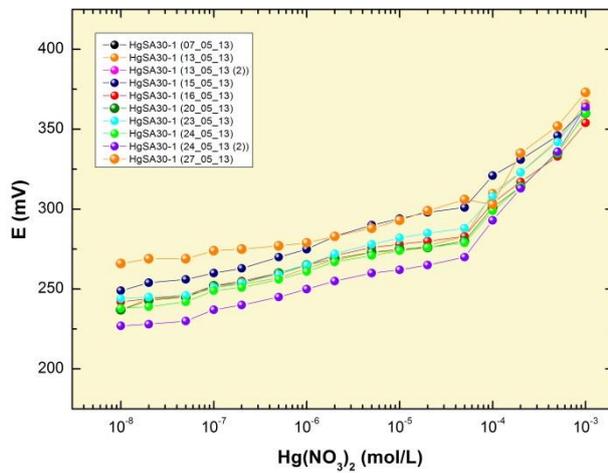


Figure IV.11(a) : Calibration des capteurs de composition SA30

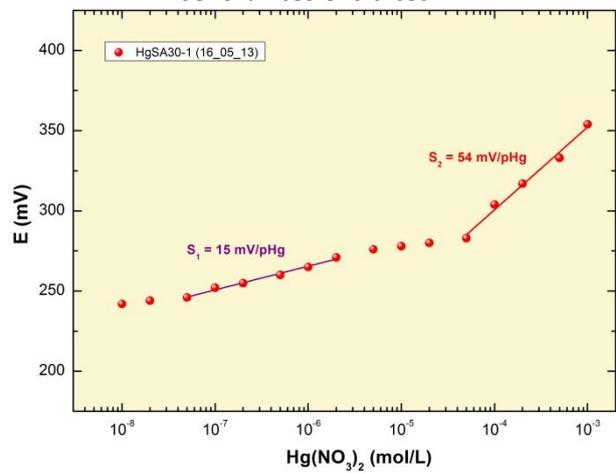


Figure IV.11(b) : Exemple typique d'une calibration d'une membrane SA30 avec les sensibilités extraites

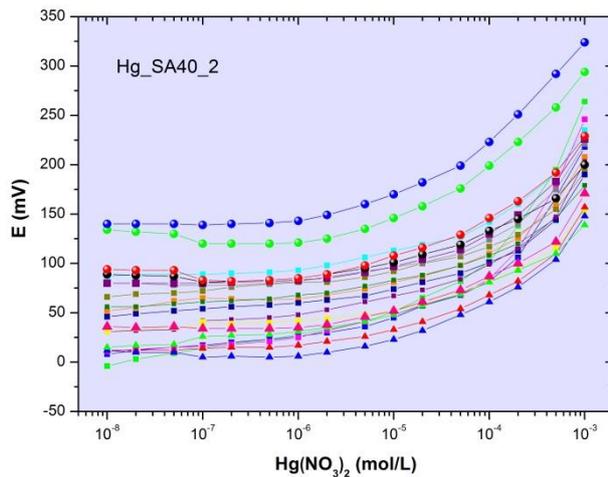


Figure IV.12(a) : Calibration des capteurs de composition SA40

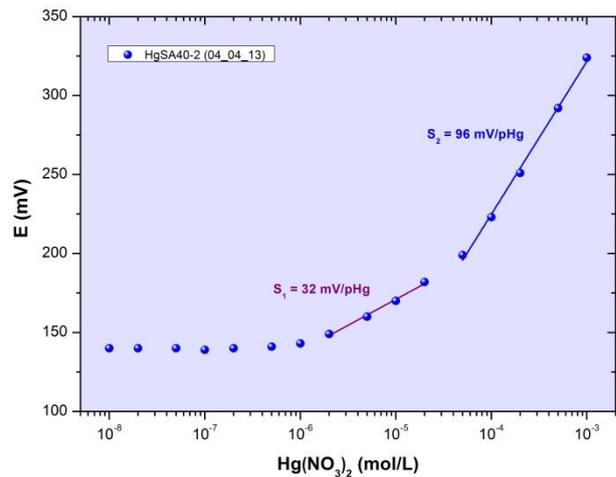


Figure IV.12(b) : Exemple typique d'une calibration d'une membrane SA40 avec les sensibilités extraites

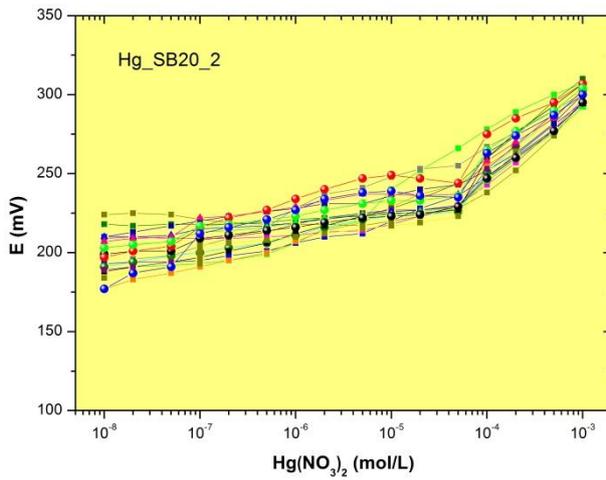


Figure IV.13(a) : Calibration des capteurs de composition SB20

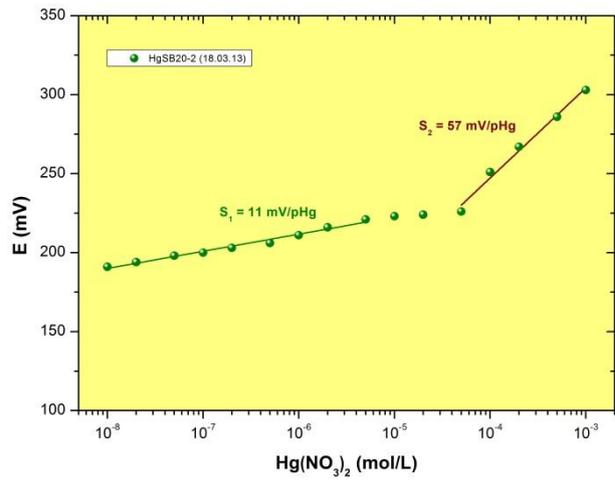


Figure IV.13(b) : Exemple typique d'une calibration d'une membrane SB20 avec les sensibilités extraites

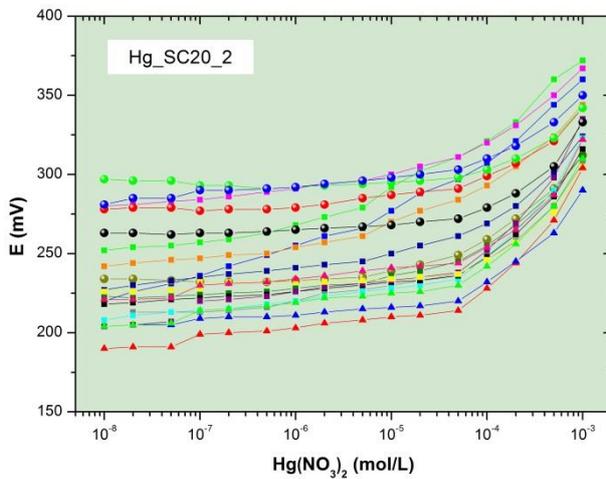


Figure IV.14(a) : Calibration des capteurs de composition SC20

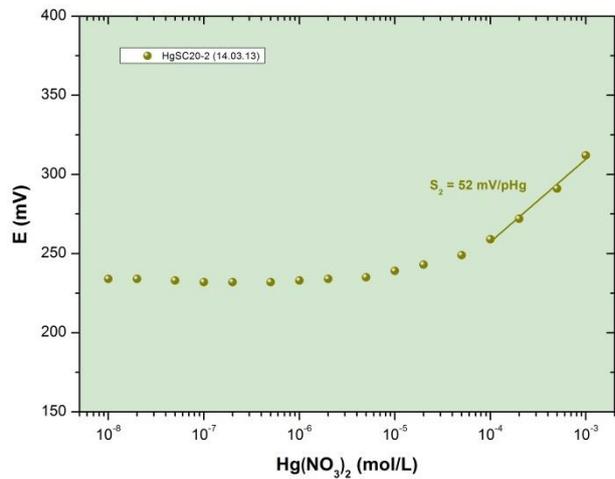


Figure IV.14(b) : Exemple typique d'une calibration d'une membrane SC20 avec la sensibilité extraite

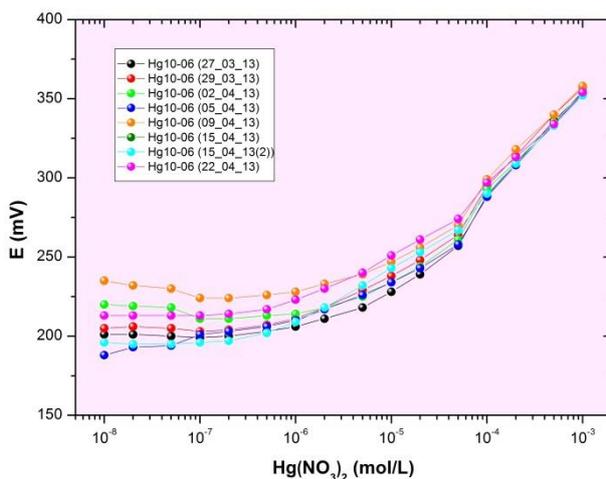


Figure IV.15(a) : Calibration des capteurs de composition AgBr-Ag₂S-As₂S₃

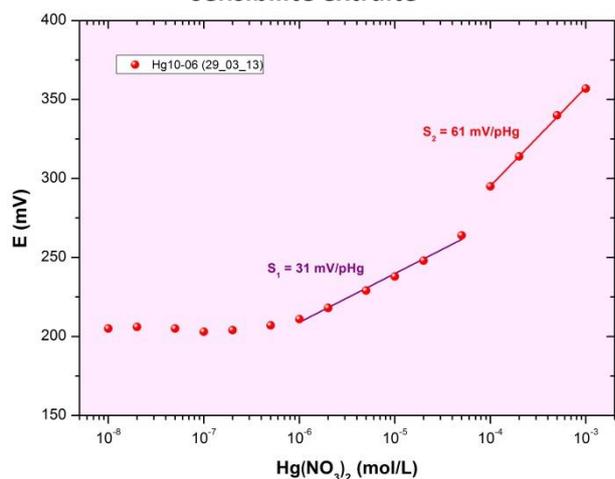


Figure IV.15(b) : Exemple typique d'une calibration d'une membrane AgBr-Ag₂S-As₂S₃ avec les sensibilités extraites

Les figures montrent que la réponse des capteurs n'est pas habituelle et caractérisée par plusieurs domaines avec des pentes différentes. Avant de discuter la réponse des capteurs à base de verres $HgI_2-Ag_2S-As_2S_3$, on compare la réponse des verres massifs $AgBr-Ag_2S-As_2S_3$ et des couches minces $AgBr-Ag_2S-As_2S_3$ (Figure IV.16 [35]).

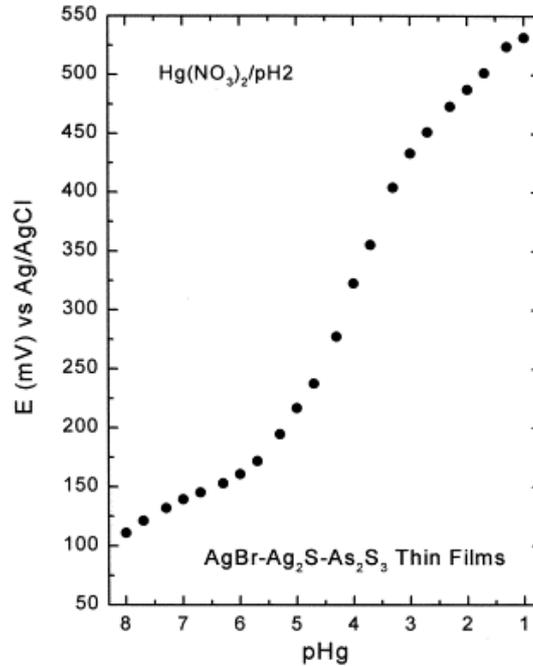
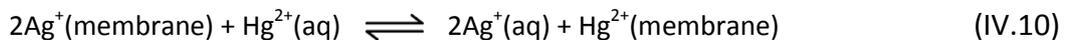


Figure IV.16 : Calibration des membranes en films fins de composition $AgBr-Ag_2S-As_2S_3$ [35]

Les micro-capteurs avec des couches minces montrent 3 domaines spécifiques [35] :

- (1) $10^{-8} - 10^{-6}$ M, $S_1 = 30$ mV/pHg
- (2) $10^{-6} - 10^{-3}$ M, $S_T \approx 100$ mV/pHg
- (3) $10^{-3} - 10^{-1}$ M, $S_2 = 60$ mV/pHg

Dans le domaine (1), un échange classique se produit entre les ions Ag^+ dans la membrane et Hg^{2+} en solution aqueuse



confirmé par les mesures de traceur radioactif ^{110m}Ag et différentes spectroscopie de surface (XPS, SNMS). La réponse de capteurs est donnée par

$$E = E_{Ag^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln(\alpha_{Ag^+} + K_{Ag,Hg} \alpha_{Hg^{2+}}^{1/2} + \alpha) \quad (\text{IV.11})$$

où α est l'activité résiduelle des ions Ag^+ dans la solution près de la membrane à cause de dissolution de la membrane. Dans le cas où $a_{Ag^+} = 0$ et $\ll K_{Ag,Hg} \alpha_{Hg^{2+}}^{1/2}$, la pente de capteur est égale à 29.6 mV/pHg.

Si la concentration en Hg^{2+} dépasse une concentration critique, $\approx 3 \cdot 10^{-6}$ M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, une réaction chimique se produit sur la surface de la membrane avec la formation de deux phases actives (une liée à argent et l'autre à mercure). Cette situation a été considérée par Hulanicki et Lewenstam [43,44] et généralisé par Morf [36]. L'activité de l'ion primaire a'_x dans la couche près de la membrane est donnée par :

$$a'_x = \frac{D'_X K_{X,Y} x_X}{D'_X K_{X,Y} x_X + D'_Y x_Y} \alpha_X + \frac{D'_Y K_{X,Y} x_Y}{D'_X K_{X,Y} x_X + D'_Y x_Y} \alpha_Y \quad (\text{IV.12})$$

où D'_i est le coefficient de diffusion d'ion i dans la couche liquide près de la membrane, $K_{X,Y}$ la constante d'interaction, $x_Y = 1 - x_X$ le taux de surface couvert par composé Y, et a_i l'activité d'ion i dans la solution « bulk ». La modélisation de la réponse du capteur (Figure IV.17) montre que la transition de $x_Y = 0$ à $x_Y = 1$ est caractérisée par une pente super-Nernstienne S_T avant devenir une pente Nernstienne S_0 .

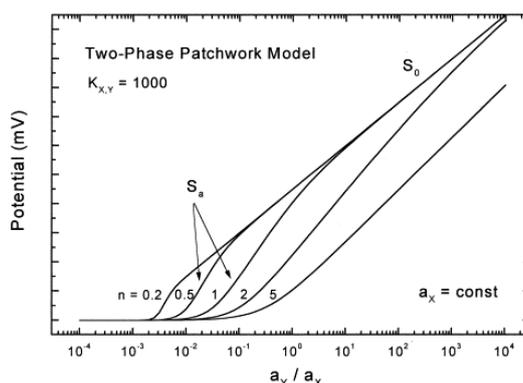


Figure IV.17 : Modélisation de la réponse des capteurs à couche minces AgBr-Ag₂S-As₂S₃ [35]

Dans le cas des micro-capteurs avec des couches minces AgBr-Ag₂S-As₂S₃, le domaine de transition s'étend de 10^{-6} à 10^{-2} M est caractérisé par une pente $S_T \approx 100$ mV/Hg avant devenir $S_0 = 59,2$ mV/pHg.

Les verres massives AgBr-Ag₂S-As₂S₃ présentent un comportement similaire mais dans les domaines de concentration un peu différentes :

- (1) $10^{-6} - 3 \cdot 10^{-5}$ M, $S_1 = 30$ mV/pHg
- (2) $3 \cdot 10^{-5} - 10^{-4}$ M, $S_T \approx 100$ mV/pHg
- (3) $10^{-4} - 10^{-3}$ M, $S_2 = 60$ mV/pHg

On constate surtout que le domaine de transition est très étroit mais bien reproductible, Figure IV.10(a).

La réponse de capteurs HgI₂-Ag₂S-As₂S₃ peut être divisée en deux groupes :

Type I Verres SA20, SA30 et SB20

Type II Verres SA40 et SC20.

La réponse de type I est caractérisé par une sensibilité $S_1 = 10-15$ mV/Hg généralement entre 10^{-7} et 10^{-5} M. On n'observe presque pas de domaine de transition avec la pente super-Nernstienne S_T . Au contraire, autour de 10^{-5} M on peut très souvent détecter un plateau avec un potentiel constant ou qui change peu. Le domaine avec la pente $S_2 \approx 60$ mV/pHg se trouve pour les concentrations supérieures à 10^{-4} M.

La réponse de type II est montrée dans les verres SA40. Cette réponse se compose de deux domaines : (1) un domaine avec une pente $S_1 \approx 30$ mV/pHg entre 10^{-6} et $3 \cdot 10^{-5}$ M et (2) un domaine de transition ($S_T \approx 100$ mV/Hg, $a_{\text{Hg}^{2+}} > 10^{-4}$ M). Les verres SC20 montrent un seul domaine avec la pente 50-60 mV/Hg, $a_{\text{Hg}^{2+}} > 10^{-4}$ M.

Ces caractéristiques des capteurs, la limite de détection et la reproductibilité du potentiel dans la solution de 10^{-8} M sont présentées dans le tableau IV.1. Les pentes (S_1 , S_T , S_2 en mV/décade) caractérisent la réponse des capteurs dans différentes domaines de concentrations.

Tableau IV.1 : Sensibilités et limites de détection des capteurs développés

Nº	Composition de membrane	LD (m/L) (limite de détection)	S_1 (pente dans region1)	S_T (pente dans region de transition)	S_2 (pente dans region2)	E (mV) à 10^{-8} M
1	HgI ₂ -Ag ₂ S-As ₂ S ₃ 20 :40 :40 HgSA20	1.10^{-7}	≈ 12		≈ 60	240 ± 10
2	HgI ₂ -Ag ₂ S-As ₂ S ₃ 30 :35 :35 HgSA30	1.10^{-7}	≈ 15		≈ 60	200 ± 10
3	HgI ₂ -Ag ₂ S-As ₂ S ₃ 40 :30 :30 HgSA40	2.10^{-6}	≈ 30	≈ 100		50 ± 50
4	HgI ₂ -Ag ₂ S-As ₂ S ₃ 20 :60 :20 HgSB20	3.10^{-6}	≈ 10		≈ 60	200 ± 20
5	HgI ₂ -Ag ₂ S-As ₂ S ₃ 30 :20 :50 HgSC20	5.10^{-5}	-	-	≈ 60	250 ± 50
6	AgBr-Ag ₂ S-As ₂ S ₃ 60 :25 :15 Hg1006	5.10^{-7}	≈ 30	≈ 100	≈ 60	205 ± 10

Les capteurs qui possèdent la réponse de type I sont nettement meilleurs que les capteurs de type II. Les membranes SA20 et SA30 montrent une limite de détection autour de 10^{-7} M et une reproductibilité du potentiel ± 10 mV. Le seul inconvénient réside dans la pente S_1 trop faible. Le verre SB20 est caractérisé par une reproductibilité médiocre et une limite de détection un peu moins bonne.

Les membranes SA40 et SC20 montrent tout d'abord une instabilité élevée. Il suffit de comparer leurs calibrations pendant 3-4 semaines avec celles des capteurs de type I où AgBr-Ag₂S-As₂S₃. De plus, leurs limites de détection n'est pas intéressante : $10^{-5} - 10^{-6}$ M.

Ce comportement semble être lié à la spéciation chimique de mercure dans la membrane. Dans les verres SA40 et SC20, le rapport $[HgI_2]/[Ag_2S]$ est supérieur à 1. La présence de mercure avec l'environnement iodé en concentration élevée (cf. chapitre III) semble d'être défavorable aux bonnes propriétés des capteurs.

IV.7.b. Sélectivité dans les solutions standards

Les résultats de coefficients de sélectivité obtenus au cours de cette thèse sont présentés sur les figures IV.18 – IV.22. Ils confirment qu'en générale les capteurs avec membrane à la base de verres chalcogénures sont très sélectifs par rapport aux métaux lourds. Ils présentent des valeurs des coefficients de sélectivités très basses entre $1 \cdot 10^{-5}$ et $5 \cdot 10^{-5}$. La seule exception sont des ions de calcium avec $K_{Hg^{2+},Ca^{2+}}=10^{-4}$.

IV.7.b.1. Sélectivité en présence des ions interférents de sodium Na⁺

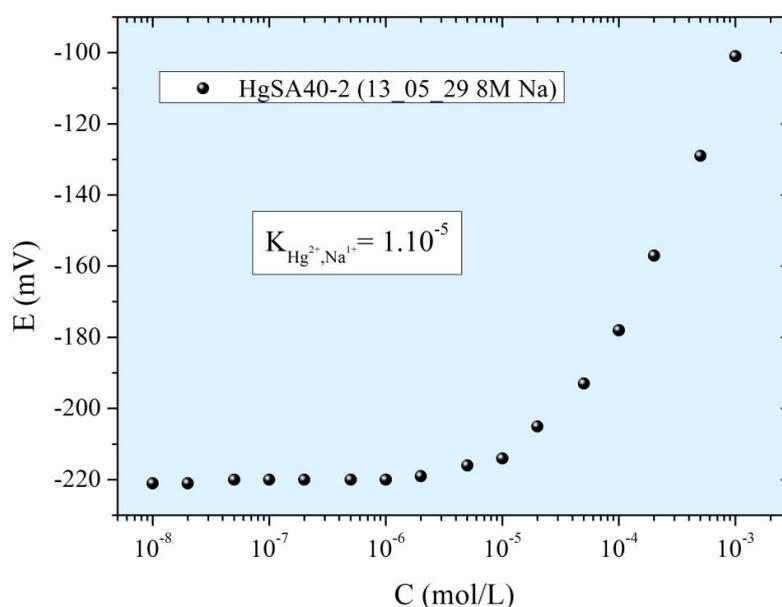


Figure IV.18 : Sélectivité typique d'un capteur de mercure en présence des ions Na⁺

IV.7.b.2. Sélectivité en présence des ions interférents de calcium Ca^{2+}

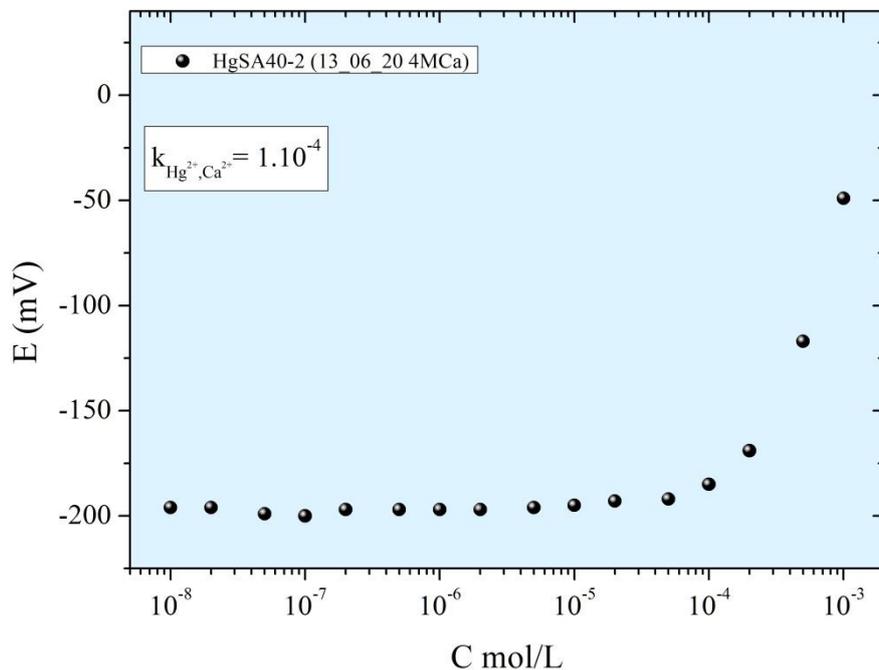


Figure IV.19 : Sélectivité typique d'un capteur de mercure en présence des ions Ca^{2+}

IV.7.b.3. Sélectivité en présence des ions interférents de nickel Ni^{2+}

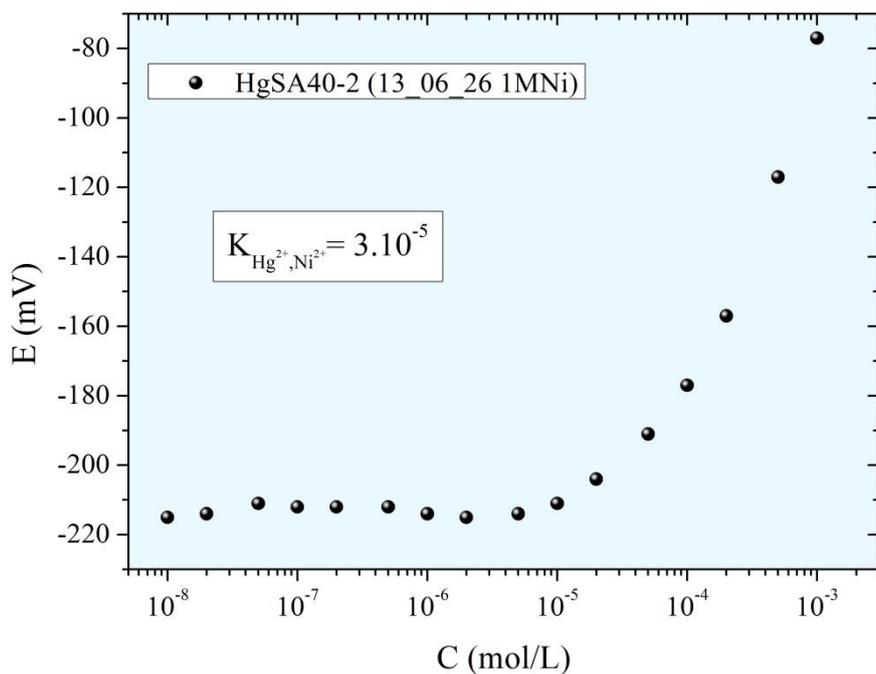


Figure IV.20 : Sélectivité typique d'un capteur de mercure en présence des ions Ni^{2+}

IV.7.b.4. Sélectivité en présence des ions interférents de cuivre Cu^{2+}

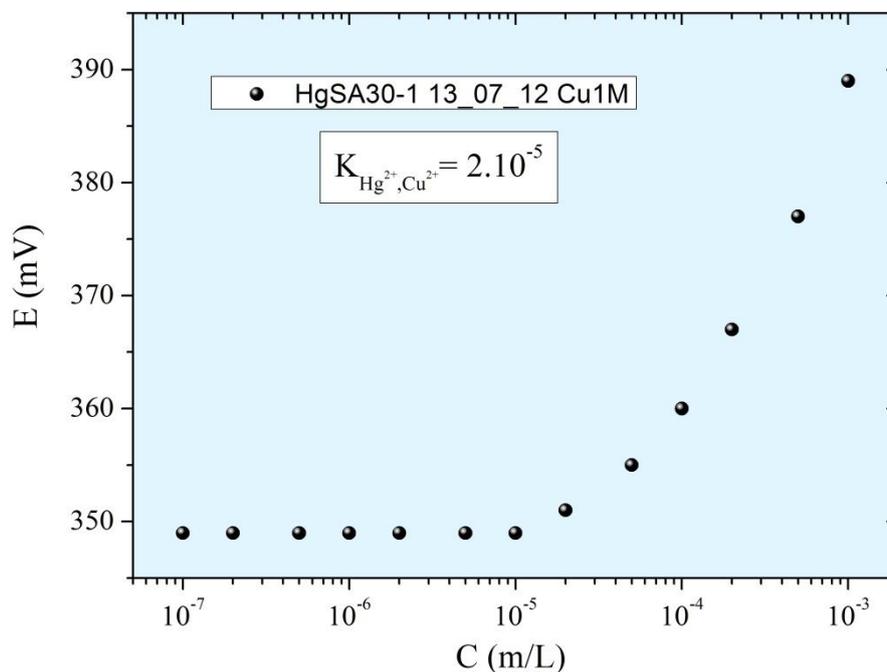


Figure IV.21 : Sélectivité typique d'un capteur de mercure en présence des ions Cu^{2+}

IV.7.b.5. Sélectivité en présence des ions interférents de plomb Pb^{2+}

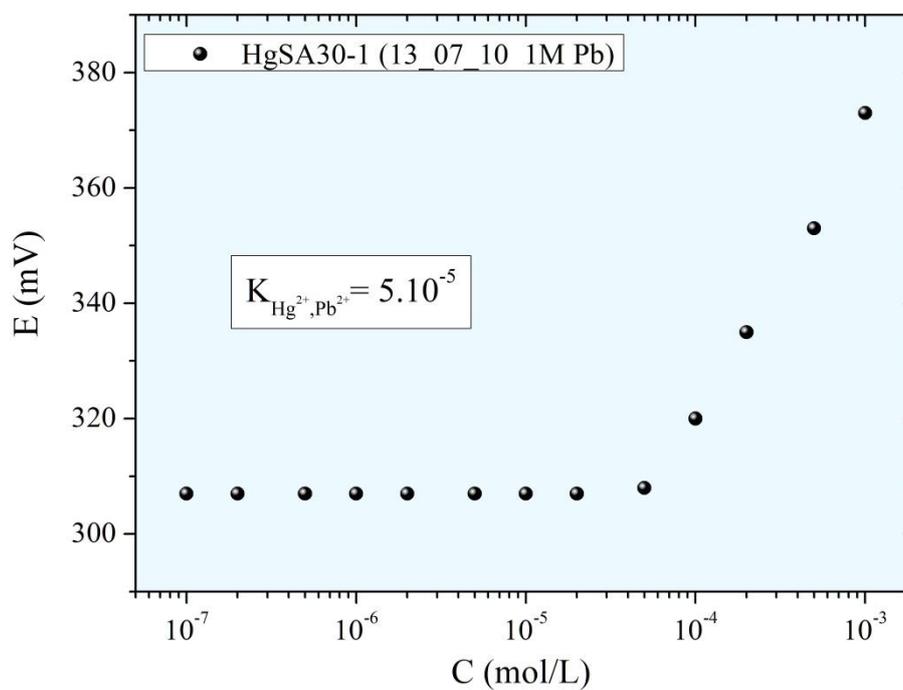


Figure IV.22 : Sélectivité typique d'un capteur de mercure en présence des ions Pb^{2+}

IV.8. Evolution de la surface des membranes

Afin de vérifier l'état de surface des membranes avant et après calibration, une étude menée à l'aide d'un microscope MEB couplé à un spectromètre Raman est réalisée.

La microscopie électronique à balayage repose sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec une grande résolution.

La MEB utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de la surface. L'instrument permet de former un pinceau quasi parallèle, très fin (jusqu'à quelques nanomètres), d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 0,1 à 30 kV, de le focaliser sur la zone à examiner et de la balayer progressivement. Des détecteurs appropriés, détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés...), complétés par des détecteurs de photons, permettent de recueillir des signaux significatifs lors du balayage de la surface et d'en former diverses images significatives [45].

Un microscope électronique à balayage est constitué des éléments suivants :

- une colonne électronique, comprenant un canon à électrons, plusieurs lentilles électromagnétiques, un certain nombre de bobines électriques d'alignement et de réglages, et un dispositif de balayage électronique du faisceau. Cette colonne est maintenue sous vide à un niveau minimal de 10^{-3} Pa. Certains dispositifs plus performants exigent, au niveau du canon à électrons, un pompage ionique et/ou technique d'ultravide ;
- une chambre « objet », où est introduit l'échantillon (soit directement soit par l'intermédiaire d'un sas) ;
- un ensemble de détecteurs qui permet de recueillir toutes les émissions électroniques et électromagnétiques issues de la cible ;
- un système de visualisation des images et d'exploitation des informations en provenance de l'échantillon ;

- un ensemble de pilotage et de contrôle informatique, généralement de type compatible PC, l'imagerie étant numérique.



Figure IV.23 : Microscope Electronique à Balayage couplé à un spectromètre Raman utilisé pour ces analyses (BRGM – Orléans)

Le microscope utilisé est un MEB à émission de champ à pression contrôlée TESCAN MIRA XMU. Les analyses élémentaires sont obtenues à l'aide d'un système de microanalyse EDS (EDAX TEAM) équipé d'un détecteur SDD.

Ces analyses ont été menées sur trois membranes différentes qui sont composées des verres SA20, SB20 et SC20. Toutes les images obtenues montrent que les surfaces des membranes ne présentent que très peu de défauts (Figure IV.24).

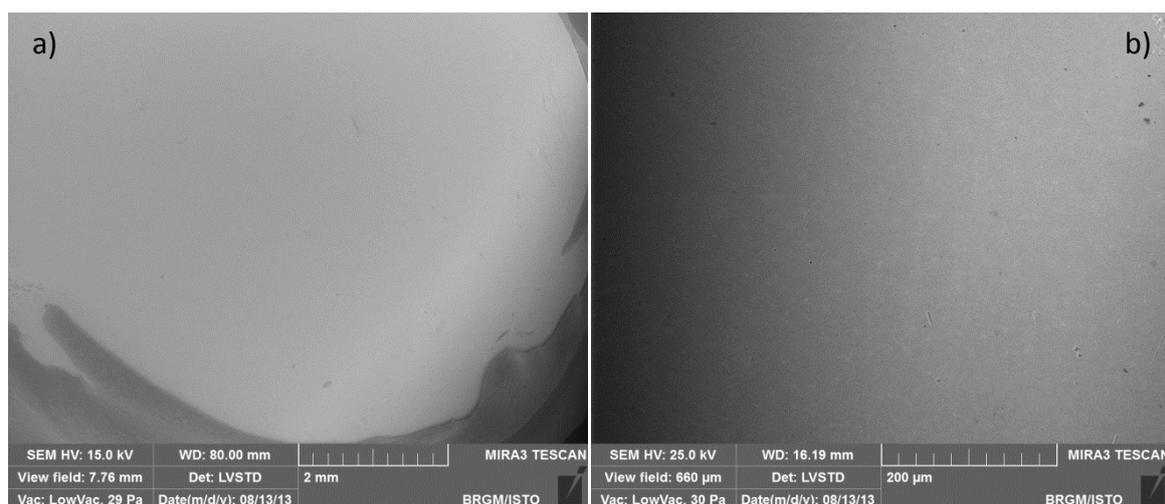


Figure IV.24 : Images MEB obtenues pour la membrane SA20 a) vue globale avec en noir le polymère hydrophobe utilisé pour coller la membrane au tube PVC et b) vue plus proche de la surface

Le MEB utilisé pour ces études dispose d'un analyseur EDX qui permet de faire une analyse chimique pour déterminer les différents éléments présents à la surface. C'est une technique semi-quantitative, elle nous donne les compositions atomiques des surfaces mais l'ordre de grandeur de l'incertitude étant assez important, il n'est possible de faire des conclusions quand à l'évolution des compositions des membranes que si celles-ci sont importantes.

Pour ce qui est de SA20 et de SB20, aucune évolution de la composition de la surface n'est observée. Dans le cas de SC20, une évolution importante de la composition atomique de la surface de la membrane est observée comme on peut le voir dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Evolution de la composition de la membrane SC20

Eléments	Composition théorique (%. at)	Avant les tests capteurs (%. at)	Après les tests capteurs (%. at)
As	25	22,3	24,4
Ag	10	8,7	4,3
S	42,5	50	43,6
Hg	7,5	6,6	19,2
I	15	12,4	8,5

L'analyse élémentaire obtenue montre que la membrane s'est enrichie en mercure. Nous ne pouvons pas expliquer ces résultats actuellement qui sont probablement liés à une

faible concentration en argent et par conséquent une stabilité chimique plus faible de la membrane.

IV.9. Conclusions

En résumé, il est important de noter qu'à ce stade, le travail effectué doit être considéré seulement comme préliminaire. En conséquence, le potentiel réel des verres du système $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ à être utilisés en tant que membrane pour les applications capteurs n'a pas encore été exploité en totalité. Néanmoins, nous pouvons déjà avancer que les meilleurs capteurs en cours de développement montrent une sensibilité et sélectivité élevées ainsi qu'une reproductibilité de potentiel satisfaisante.

La réponse des capteurs dédiés au mercure est complexe puisque plusieurs domaines et pentes différentes ont été mis en évidence. Dans les solutions à faibles concentrations, on suppose un échange ionique entre Hg^{2+} et/ou Ag^+ dans la membrane et Hg^{2+} en solution. Le potentiel dans ce domaine de concentration est probablement mixte et inclus à la fois l'échange ionique et l'interaction chimique de la membrane avec la solution. Cette compétition est sans doute responsable de la faible pente observée ($S_1 = 10\text{-}15 \text{ mV/pHg}$). Lorsque les concentrations deviennent supérieures à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, presque tous les capteurs montrent une pente S_2 d'environ 60 mV/pHg . L'origine de cette pente n'est, à ce stade, pas clairement établie et nécessite des études approfondies à ce sujet.

Enfin, ces premières études montrent également que la composition de la membrane et la spéciation chimique de mercure sont primordiales pour un bon fonctionnement de ces capteurs à base de verres du système $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$. Concrètement, les compositions dans lesquelles le mercure se trouve dans un environnement iodé, c'est-à-dire lorsque le rapport $[\text{HgI}_2]/[\text{Ag}_2\text{S}] > 1$, montrent des réponses plus ou moins aléatoires et doivent donc être évitées.

IV.10. Bibliographie

- [1] G. Perez et J.-L. Vignes, « Universalis : MERCURE, élément chimique ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.universalis-edu.com.ezproxy.univ-littoral.fr/encyclopedie/mercure-element-chimique/>. [Consulté le: 30-août-2013].
- [2] K. Hans Wedepohl, « The composition of the continental crust », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 59, n° 7, p. 1217-1232, 1995.
- [3] A. Rogalski, *Infrared detectors*. CRC Press, 2010.
- [4] C. Legein, « Cours de chimie des solutions en ligne - Université du Maine ». .
- [5] R. Ebinghaus, S. G. Jennings, W. H. Schroeder, T. Berg, T. Donaghy, J. Guentzel, C. Kenny, H. H. Kock, K. Kvietkus, et W. Landing, « International field intercomparison measurements of atmospheric mercury species at Mace Head, Ireland », *Atmos. Environ.*, vol. 33, n° 18, p. 3063-3073, 1999.
- [6] J. O. Nriagu, « A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals », *Nature*, vol. 338, n° 6210, p. 47-49, 1989.
- [7] E. C. Gouvernement du Canada, « Environnement Canada - Pollution et déchets - Le mercure dans l'environnement », 08-déc-2009. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.ec.gc.ca/mercure-mercury/Default.asp?lang=Fr&n=DB6D2996-1>. [Consulté le: 30-août-2013].
- [8] C. Bliefert et R. Perraud, *Chimie de l'environnement: air, eau, sols, déchets*. De Boeck Université, 2001.
- [9] N. Manouchehri, S. Besançon, et A. Bermond, « Spéciation chimique et biodisponibilité du mercure dans les sols et les sédiments », Bulletin de veille scientifique de l'ANSES, mars 2012.
- [10] CNRS, « Prévention du risque chimique - Mercure, cycle et toxicité ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.prc.cnrs-gif.fr/spip.php?rubrique42>. [Consulté le: 30-août-2013].
- [11] F.-X. Reichl, *Guide pratique de Toxicologie*. De Boeck Université, 2004.
- [12] S. G. Gilbert, *A small dose of toxicology: The health effects of common chemicals*. CRC Press, 2004.
- [13] INRS, « INRS - Mercure et composés minéraux ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.inrs.fr/accueil/produits/bdd/doc/fichetox.html?refINRS=FT%2055>. [Consulté le: 30-août-2013].
- [14] « Fac-similé JO du 06/02/2007, texte 0017 | Legifrance ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.legifrance.gouv.fr/jopdf/common/jo_pdf.jsp?numJO=0&dateJO=20070206&numTexte=00017&pageDebut=00017&pageFin=. [Consulté le: 31-juill-2013].
- [15] Service des eaux- Seine-Normandie, « Le mercure dans l'eau ». .
- [16] « L'Office national de l'eau et de l'assainissement (ONEA) - LES EAUX USEES INDUSTRIELLES ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.oneabf.com/espace-clients/44-les-reglements/129-les-eaux-usees-industrielles.html>. [Consulté le: 31-juill-2013].
- [17] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, « Détermination du mercure : méthode par spectrophotométrie d'absorption atomique, formation de vapeur ». .
- [18] P. Jitaru, H. Goenaga Infante, et F. C. Adams, « Multicapillary gas chromatography coupled to inductively coupled plasma-time-of-flight mass spectrometry for rapid mercury speciation analysis », *Anal. Chim. Acta*, vol. 489, n° 1, p. 45-57, août 2003.

- [19] Catalogue de PerkinElmer en ligne, « Home | PerkinElmer ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.perkinelmer.com/default.xhtml>. [Consulté le: 31-juill-2013].
- [20] Nico 2000, « Mercury Electrode, Mercury ISE, Mercury Ion Selective Electrode, Mercury ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.nico2000.net/analytical/mercury.htm>. [Consulté le: 13-sept-2013].
- [21] Y. G. Vlasov et E. A. Bychkov, « ION-SELECTIVE CHALCOGENIDE GLASS ELECTRODES. », *Ion-Sel. Electrode Rev.*, vol. 9, n° 1, p. 5-93, 1987.
- [22] K. Srinivasan et G. A. Rechnitz, « Selectivity studies on liquid membrane, ion-selective electrodes », *Anal. Chem.*, vol. 41, n° 10, p. 1203-1208, août 1969.
- [23] I. for M. R. (U S.) A. C. Division, *Ion-selective electrodes: proceedings*. U.S. National Bureau of Standards; for sale by the Supt. of Docs., U.S. Govt. Print. Off., Washington, 1969.
- [24] Brevet G01N31/22, « Procédé pour la détermination d'ions potassium », .
- [25] R. G. Bates, « Determination of pH: theory and practice. », *Determ. PH Theory Pr.*, 1964.
- [26] Y. G. Vlasov, E. A. Bychkov, et A. M. Medvedev, « Copper ion-selective chalcogenide glass electrodes: analytical characteristics and sensing mechanism », *Anal. Chim. Acta*, vol. 185, p. 137-158, 1986.
- [27] E. A. Bychkov, M. Bruns, H. Klewe-Nebenius, G. Pfennig, W. Hoffmann, et H. J. Ache, « Cu²⁺ selective thin films for chemical microsensors based on sputtered copper—arsenic—selenium glass », *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 25, n° 1, p. 733-736, 1995.
- [28] M. S. Frant et J. W. Ross, « Electrode for Sensing Fluoride Ion Activity in Solution », *Science*, vol. 154, n° 3756, p. 1553-1555, déc. 1966.
- [29] E. Kissa, « Determination of fluoride at low concentrations with the ion-selective electrode », *Anal. Chem.*, vol. 55, n° 8, p. 1445-1448, juill. 1983.
- [30] V. Young, « Electronic conductivity of Ag₂S/AgX (X= Cl, Br) ion selective electrode membranes: Effect of silver incorporation », *Solid State Ionics*, vol. 25, n° 1, p. 21-25, 1987.
- [31] H. M. Abu-Shawish, « A mercury(II) selective sensor based on N,N'-bis(salicylaldehyde)-phenylenediamine as neutral carrier for potentiometric analysis in water samples », *J. Hazard. Mater.*, vol. 167, n° 1-3, p. 602-608, août 2009.
- [32] V. K. Gupta, S. Chandra, et H. Lang, « A highly selective mercury electrode based on a diamine donor ligand », *Talanta*, vol. 66, n° 3, p. 575-580, avr. 2005.
- [33] R. . Mahajan, I. Kaur, et T. . Lobana, « A mercury(II) ion-selective electrode based on neutral salicylaldehyde thiosemicarbazone », *Talanta*, vol. 59, n° 1, p. 101-105, janv. 2003.
- [34] A. A. Khan, Inamuddin, et T. Akhtar, « Organic-inorganic Composite Cation-exchanger: Poly-*o*-toluidine Zr(IV) Phosphate-based Ion-selective Membrane Electrode for the Potentiometric Determination of Mercury », *Anal. Sci.*, vol. 24, n° 7, p. 881-887, 2008.
- [35] M. Miloshova, E. Bychkov, V. Tsegelnik, V. Strykanov, H. Klewe-Nebenius, M. Bruns, W. Hoffmann, P. Papet, J. Sarradin, A. Pradel, et M. Ribes, « Tracer and surface spectroscopy studies of sensitivity mechanism of mercury ion chalcogenide glass sensors », *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 57, n° 1-3, p. 171-178, sept. 1999.
- [36] W. E. Morf, *The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport*. Elsevier, 1981.

- [37] R. G. Bates, « Further studies of the hydration model for ionic activities in unassociated electrolytes », *Anal. Chem.*, vol. 58, n° 14, p. 2939-2943, 1986.
- [38] J. Růžička et C. G. Lamm, « A new type of solid-state ion-selective electrodes with insoluble sulphides or halides », *Anal. Chim. Acta*, vol. 53, n° 1, p. 206-208, 1971.
- [39] G. Eisenman, *Glass electrodes for hydrogen and other cations: principles and practice*. M. Dekker, 1967.
- [40] D. J. Ives et G. J. Janz, *Reference electrodes: theory and practice*. Academic Press New York and London, 1969.
- [41] C. C. Rundle, « A Beginners Guide to Ion-Selective Electrode Measurements ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.nico2000.net/Book/Guide1.html>. [Consulté le: 14-sept-2013].
- [42] « Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes », *Pure Appl. Chem.*, vol. 48, n° 1, p. 127-132, 1976.
- [43] A. Hulanicki et A. Lewenstam, « Diffusion-layer model for copper solid-state chalcocite membrane electrode; sensitivity to copper (II) ions », *Talanta*, vol. 23, n° 9, p. 661-665, 1976.
- [44] A. Hulanicki et A. Lewenstam, « Interpretation of selectivity coefficients of solid-state ion-selective electrodes by means of the diffusion-layer model », *Talanta*, vol. 24, n° 3, p. 171-175, 1977.
- [45] J. Ruste, « Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement », *Techniques de l'ingénieur*. 10-mars-2013.

Conclusion générale

Le mercure fait partie des éléments trace métalliques les plus nocifs pour l'Homme. Dans le but de doser les quantités de mercure rejetées dans l'environnement de façon directe et continue, nous avons entrepris de développer un nouveau capteur chimique dont l'élément principal est une membrane sélective aux ions Hg^{2+} en verre de chalcogénures.

Pour atteindre ce but, nous avons opté pour l'étude complète du système pseudo-ternaire $\text{HgI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ qui a présentait un profil intéressant tant d'un point de vue applicatif que fondamental.

Ainsi dans un premier temps, les limites du domaine vitreux ont été déterminées à l'aide de la diffraction des rayons X de laboratoire. Notre stratégie a ensuite consisté à étudier de façon systématique les verres de ce système en nous focalisant plus précisément sur quatre séries : $(\text{HgI}_2)_x (\text{Ag}_2\text{S})_{50-x/2} (\text{As}_2\text{S}_3)_{50-x/2}$, $(\text{HgI}_2)_{20} (\text{Ag}_2\text{S})_{80-y} (\text{As}_2\text{S}_3)_y$, $(\text{HgI}_2)_{50-z} (\text{Ag}_2\text{S})_z (\text{As}_2\text{S}_3)_{50}$, et $(\text{HgI}_2)_w (\text{Ag}_2\text{S})_{40} (\text{As}_2\text{S}_3)_{60-w}$, appelées respectivement série A, B, C et D.

Les premières études présentées dans ce manuscrit concernent les propriétés macroscopiques où les caractéristiques thermiques des verres ont été déterminées par analyses thermiques. Parmi les principaux résultats nous pouvons ressortir le fait que l'ajout d'iodure de mercure dans le verre dans la composition est suivi d'une diminution des températures de transitions vitreuses. Cette tendance est expliquée par une dépolymérisation du réseau vitreux. Des mesures de densité et du volume atomique moyen des échantillons ont également été menées et leurs évolutions selon la composition ont montré des comportements monotones.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à la conductivité électrique de ces verres qui est un paramètre primordial en vue d'une application en tant que membrane ionique sélective. Cette étude menée par spectroscopie d'impédance complexe dans un premier temps a montré un comportement surprenant à l'ajout d'iodure de mercure dans le verre puisqu'il s'accompagne d'une augmentation de la conductivité bien que cela signifie une diminution de la concentration en argent dans le mélange. La méthode de Wagner nous a permis de montrer que les verres de ce système possèdent une conductivité majoritairement ionique traduisant la grande influence de la mobilité des ions argent dans le verre pour expliquer les évolutions de conductivité selon la composition.

Ainsi, des études réalisées par diffusion du traceur radioactif ^{108m}Ag ont confirmé que la diffusion de l'argent dans le verre était facilitée en présence d'iodure du mercure.

Pour expliquer ces résultats, l'étape suivante a consisté à étudier les propriétés structurales de ces verres à l'aide de la spectroscopie Raman, la diffusion de neutrons et diffraction des rayons X à haute énergie. De manière générale, il a été montré que l'argent et le mercure ne sont pas distribués de manière aléatoire dans le réseau vitreux et sont dans le voisinage proche l'un de l'autre. Les changements induits par l'addition de HgI_2 dans les verres $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ sont importants puisque même la topologie des pyramides AsS_3 évolue. Une réaction d'échange se produit entre Ag_2S et HgI_2 dans le mélange fondu aboutissant à la création d'un environnement local mixte de l'argent. L'environnement local du mercure est modifié par la formation entre autres de trimères de type $-\text{S}-\text{Hg}-\text{I}$ qui viennent agrandir le sous-réseau de l'argent et permettent de diminuer le nombre de sulfures terminaux qui « piègent » les ions Ag^+ .

L'augmentation de la conductivité ionique lorsque HgI_2 est incorporé dans le pseudo-binaire $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ a été discutée selon la théorie des chemins de conduction extrinsèques où ce comportement repose à la fois sur l'amélioration de la diffusion des ions Ag^+ dans un milieu iodure comparé au milieu sulfure et sur l'agrandissement du sous-réseau de l'argent grâce notamment aux trimères $-\text{S}-\text{Hg}-\text{I}$. Ainsi, les distances moyennes $r_{\text{Ag}-\text{Ag}}$ augmentent et les interactions $\text{Ag}-\text{Ag}$ diminuent ce qui conduit à une décorrélation de la mobilité des ions Ag^+ qui peuvent alors se déplacer plus librement.

Enfin, la dernière partie de ce travail a consisté aux tests préliminaires de certaines compositions vitreuses en tant que membranes pour capteurs dédiés spécifiquement aux ions Hg^{2+} . Les premières études ont montré que certaines compositions étaient à proscrire notamment lorsqu'elles se caractérisaient structurellement par un environnement iodé autour du mercure. Cependant, certaines compositions montrent d'ores et déjà une sensibilité et une sélectivité élevées ainsi qu'une reproductibilité de potentiel satisfaisante pour une telle application.

Résumé

Les verres du système binaire $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ sont connus pour être de très bons conducteurs ioniques et l'ajout de HgI_2 permet d'envisager une application des verres du pseudo-ternaire $\text{HgI}_2-\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ en tant que membrane ionique spécifique dédiée au dosage du mercure en solution aqueuse.

Les limites de son domaine vitreux ont été vérifiées à l'aide de la diffraction des rayons X. Les évolutions des propriétés macroscopiques des verres, incluant les densités et les températures caractéristiques (T_g , T_c et T_f) ont été analysées de façon systématique.

Les propriétés de conduction des verres $\text{HgI}_2-\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ ont été évaluées à l'aide de la spectroscopie d'impédance complexe et de la diffusion du traceur radioactif $^{108\text{m}}\text{Ag}$. Un des résultats les plus marquants dans ces verres conducteurs ioniques est l'augmentation de la conductivité lorsque Ag_2S est substitué par HgI_2 .

Afin de comprendre les mécanismes de conduction mis en jeu, des études structurales ont été menées par spectroscopie Raman, diffusion de neutrons et diffraction des rayons X haute énergie. Pour appréhender la structure de ces verres complexes, des études préalables sur les deux systèmes pseudo-binaires $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ et $\text{HgI}_2-\text{As}_2\text{S}_3$ ont aussi été menées. Les différentes techniques utilisées ont notamment permis de montrer que des réactions d'échanges se produisaient lors de la synthèse.

Enfin, la dernière partie de cette thèse est entièrement consacrée à la caractérisation de nouveaux capteurs chimiques pour la détection des ions Hg^{2+} en solution. Différentes compositions sont testées afin de définir la sensibilité, la limite de détection et les coefficients de sélectivité en présence d'ions interférents.

Mots-clés : Verres de chalcogénures, Conductivité ionique, Diffusion de traceurs, Structure de verres, Electrode ionique spécifique

Abstract

Glasses of the pseudo-binary system $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ are well known to be good ionic conductors and the addition of HgI_2 allows considering the glasses of the pseudo-ternary system $\text{HgI}_2-\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ as ion-membrane dedicated to mercury sensing in aqueous solution.

The limits of its vitreous domain were verified by X-ray diffraction. Changes in macroscopic properties of glasses, including density and characteristic temperatures (T_g , T_c and T_m) were systematically investigated.

Conduction properties of $\text{HgI}_2-\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ glasses were evaluated using the complex impedance spectroscopy and $^{108\text{m}}\text{Ag}$ tracer diffusion measurements. One of the most interesting results concerns the conductivity increase if Ag_2S is substituted by HgI_2 .

To understand the conduction mechanisms involved, structural studies were carried out by Raman spectroscopy, neutron scattering and high-energy X-ray diffraction. To understand the structure of these complex glasses, preliminary studies on the two pseudo-binary systems $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ and $\text{HgI}_2-\text{As}_2\text{S}_3$ were also undertaken. These techniques have underlined exchange reactions that occur during the synthesis.

The last part of this research work is entirely devoted to the characterization of new chemical sensors for the detection of Hg^{2+} ions in solution. Different compositions were tested to determine the sensitivity, detection limit and selectivity coefficients in the presence of interfering ions.

Keywords : Chalcogenide glasses, Ionic conductivity, Tracer diffusion measurements, Glass structure, Ion selective electrode