Développement de membranes pour les capteurs chimiques potentiométriques spécifiques aux ions Thallium et Sodium

Alla Paraskiva

▶ **To cite this version:**

Alla Paraskiva. Développement de membranes pour les capteurs chimiques potentiométriques spécifiques aux ions Thallium et Sodium. Matériaux. Université du Littoral Côte d'Opale, 2017. Français. NNT : 2017DUNK0466 . tel-01727861

HAL Id: tel-01727861
https://theses.hal.science/tel-01727861

Submitted on 9 Mar 2018

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.

N° d'ordre : ULCO 2017-XX

DEVELOPPEMENT DE MEMBRANES POUR LES CAPTEURS CHIMIQUES POTENTIOMETRIQUES SPECIFIQUES AUX IONS THALLIUM ET SODIUM

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 DES MATERIAUX

par

Alla PARASKIVA

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

Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère

Soutenue le **15 Décembre 2017**

Composition du jury :

Annie Pradel, Directrice de Recherche CNRS, Université Montpellier 2	**Examinateur**
David Le Coq, Maître de conférences (HDR), Université de Rennes1	**Rapporteur**
Laurent Cormier, Directeur de Recherche CNRS, Université Paris 6	**Rapporteur**
Eugène Bychkov, Professeur des Universités, Université du Littoral Côte d'Opale	**Directeur de thèse**
Pascal Masselin, Maitre de Conférences (HDR), Université du Littoral Côte d'Opale	**Examinateur**
Maria Bokova-Escorne, Maitre de Conférences, Université du Littoral Côte d'Opale	**Examinateur**
Mariana Milochova, Chercheur indépendant, Université du Littoral Côte d'Opale	**Membre invité**

Remerciements

Le temps se passe très vite et il est presque impossible de travailler bien et obtenir les bons résultats pour la thèse sans l'aide et le soutien par les membres de groupe.

Je tiens à remercier dans un premier temps M. Eugène Bychkov, mon directeur de thèse, qui m'a donné la possibilité de passer le stage en laboratoire et après m'a permis de continuer à travailler dans LPCA pour la thèse. De plus je voudrais le remercier pour les études structurales des systèmes de verre.

Un grand merci à M.Arnaud Cuisset, M. Anton Sokolov et M.Daniel Fontanari pour les calculs DFT et RMC.

J'adresse des remerciements particuliers à Mm. Mariana Miloshova qui m'a aidée et guidée dans mon travail avec les capteurs tout au long de mon stage et pendant mes trois années dans l'école doctorale.

Je souhaite exprimer ma gratitude à Mm. Maria Bokova qui m'aidait dans mes expériences, m'expliquait et me conseillait durant plus de 3 ans. En plus, je la remercie pour les résultats obtenus pendant le travail avec les électrodes pour le dosage de Na^+ ***ions.***

Je voudrais remercier M. Igor Alekseev qui a effectué des mesures de diffusion par les traceurs radioactifs ^{108m}Ag ***et*** ^{204}Tl ***pour le système*** $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$.

Grand merci à M.Pascal Masselin et M.Pascal Flament qui m'ont aidé beaucoup de corriger mes fautes dans le texte de cette thèse liées à la grammaire française.

Je remercie encore le Laboratoire de Phisico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA) de l'Université du Littorale Côte-d'Opale (ULCO) dans lequel ce travail de thèse a été réalisé.

A la fin j'exprime mes sincères remerciements à mes parents, notamment à ma mère qui était et sera toujours pour moi l'exemple d'une personne forte, qui m'a appris de me battre et ne pas capituler dans ce monde et qui continue à vivre dans mon cœur.

Sommaire

INTRODUCTION GENERAL……8

CHAPITRE I : NOUVEAUX VERRES CHALCOGENURES DANS LES SYSTEMES Ag-Ge-S, Tl-Ge-S, Ag-Tl-Ge-S, NaX-Ga_2S_3-GeS_2 (X=Cl^-, Br^-, I^-)……...10

I.1 Introduction 11

I.1.1 Généralité sur les verres 11

I.1.2 Définition des verres chalcogénures 14

I.1.3 Intérêts des verres chalcogénures 15

I.2 Synthèse des verres 18

I.3 Les propriétés macroscopiques. 20

I.3.1 Densité et volume atomique moyen. 20

I.3.2 Analyse enthalpique différentielle – DSC 21

I.4 Etude de verres chalcogénures dans les systèmes Tl-Ge-S et Ag-Ge-S 22

I.4.1 Domaines vitreux connus du système Tl-Ge-S 22

I.4.2 Systèmes binaires $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$ et $(Ag_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$ 23

I.4.2.1 Binaires $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$ 23

I.4.2.2 Binaires $(Ag_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$ 26

I.4.2.3 Discussion pour les systèmes binaires Ag-Ge-S et Tl-Ge-S. 28

I.4.3 Système ternaire $(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$ 30

I.4.3.1 Densité et volume atomique moyen. 30

I.4.3.2 Analyse thermique. 31

I.4.3.3 Discussion pour le système $(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$. 33

I.5 Etude des systèmes de cations mixtes Ag-Tl-Ge-S 35

I.5.1 Densité et volume atomique moyen du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$ 36

I.5.2 Analyse thermique du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$ 37

I.5.3 Densité et volume atomique moyen du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$. 38

I.5.4 Analyse thermique du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$ 39

I.5.5 Densité et volume atomique moyen du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$ .41

I.5.6 Analyse thermique du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$ 42

I.5.7 Discussion pour trois systèmes vitreux Ag-Tl-Ge-S. 44

I.6 Système $(NaX)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$, X=$Cl^-$,$Br^-$,$I^-$ 45

I.6.1 Densité et volume atomique moyen du système $(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ 45

I.6.2. Analyse thermique du système $(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ 46

I.6.3 Densité, volume atomique moyen et analyse thermique des systèmes $(NaX)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$, X=$I^-$, Br^- 48

I.6.4 Discussion pour les systèmes $(NaX)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$, X=$Cl^-$, I^-, Br^-. 50

I.7 Conclusion 50

Références 52

Chapitre II: CONDUCTIVITE DES VERRES DES SYSTEMES $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$, $(Ag_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$, $(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$, $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$, $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$, $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$, $(NaX)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ ($X=Cl^-, Br^-, I^-$) 57

II.1 Introduction 58

II.1.1 La conductivité électronique 59

II.1.1.1 Généralité 59

II.1.1.2 Cas des verres de chalcogénures 61

II.1.2 La conductivité ionique 61

II.1.2.1 Mécanismes de transport ionique dans les verres 64

II.1.2.2 Transport ionique pour les verres de chalcogénures 67

II.2 Principe des mesures 70

II.2.1 Spectroscopie d'impédance 70

II.2.1.1 Principe 70

II.2.1.2 Exemple typique d'un spectre d'impédance 71

II.2.1.3 Mesure de l'impédance 72

II.2.2 Mesure de conductivité en courant continu 72

II.2.3 Mise en forme des échantillons 73

II.3 Résultats expérimentaux 73

II.3.1 Conductivité dans les verres des systèmes binaires 73

II.3.1.1 Binaires $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$ 73

II.3.1.2 Binaires $(Ag_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$ 75

II.3.1.3 L'effet de cation 77

II.3.2 Conductivité du système $(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$ 77

II.3.2.1 L'effet de la composition de la matrice GeS-GeS_2 sur les propriétés électriques des verres $(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$. 80

II.3.3 L'effet de cations mixtes dans la conductivité électrique. 81

II.3.3.1 Conductivité du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}$ $(GeS_2)_{25}$ 81

II.3.3.2 Conductivité du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$ 84

II.3.3.3 Conductivité du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$ 86

II.3.3.4 L'effet de cations mixtes dans les verres Ag-Tl-Ge-S 89

II.3.4 Système $(NaX)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$, $X=Cl^-,Br^-,I^-$ 90

II.3.4.1 Conductivité du système $(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ 90

II.3.4.2 Différents mécanismes de transport dans les verres des systèmes $(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ 92

II.3.4.3 Conductivité des systèmes $(NaI)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ 95

et $(NaBr)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ 95

II.3.4.4 L'influence des halogénures sur la conductivité des systèmes $(NaX)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ (X=Cl^-, Br^-, I^-)..... 97
II.4 Conclusion..... 98
Références..... 100

Chapitre III: DIFFUSION DE TRACEURS RADIOACTIFS ^{108m}Ag et ^{204}Tl DANS LE SYSTEME $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$.....105

III.1 Introduction..... 106
III.2 Principe..... 108
III.3 Conditions expérimentales..... 109
III.3.1 Synthèse des verres..... 109
III.3.2 Préparation du traceur ^{108m}Ag..... 109
III.3.3 Préparation du traceur ^{204}Tl..... 109
III.3.4 Mesures de diffusion des traceurs..... 110
III.4 Résultats expérimentaux..... 111
III.5 Discussion..... 114
III.6 Conclusion..... 118
Références..... 119

Chapitre IV: ETUDES STRUCTURALES PAR HE-XRD DES SYSTEMES Tl_2S-GeS_2, Ag_2S-GeS_2, Tl_2S-Ag_2S-GeS_2, NaX-Ga_2S_3-GeS_2 (X=Cl^-, Br^-, I^-).....121

IV.1 Introduction..... 122
IV.2 Spectroscopie Raman..... 122
IV.2.1 Principe expérimental..... 122
IV.2.2 Modélisations DFT..... 124
IV.2.3 Instruments..... 124
IV.3 Techniques de diffusion..... 125
IV.3.1 Diffusion des rayons X à haute énergie (HEXRD) – Mode opératoire..... 128
IV.3.1.1 Montage expérimental..... 129
IV.3.1.2 Réduction des données et analyses..... 130
IV.3.2 Diffusion de neutrons – Mode opératoire..... 130
IV.4 Les systèmes Tl_2S-GeS_2, Ag_2S-GeS_2, Tl_2S-Ag_2S-GeS_2..... 132
IV.4.1 Les cristaux Tl_2S-GeS_2..... 132
IV.4.2 Synthèse $Tl_4Ge_4S_{10}$, $Tl_4Ge_2S_6$, Tl_4GeS_4 et les mesures par la diffraction de rayons X (DRX)..... 133
IV.4.3 Spectres Raman expérimentaux et modélisés des cristaux Tl_2S-GeS_2..... 135
IV.4.3.1 Le crystal $Tl_4Ge_4S_{10}$..... 136
IV.4.3.2 Le crystal $Tl_4Ge_2S_6$..... 136

IV.4.3.3 Le crystal Tl_4GeS_4 137
IV.4.4 Caractéristiques vibrationnelles des verres Tl_2S-GeS_2 137
IV.4.5 Les cristaux Ag_2S-GeS_2 141
IV.4.6 Synthèse Ag_8GeS_6, $Ag_{10}Ge_3S_{11}$, Ag_2GeS_3 et les mesures par la diffraction de rayons X (DRX) 143
IV.4.7 Spectres Raman expérimentaux et modélisés des cristaux Ag_2S-GeS_2 145
IV.4.7.1 Le crystal Ag_8GeS_6 145
IV.4.7.2 Les crystaux Ag_2GeS_3 et $Ag_{10}Ge_3S_{11}$ 147
IV.4.8 Spectres Raman des verres Ag_2S-GeS_2 150
IV.4.9 Spectroscopie Raman des verres à cation mixte Ag_2S-Tl_2S-GeS_2 152
IV.4.10 Les études de diffraction des verres Tl_2S-GeS_2 156
IV.4.10.1 Espace réciproque 156
IV.4.10.2 Espace réel 160
IV.4.11 Les études de diffraction et la modélisation DFT du verre $(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$ ... 165
IV.4.11.1 La diffusion de neutrons et la diffraction des rayons X à haute énergie 165
La diffraction des rayons X à haute énergie 166
IV.4.11.2 Modélisation préliminaire RMC/DFT [98] 169
IV.4.12 Relations entre la structure et les propriétés dans les verres de thiogermanate avec Tl et/ou Ag 175
IV.5 Les systèmes NaX-Ga_2S_3-GeS_2 (X=Cl^-, Br^-, I^-) 177
IV.5.1 Spectres Raman des verres NaX-Ga_2S_3-GeS_2 177
IV.5.2. Diffraction des neutrons et des rayons X à haute énergie des verres NaX-Ga2S3-GeS2 (X=Cl-, Br-, I-) 181
IV.5.3. Relation entre la spectroscopie Raman, les études de diffraction et les propriétés pour les verres NaX-Ga_2S_3-GeS_2 (X = Cl, Br, I) 188
IV.6 Conclusion. 189
Références 192

Chapitre V: ETUDE DES VERRES CHALCOGENURES DE SYSTEME Tl_2S-Ag_2S-GeS_2 EN TANT QUE LES MEMBRANES DES CAPTEURS CHIMIQUES POUR LE DOSAGE DE Tl^+ IONS……...201

V.1 Introduction 202
V.2 Bibliographie 203
V.2.1 Propriétés chimiques et physiques du thallium. 203
V.2.1.1 Le thallium monovalent (Tl^+) 204
V.2.1.2 Le thallium trivalent (Tl^{3+}) 205
V.2.2 Sources du thallium 206
V.2.2.1 Sources naturels de thallium dans l'environnement 206
V.2.2.2 Les sources anthropique de thallium dans l'environnement 207

V.2.2.3 L'effet toxique de thallium 208
V.2.3 Méthodes chimiques et physico-chimiques de dosage du thallium 209
V.2.4 Les capteurs chimiques 212
V.2.5 Généralités sur les capteurs chimiques potentiométriques 213
V.2.5.1 Cellule électrochimique 213
V.2.5.2 Potentiel de jonction liquide 215
V.2.5.3 Electrode de référence 216
V.2.5.4 Electrode indicatrice 217
V.3 Méthodes expérimentaux utilisés 217
V.3.1 Assemblage des capteurs 217
V.3.2 Méthodes appliqués dans les mesures des caractéristiques potentiometriques 218
V.3.2.1 Sensibilité et limite de détection 219
V.3.2.2 Sélectivité en présence d'ions interférents 220
V.3.2.3 Reproductibilité 221
V.3.2.4 Stabilité à long temps 221
V.3.2.5 Influence du pH 221
V.4 Discutions des résultats 222
V.4.1 Discussion des résultats de la sensibilité et de la limite de détection 222
V.4.2 Discussion des résultats de la sélectivité en présence d'ions interférents. 225
V.4.2.1 Cas de potassium et sodium. 225
V.4.2.2 Cas de calcium et nickel 226
V.4.2.3 Cas de cadmium, de plomb et de cuivre. 227
V.4.2.4 Sélectivité vers les ions de H^+ et OH^- (influence de pH). 232
V.4.3 Reproductibilité dans les solutions standards. 234
V.5 L'échange des traceurs ^{204}Tl entre la solution et les membranes en verres chalcogénures 234
V.6 Conclusion. 238
Références 239

Chapitre VI: L'ETUDE DE PERSPECTIVES DE DEVELOPPEMENT DES CAPTEURS AVEC LES MEMBRANES A BASE DE VERRES CHALCOGENURES POUR LE DOSAGE DE Na^+ IONS 241

VI.1 Introduction 242
VI.2 Méthodes de dosage de sodium 242
VI.3 Les capteurs à base de verres chalcogénures sensibles aux Na^+ ions 243
VI.4 Conclusion 246
Références 247
CONCLUSION GENERAL 248

INTRODUCTION GENERALE

Depuis plusieurs décennies, les verres chalcogénures suscitent un réel intérêt dans la communauté scientifique. Ces matériaux non conventionnels possèdent des champs d'application très variés allant de l'optique à l'environnement en passant par la biologie ou encore plus simplement la chimie.

Les recherches entreprises dans le cadre de cette thèse sont en quelque sorte les fruits du mariage entre la politique environnementale nationale et européenne d'une part, et les compétences particulières de l'équipe « Verres et Capteurs » du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA) de l'Université du Littoral-Côte d'Opale, d'autre part. En effet, depuis plusieurs années, cette équipe s'est attachée à développer des capteurs chimiques potentiométriques avec une membrane en verres chalcogénures pour des espèces métalliques telles que le Plomb, le Cuivre ou le Mercure. Les recommandations en termes de limite de rejets des métaux lourds sont régulièrement revues à la baisse et il est donc nécessaire de développer de nouveaux capteurs toujours plus performants. Le Thallium est sans conteste un des métaux lourds les plus dangereux et nous avons opté pour l'étude de nouveaux verres dédiés spécifiquement à sa détection en solution aqueuse. Notre travail s'inscrit donc dans un contexte environnemental fort, mais les recherches plus fondamentales à effectuer en amont sont d'un intérêt scientifique particulièrement intéressant. Le développement de nouveaux capteurs plus performants passe par 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. La réponse améliorée des capteurs est en définitive directement corrélée à toutes ces caractéristiques et propriétés.

En outre les électrodes ioniques sélectives ont l'importance dans la médecine et la biologie. Il est possible de contrôler les changements des compositions ioniques dans les liquides biologiques en utilisant les capteurs. De plus on peut recevoir l'information des altérations intracellulaires de la concentration (de l'activité) des ions $\mathbf{Na^+}$, $\mathbf{K^+}$, $\mathbf{Ca^{2+}}$, $\mathbf{H^+}$, $\mathbf{Cl^-}$ etc. Nous avons décidé de définir les propriétés principales du système vitreux basé aux ions $\mathbf{Na^+}$ pour prévoir la possibilité d'utiliser ces verres comme les membranes des capteurs.

Ainsi, nous avons choisi de rédiger ce manuscrit en six chapitres. Le **chapitre I** montre quelques généralités sur les verres et en particulier les verres de chalcogénures. On décrite la synthèse des systèmes **Tl-Ge-S**, **Ag-Ge-S**, **Ag-Tl-Ge-S** et $\mathbf{NaX\text{-}Ga_2S_3\text{-}GeS_2}$ ($\mathbf{X=Cl^-, Br^-, I^-}$). Les propriétés macroscopiques telles que la densité, le volume atomique moyen et les températures caractéristiques sont présentés et discutés.

Le chapitre II se focalise sur la conductivité électronique des systèmes **Tl-Ge-S**, **Ag-Ge-S**, **Ag-Tl-Ge-S** et $\mathbf{NaX\text{-}Ga_2S_3\text{-}GeS_2}$ ($\mathbf{X=Cl^-, Br^-, I^-}$). Ces études ont été réalisés par des

mesures en courant continue ou par la spectoscopie d'impédance complexe. Les données obtenues seront discutées afin de comprendre le mécanisme de transport au sein de ces matrices vitreuses.

Ces deux premières parties ont été intégralement menées au LPCA.

Le chapitre III permet de mieux caractériser le transport ionique dans le système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$ grâce aux mesures de diffusions par les traceurs radioactifs ^{108m}Ag **et** ^{204}Tl réalisées à **l'Université de Saint-Pétersbourg en Russie**. Ce système a été choisi pour l'étude d'effet des cations mixtes **argent/thallium**. Les résultats obtenus sont discutés au travers du rapport de **Haven** H_R qui permet notamment de distinguer clairement les conductivités ionique et électronique.

Le chapitre IV concerne les analyses structurales des verres Tl_2S-GeS_2, Ag_2S-GeS_2, Tl_2S-Ag_2S-GeS_2, NaX-Ga_2S_3-GeS_2 **(X=**Cl^-**,** Br^-**,** I^-**)**.Ces études ont été menées par différentes techniques. Dans un premier temps, nous avons utilisé la spectroscopie **Raman** et la modélisation **DFT** pour avoir une idée de la structure locale des verres. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de la diffraction des rayons X à haute énergie et la diffusion de neutrons pour mieux caractériser la structure des verres.

Dans **le chapitre V** on présente l'étude des capteurs avec les membranes à base de verre chalcogénure pour le dosage des ions de Tl^+. Les électrodes avec les différentes compositions de membrane ont été testées afin de définir la sensibilité, la limite de détection, les coefficients de sélectivité en présence d'ions interférents, la reproductibilité, l'influence de **pH**. En plus il était effectué l'échange des traceurs ^{204}Tl entre la solution et les verres basées à GeS_2 et Ge_2S_3 dans **l'Université de Saint-Pétersbourg en Russie.** On a réalisé cette mesure pour comprendre et expliquer les différences significatives dans la sensibilité et la limite de détection présentées par les capteurs dont les membranes ont la composition de verre similaire.

Le chapitre VI présente le début de l'étude des électrodes pour le dosage des ions Na^+ notamment la sensibilité et la limite de détection.

Chapitre I

NOUVEAUX VERRES CHALCOGENURES DANS LES SYSTEMES Ag-Ge-S, Tl-Ge-S, Ag-Tl-Ge-S, $NaX-Ga_2S_3-GeS_2$ ($X=Cl^-, Br^-, I^-$)

I.1 Introduction

I.1.1 Généralité sur les verres

Le verre est la matière la plus utilisée dans la vie quotidienne, la construction, le transport grâce à ses qualités uniques : la transparence, la dureté, la résistance chimique, le faible coût de production etc. De plus il est impossible de fabriquer n des instruments d'optique, des téléviseurs etc. sans le verre **[1]**.

Habituellement le concept **«verre»** est défini comme un état spécial d'un solide, un état vitreux qui est opposé à l'état cristallin. Les verres ont deux propriétés qui le distinguent des cristaux **[2]**:

- l'absence d'arrangement ordonné des atomes dans la structure (**figure I.1**) ;
- la présence de l'intervalle de la température de transition vitreuse T_g (**figure I.2**).

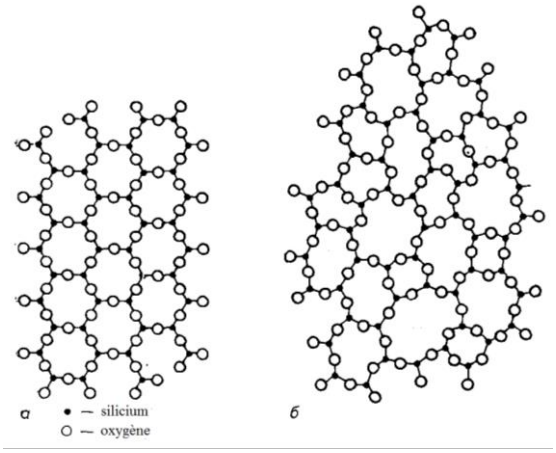


Figure I.1. Exemple de réseau cristallin SiO_2 **(a)** et de réseau vitreux SiO_2 **(b)**

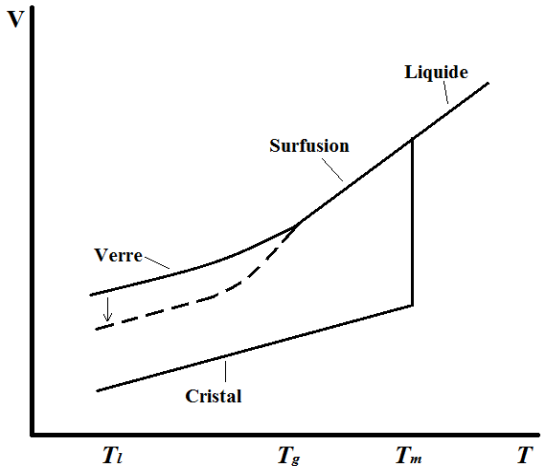


Figure I.2. Une illustration schématique du changement de volume avec la température de l'état liquide à celui cristallin et vitreux.

La figure I.2 présente la dépendance graphique de l'évolution du volume en fonction de la température pour la cristallisation et la vitrification. Le changement de volume du corps avec la température est lié avec le renouvèlement des distances moyennes entre les centres des molécules. Le refroidissement provoque la solidification du liquide. Ce processus peut être réalisé de deux façons : la cristallisation et la vitrification. La transformation du liquide dans le cristal solide se réalise à une température strictement définie. Cependant la température qui est plus basse de celle de la cristallisation provoque l'apparition d'un autre état de la matière : la surfusion. Le refroidissement du liquide augmente son coefficient de viscosité et diminue l'énergie thermique (**E=kT**). Cela empêche le regroupement des molécules qui est nécessaire pour la formation du réseau cristallin. La surfusion se solidifie et par conséquent la substance se passe à l'état vitreux. La température à laquelle la viscosité égale $\mathbf{10^{13}}$ **P** est appelée la température de transition vitreuse (T_g). La vitrification induit le changement des propriétés de

la substance. Ces évolutions se réalisent graduellement dans un certain domaine de température qui s'étend sur **≈10-20°C**. Voilà pourquoi T_g n'est pas un point mais signifie la température moyenne de cette région **[3].**

Ainsi, le verre peut être défini comme un solide amorphe qui n'a un ordre qu'à courte distance et qui est caractérisé par un intervalle T_g.

Sur le plan structural ce qui va différentier un cristal d'un verre va apparaître sur un diagramme de diffraction des rayons X. Le cristal va être caractérisé par des pics de Bragg correspondant à une distribution ordonnée des atomes dans les trois directions de l'espace, autrement dit il possède un ordre à grande distance. Dans le cas d'un verre, l'empreinte de la diffraction des rayons X se présente sous la forme de pics très larges dont la signification première est la perte de l'ordre à longue distance mais l'existence d'un certain ordre à courte distance et distance intermédiaire (**Figure I.3).**

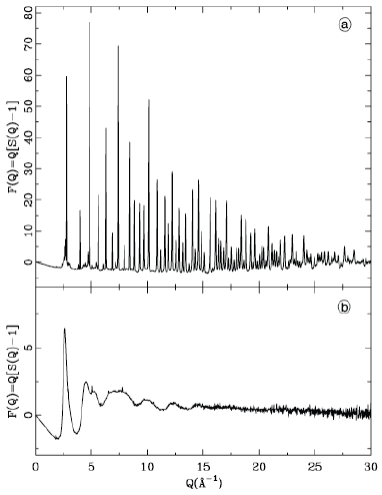


Figure I.3 Exemple de facteur de structure **(a)** avec les pics de Bragg pour le solide cristallisé et **(b)** pour le solide amorphe **[4].**

Souvent, lors du passage du cristal au verre, la structure locale du solide ne change pas significativement. Par exemple, pour le sulfure de germanium **GeS_2** qui possède un point de fusion congruent (**Figure 1.4**), le germanium dans le verre reste toujours entouré par quatre atomes de soufre pour former un groupement tétraédrique **[GeS_4]**: il y a donc un ordre à courte distance entre l'atome de germanium et ses quatre atomes de soufre premiers voisins. Par contre, l'arrangement de ces tétraèdres entre eux est moins ordonné ce qui entraîne une structure différente de celle du **GeS_2** cristallisé où la taille et la forme des anneaux varient avec le nombre des groupements tétraédriques qui la forment.

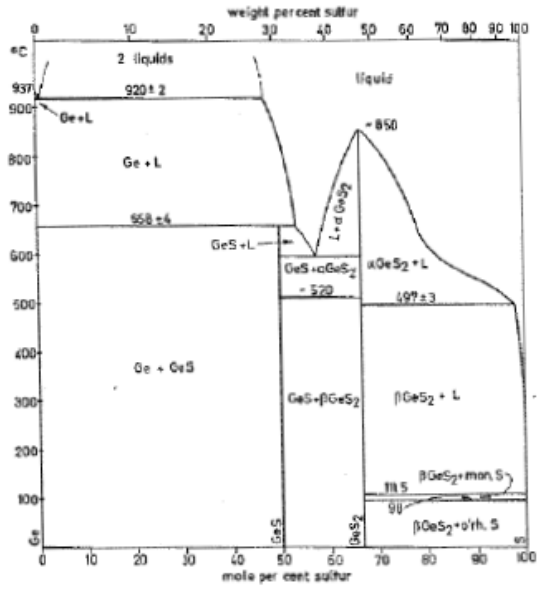


Figure I.4 Diagramme de phase solide-liquide pour le système germanium-souffre **[5].**

Puisque la diminution du volume du liquide est moins importante pendant la vitrification par rapport à un processus de cristallisation normal (**Figure 1.2**) l'état vitreux est caractérisé par la présence de vides dans la structure. Autrement dit, la compacité des verres est plus faible par rapport aux solides cristallisés. Il est possible d'estimer le volume de ces cavités en utilisant les méthodes de modélisation comme **Reverse Monte Carlo (RMC)** et la théorie de la fonctionnelle de la densité – dynamique moléculaire **(DFT-MD**). Par exemple, il a été montré que les cavités occupent **53-55%** du volume total dans les verres stochiométriques **GeS_2** et seulement **36-41%** pour la composition **$Ge_{43}S_{57}$ [6].** Cette différence dans la compacité peut être expliquée par la structure compliquée des verres riches en germanium. En effet, la fusion de **GeS** est incongruente (**Figure 1.4**) et peut être décrite approximativement par la réaction suivante :

$2GeS \rightleftarrows GeS_2 + Ge$

Le trempe de la fonte pour obtenir le verre donne premièrement des tétraèdres mixtes du type **$Ge(S_{4-m}Ge_m)$** et puis (au-dessous de **658°C**) des unités trigonales mixtes du type **$Ge(S_{3-m}Ge_m)$ [6].**

Les verres sont constitués d'un mélange pouvant contenir jusqu'à quatre composants de base **[7], [8]** :

1. **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(a)**). Les

unités structurales élémentaires sont constituées d'atomes liés entre eux par des liaisons covalentes.

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.3**). Ce sont ces cations qui sont par exemple à l'origine de la conduction ionique.

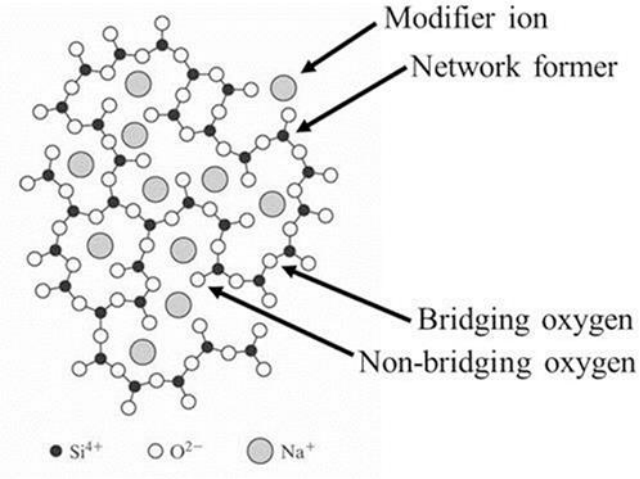


Figure I.5. Réseau vitreux (SiO_2) modifié par Na_2O

3. 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.

4. **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.

Les trois grandes familles de verres généralement distinguées sont les verres d'oxydes, d'halogénures et de chalcogénures auxquels peuvent être ajoutés les verres métalliques ainsi que les verres organiques.

I.1.2 Définition des verres chalcogénures

Les verres chalcogénures sont basés sur l'association des éléments tels que le soufre, le sélénium, le tellure (éléments du **groupe VIA** du tableau périodique) avec un ou plusieurs

autres éléments parmi lesquels on peut trouver l'arsenic, l'antimoine, le bismuth (éléments du **groupe VA**), le germanium, le silicium (éléments du **groupe IVA**), ou bien encore le gallium (**groupe IIIA**) mais aussi des halogénures tels que le chlore, le brome ou l'iode (**la figure I.6**). Les chalcogènes eux-mêmes sont de bons formateurs de réseau vitreux ce qui donne la possibilité d'obtenir des verres avec des compositions aussi bien stœchiométriques que non-stœchiométriques en chalcogène, contrairement aux verres d'oxydes **[9]** . Cette capacité considérable de formation de verre avec beaucoup d'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. L'ajout des éléments lourds tels que le plomb ou le mercure, par exemple, permettra de repousser la limite de transmission IR vers de plus grandes longueurs d'onde. La présence d'éléments de haute mobilité comme l'argent, le lithium ou le cuivre aura un impact important sur les propriétés électriques.

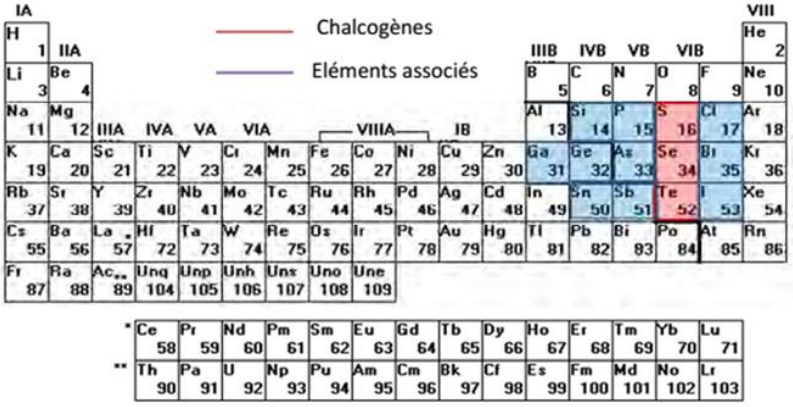


Figure I.6. Tableau périodique présentant les chalcogènes (en rouge) et les principaux éléments (en bleu) qui peuvent leurs être associés dans les compositions des verres de chalcogénures.

I.1.3 Intérêts des verres chalcogénures

Les verres de chalcogénures sont à la base de nombreux travaux grâce à leurs applications variées en science et en technologie. 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 élevés
- 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 **[10]**, les biocapteurs infrarouges **[11]**, le stockage de données **[12]** ou les systèmes holographiques **[13].**

L'utilisation des verres de chalcogénures dans le domaine de l'optique infrarouge (**figure I.7**) est facilitée par leurs propriétés viscoplastiques qui permettent une mise en forme aisée que ce soit pour la réalisation de lentilles pour caméras infrarouges **[14], [15]** de guides d'onde planaires pour l'optique intégrée **[16], [17]** ou de fibres optiques pour l'infrarouge **[18], [19], [20].**

Figure I.7. L'optique infrarouge.

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 **[21].** 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 **[22].**

L'optique passive quant 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 [23], [24], [25], [26].** Des biocapteurs sont aussi développés pour, par exemple, détecter des cellules cancéreuses de poumon **[10], [19], [27], [28].**

Figure I.8. L'application pour le stockage optique des données (**DVD**).

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**) **[12].** 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 **[29], [30], [31], [32] (figure I.8).**

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 **[33], [34]**. Récemment, les propriétés thermoélectriques des verres de chalcogénures ont été mises en évidence et suscitent un réel intérêt **[35], [36], [37].** 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 **[38], [39], [40].** 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) **[41], [42], [43], [44] (figure I.9).** 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 **[45], [46].**

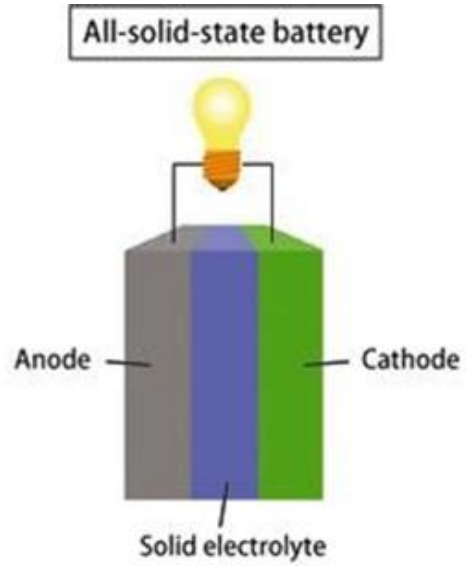


Figure I.9. L'électrolyte solide (**Li_2S-P_2S_5**).

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) **[47], [48], [49] (figure I.10).** 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 **[47], [50], [51].** Ce type de capteurs a par exemple été réalisé par Kassem pour doser le cadmium en solution **[52].**

Figure I.10. L'exemple de capteur chimique avec la membrane à la base de verre chalcogénure.

I.2 Synthèse des verres

Lors de ce travail, on a effectué l'étude des propriétés de systèmes vitreux suivantes :

- **Tl-Ge-S**
- **Ag-Ge-S**
- **Tl-Ag-Ge-S**
- **$(NaX)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$** ($X=Cl^-$, Br^-, I^-)

La préparation des échantillons de verre du système commence par la pesée et l'ajout des quantités appropriées des composants dans un tube propre en silice (le diamètre intérieur - **8 mm**, l'épaisseur - **1 mm**). Les verres du système **$(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$** avec faible teneur en chlorure de sodium ont été préparés par la dilution des verres concentrés de **NaCl** en ajoutant les composants de la matrice hôte.

La synthèse de verres chalcogénures doit être réalisée en atmosphère exempte d'oxygène, d'eau et toutes autres impuretés pour d'une part ne pas entraver la vitrification des échantillons, et d'autre part, ne pas altérer leurs bonnes propriétés. Par conséquent, un soin particulier doit être apporté lors de la synthèse des verres chalcogénures qui sera opérée sous vide, dans des tubes de silice avec des produits de départ de haute pureté.

Le montage expérimental utilisé pour la synthèse est représenté à **la figure I.11.** Il est composé de différentes parties :

- Une pompe à vide qui permet d'atteindre un vide de **10^{-5}-10^{-6} mbar**.

- Un piège à impuretés refroidi à l'azote liquide afin de protéger la pompe à vide contre les vapeurs issues des différents éléments et d'éviter la contamination de l'atmosphère ambiante.
- Un tube de silice avec la quantité appropriée des composés du verre (**tableau I.1**).

Tableau I.1. Les composants des systèmes

Un système vitreux	Les composants du système
Tl-Ag-Ge-S Tl-Ge-S Ag-Ge-S	Germanium (Aldrich, 99.999%)
	Soufre (Aldrich, 99.999%)
	Thallium (Fluka, 99.99%)
	Argent (Neyco, 99.999%)
$(NaX)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ $(X=Cl^-, Br^-, I^-)$	Germanium (Neyco, 99.999%)
	Soufre (Acros Organics, 99.999%)
	Gallium (Neyco, 99.999%)
	Chlorure de sodium (Acros Organics, 99.85%)
	Bromure de sodium (Sigma, 99.5%)
	Iodure de sodium (Sigma-Alorich, 99.5%)

Après la mise sous vide, on réalise le scellage de l'ampoule de silice en utilisant un chalumeau.

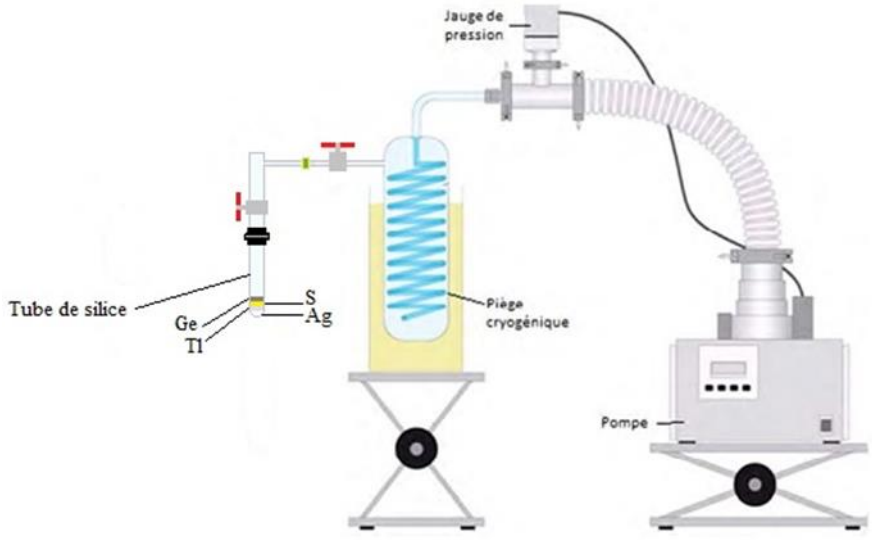


Figure I.11. Montage expérimental utilisé pour la synthèse du verre **Tl-Ag-Ge-S**

Un traitement thermique analogue a été reproduit pour toutes les synthèses de verres. Le tube en silice contenant les différents éléments est placé dans un four et est chauffé lentement pour éviter la formation rapide de vapeurs et l'explosion du tube. Pour tous systèmes vitreux, le chauffage des ampoules avec les composants a été réalisé jusqu'à la température d'homogénéisation **≈900-970°C** à cause du germanium et/ou de l'argent dont les températures de fusion sont les plus hautes (**tableau I.2**).

Tableau I.2. La température de fusion des composants de systèmes **[53]**

Un élément	La température de fusion, °C
Ge	936
Ga	298
S	112.8
Tl	303
Ag	960.8
NaCl	801
NaBr	755
NaI	660

La trempe est l'étape la plus importante et la plus délicate de la synthèse. C'est au cours de cette étape que l'on fige le matériau à l'état vitreux. La trempe peut s'effectuer à l'eau, pour les verres les moins stables, ou à l'air, pour les plus stables. La trempe provoque des tensions mécaniques à l'intérieur des verres.

Un recuit autour de la température de transition vitreuse ($\boldsymbol{T_g}$ **– 20÷30°C**) va permettre de diminuer ces contraintes. Les échantillons trempés ont été recuits pendant **24 h**. Enfin, les barreaux de verres obtenus ont été sortis délicatement de leur ampoule de silice.

I.3 Les propriétés macroscopiques.

Les propriétés macroscopiques étudiées sont la densité, le volume atomique moyen et les propriétés thermiques. L'étude de ces caractéristiques 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 connaitre avant leur éventuelle utilisation dans d'autres dispositifs.

I.3.1 Densité et volume atomique moyen.

La densité est un paramètre important car elle est liée à d'autres propriétés physiques du matériau. La densité de l'échantillon, ***d***, a été 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. Plus les masses atomiques des éléments ajoutés à la composition sont élevées, plus la densité est importante.

Le volume atomique moyen ***Va*** 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 :

$$V_{at.moy.} = \frac{\sum_i C_i M_i}{\rho_{verre}} \qquad \textbf{(I.1)}$$

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 **cm^3.mol^{-1}**.

I.3.2 Analyse enthalpique différentielle – DSC

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. En pratique, trois températures caractéristiques peuvent être déterminées à l'aide de cette technique : la température de transition vitreuse (T_g), la température de cristallisation (T_c) et la température de fusion (T_f) (**figure I.12).**

La température de transition vitreuse T_g a été identifiée comme étant la température correspondant à l'intersection des deux portions linéaires **[54]** jouxtant le coude de la transition d'un thermogramme **DSC**. La cristallisation est caractérisée en analyse thermique par un pic exothermique (T_c). Le pic endothermique à la courbe de **DSC** identifie le point de la fusion (T_f) (**figure I.12).**

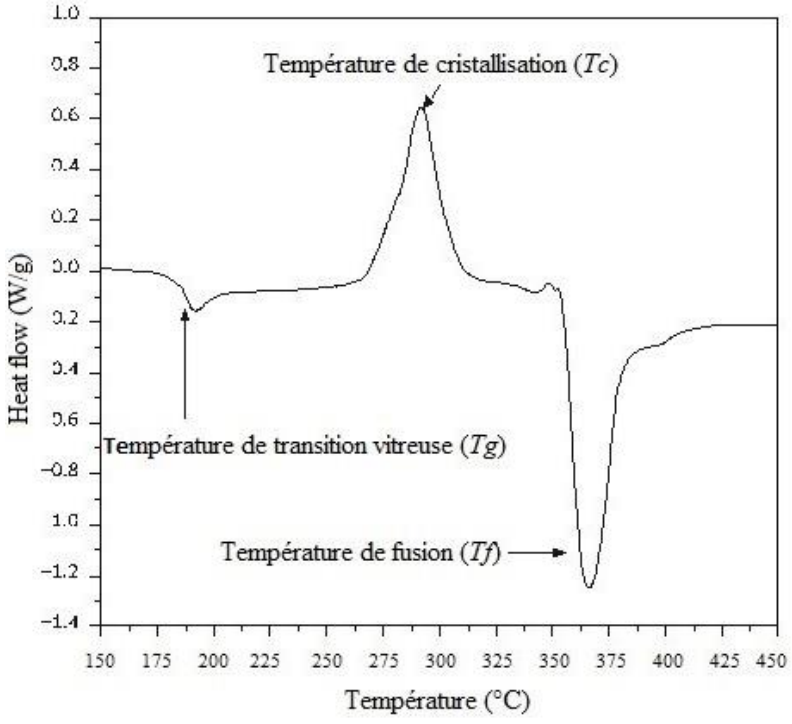


Figure I.12. Exemple de courbe de **DSC** pour un verre de chalcogénure multicomposant présentant les températures caractéristiques.

Le paramètre qui caractérise la tendance à la formation des verres a été proposé par **Hruby [55]** et est donné par la relation :

$$K_H = \frac{T_c - T_g}{T_f - T_c} \qquad \textbf{(I.2)}$$

La différence $T_c - T_g$ nous informe sur la stabilité des verres face à la cristallisation. Plus l'écart entre T_g et T_c est grand, plus le verre est stable et plus la mise en forme du matériau par chauffage au-dessus de sa température de transition vitreuse est réalisable. Les mises en forme peuvent par exemple consister dans le moulage de lentilles ou encore l'élaboration de fibres optiques.

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 vitesse de **10°C/min** de **25** à **400-500°C** sous un flux d'azote.

I.4 Etude de verres chalcogénures dans les systèmes Tl-Ge-S et Ag-Ge-S

I.4.1 Domaines vitreux connus du système Tl-Ge-S

Le domaine vitreux du système **Tl-Ge-S** est présenté à la **figure I.13**. L'étude de ce domaine a été commencée avant ce travail, en particulier on a réalisé l'analyse des deux systèmes ternaires $(Tl_2S)_x(GeS)_{60}(GeS_2)_{40-x}$ et $(Tl_2S)_x(GeS)_{50-x/2}(GeS_2)_{50-x/2}$ **[56], [57], [58]**.

Pendant ce travail on a effectué l'étude des propriétés de nouveaux systèmes $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$ et $(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$ pour préciser le domaine vitreux et par conséquences celui-ci a été élargi (**figure I.13**).

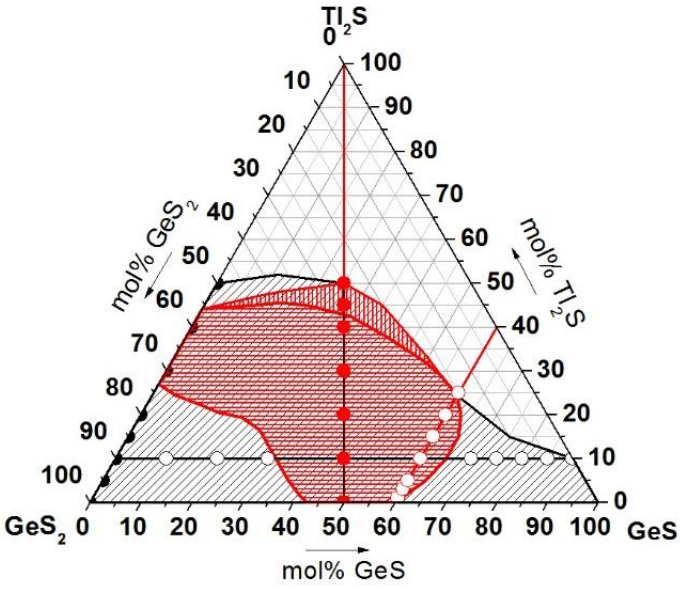


Figure I.13. Domaine vitreux des systèmes **Tl-Ge-S** étudiés lors de ce travail (●, ○) et lors d'études réalisées précédemment au laboratoire (●, ○) **[56], [58], [57]**

I.4.2 Systèmes binaires $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$ et $(Ag_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$

Dans ce paragraphe on présente et compare les propriétés macroscopiques pour deux systèmes vitreux à la base de matrice **GeS_2** : **$(Tl_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$ et $(Ag_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$.** Il nous a semblé important d'étudier le système **$(Tl_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$** pour analyser les effets de l'addition du **Tl_2S** sur **GeS_2**. Le système binaire **$(Ag_2S)_x$ $(GeS_2)_{100-x}$** a été déjà largement étudié **[59], [60].** La séparation des phases a été observée pour un pourcentage molaire en **Ag_2S < 30 mol. %**. Les verres homogènes ont été obtenus dans le domaine de composition compris entre **30** et **55** pourcentages molaires d'**Ag_2S**. Cependant nous avons décidé d'étudier à nouveau ce système afin dans un premier temps de pouvoir comparer nos résultats à ceux de la littérature, mais surtout pour dans un second temps analyser la structure des verres contenant un seul cation (**Ag^+** ou **Tl^+**) et les verres à cations mixtes **Ag/Tl**, en se plaçant dans des conditions de synthèse équivalentes. Des échantillons vitreux ont été synthétisés et caractérisés dans le domaine de composition compris entre **30** et **50 %** molaire d'**Ag_2S**.

I.4.2.1 Binaires $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$

Le domaine vitreux du système **$(Tl_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$,$0 \leq x \leq 50$ mol.%**, est illustré par **la figure I.14.** Tout d'abord, des échantillons ont été synthétisés pour des pourcentages molaires de **Tl_2S** (x) entre **0** et **50** et les différentes caractérisations physico-chimiques ont alors été effectuées.

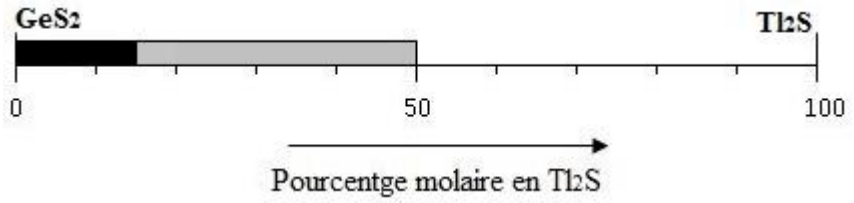


Figure I.14. Domaine vitreux du système binaire **$(Tl_2S)_x$-$(GeS_2)_{100-x}$** : (■) avec les impuretés de cristaux et (■) sans les impuretés de cristaux.

Les échantillons ont été mesurés en utilisant la diffraction des rayons X à haute énergie (réalisée sur un échantillon de **0.1 g** en masse) et la diffusion de neutrons pulsés (sur un échantillon de **3.0 g** en masse). La **figure I.15** montre les facteurs de structure **$S_x(Q)$** des échantillons **$(Tl_2S)_{10}(GeS_2)_{90}$** et **$(Tl_2S)_{15}(GeS_2)_{85}$** et facteurs de structure **$S_x(Q)$** et **$S_N(Q)$** de l'échantillon **$(Tl_2S)_{50}(GeS_2)_{50}$**. Les résultats présentés confirment que les échantillons de verres **x=10 et x=15 mol.%** sont amorphes pour la majeure partie cependant ils présentent des pics de Bragg correspondant à des cristallites **β-GeS_2**. Donc, il est très compliqué d'obtenir les solides complétement vitreux ayant une teneur en **Tl_2S** inférieure à **15 mol.%**. Les échantillons avec **x** compris entre **20** et **40 mol.% Tl_2S** ne présentent aucun pic de diffraction. Seul un halo de diffusion caractéristique des matériaux vitreux et amorphes est observé. Des pics de Bragg apparaissent ensuite sur le facteur de structure de la diffusion de neutrons

$S_N(Q)$ pour **x = 50 mol.%**. La phase cristalline observée a été identifiée comme étant **Tl_2S**. Néanmoins, la phase vitreuse pour cette composition reste prédominante et les données de la diffraction des rayons X à haute énergie réalisées sur un petit échantillon ne présente aucun pic de Bragg. Par conséquent, nous estimons que la limite supérieure de la formation de verre dans le système binaire **$(Tl_2S)_x$-$(GeS_2)_{100-x}$** est **x ≈ 50 mol.%.**

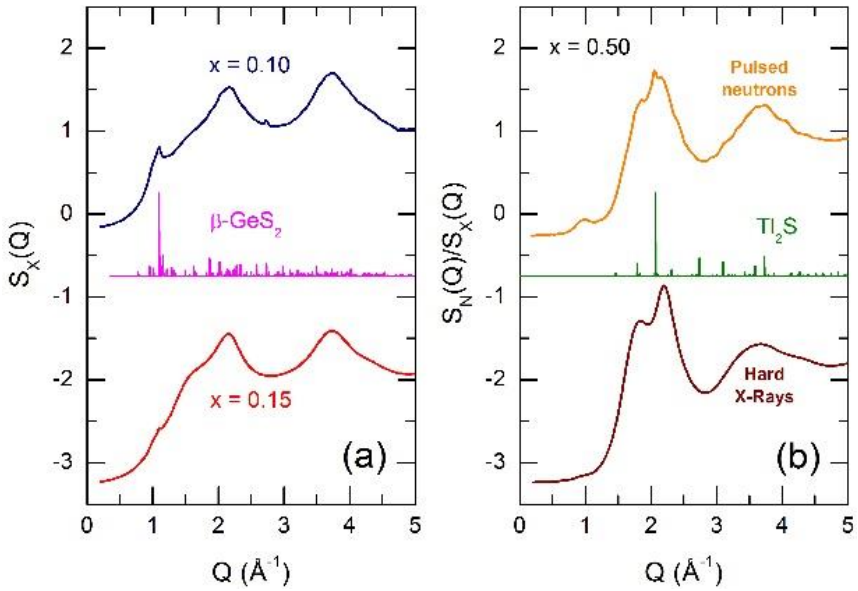


Figure I.15. Les facteurs de structure **$S_X(Q)$** et **$S_N(Q)$** des échantillons **$(Tl_2S)_{10}(GeS_2)_{90}$** , **$(Tl_2S)_{15}(GeS_2)_{85}$** et **$(Tl_2S)_{50}(GeS_2)_{50}$**.

Tableau I.3. Densité, volume atomique et températures caractéristiques des verres du système binaire **$(Tl_2S)_x$-$(GeS_2)_{100-x}$**

Concentration ***x*** **mol.%**	***d*** **(g cm^{-3})**	***V_a*** **(cm^3 mol^{-1})**	***T_g*** **(°C)**	***T_c*** **(°C)**	**ΔT (°C)**
0	2.72(6)	16.74(34)	473(2)	-	-
5	3.16(4)	16.03(21)	308(2)	372(2)	64
10	3.49(2)	15.95(10)	320(2)	379(2)	59
15	3.80(2)	16.01(8)	281(2)	381(2)	100
20	4.11(6)	16.02(23)	270(4)	387(2)	117
30	4.70(1)	16.15(4)	248(2)	364(2)	116
40	5.29(1)	16.28(2)	210(2)	300(3);384(2)	90
50	5.90(7)	16.31(18)	171(2)	242(2);370(2)	71

Le tableau I.3 répertorie les valeurs de densité ***d***, le volume atomique moyen ***V_a***, les températures de transition vitreuse ***T_g***, de cristallisation ***T_c*** et la différence **ΔT.** On constate une augmentation de la densité lorsque le pourcentage molaire en **Tl_2S** augmente. Plus précisément, on peut voir sur la **figure I.16(a)** que cette augmentation est directement proportionnelle au pourcentage de **Tl_2S**. Cette remarque est tout à fait raisonnable puisque la densité de **Tl_2S** (***d_{Tl2S}***=8.46 g/cm^3) est supérieure à celle de **GeS_2** (***d_{GeS2}***= 3.03 g.cm^{-3}). Les valeurs du volume atomique varient entre **15.95 cm^3 mol^{-1}** et **16.74 cm^3 mol^{-1}** (**figure I.16(b)**).

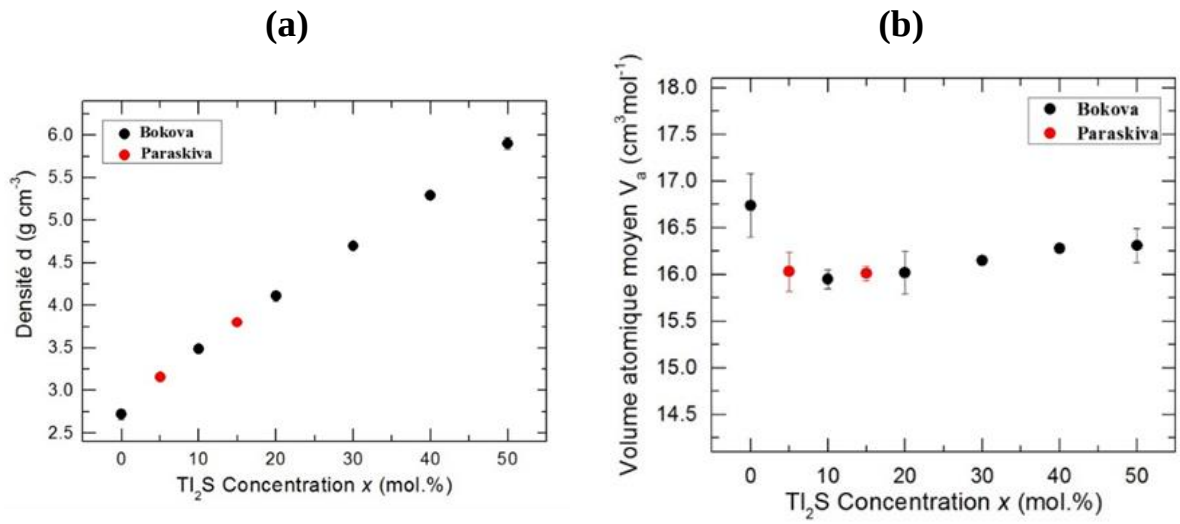


Figure I.16. Evolution de la densité ***d*** **(a)** et du volume atomique moyen V_a **(b)** des échantillons $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$ en fonction du pourcentage molaire de Tl_2S. (•) Données obtenues lors de ce travail et (•) données obtenues lors d'études réalisées précédemment au laboratoire.

Les analyses **DSC** des verres binaires montrent premièrement une diminution de T_g de **473** à **171 °C** en fonction de **x** (**figure I.17**). Deuxièmement, ceci s'accompagne d'une augmentation légère de T_c lorsque **0≤x≤20 mol.%** et d'une forte diminution lorsque **x>20mol.%** (**figure I.18(a)**). Le paramètre empirique ΔT qui informe sur la stabilité des verres témoigne que la meilleure région de formation de verre est entre **20** et **35 mol.%** Tl_2S (**figure I.18(b)**).

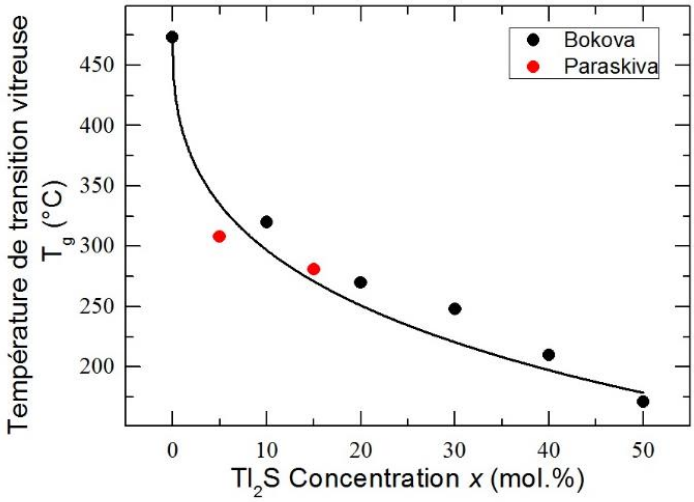


Figure I.17. Evolution de la température de transition vitreuse T_g dans le système $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$ en fonction du pourcentage molaire de Tl_2S. (•) Données obtenues lors de ce travail et (•) données obtenues lors d'études réalisées précédemment au laboratoire.

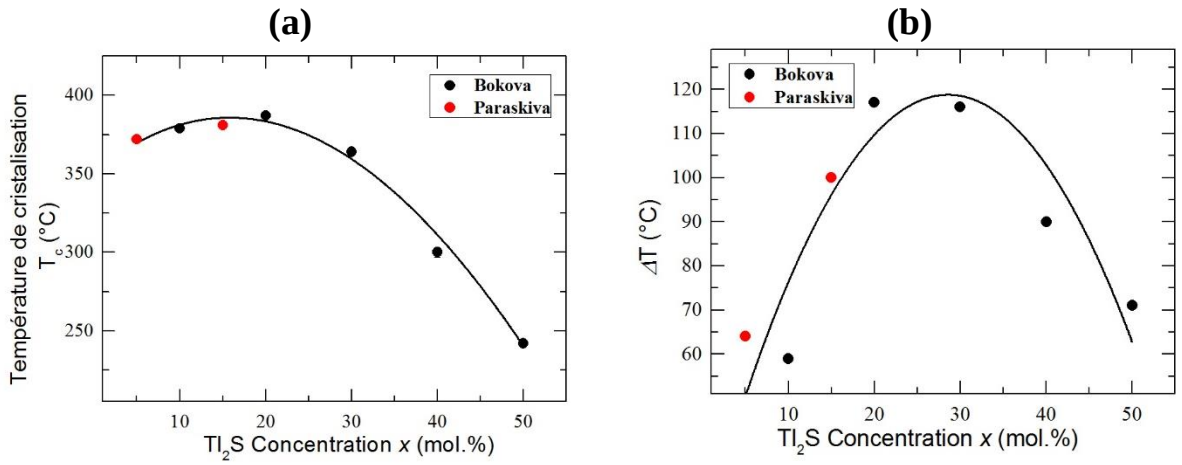


Figure I.18. Evolution de la température de cristallisation T_c **(a)** et du paramètre empirique, $\Delta T = Tc - Tg$ **(b)** dans le système $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$ en fonction du pourcentage molaire de Tl_2S. (•) Données obtenues lors de ce travail et (•) données obtenues lors d'études réalisées précédemment au laboratoire.

I.4.2.2 Binaires $(Ag_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$

Le domaine vitreux du système $(Ag_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$ s'étend entre **0≤x≤55 mol.%,** comme il est indiqué à **la figure I.19**. **Le tableau I.4** présente la densité obtenue lors de ce travail et précédemment dans les autres laboratoires pour le système binaire $(Ag_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$.

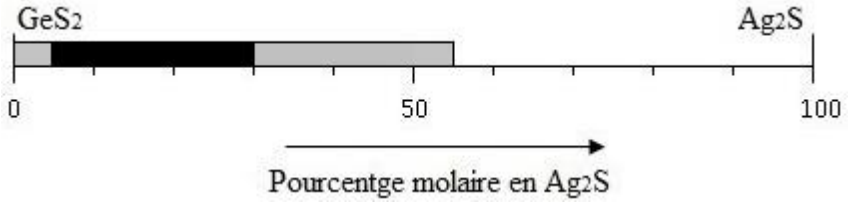


Figure I.19. Domaine vitreux du système binaire $(Ag_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$: (■) avec la séparation des phases et (■) sans la séparation des phases.

Tableau I.4. Densité et volume atomique des verres du système binaire $(Ag_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$ obtenus lors de ce travail et précédemment dans les autres laboratoires.

Concentration x **mol.%**	d [59] (g cm^{-3})	Va (cm^3 mol^{-1})	d (g cm^{-3})	Va (cm^3 mol^{-1})
0	-	-	2.72(6)	16.74
30	4.55	12.46	4.02(2)	14.11
35	-	-	4.28(1)	13.25
40	4.7	12.85	4.49(1)	13.45
45	-	-	4.66(1)	13.36
50	4.94	12.97	4.87(1)	13.16
55	4.99	13.21	-	-

E.Robinel et al. [59] a obtenu les résultats pour la densité de quatre échantillons des verres du système $(Ag_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$ dans le domaine de composition compris entre **30** et **55 %** molaire d'**Ag_2S** tandis que nous avons analysé six échantillons de ce système (**tableau I.4**). La densité mesurée par **M.Bokova** a presque la même tendance du changement que celle

donnée dans la littérature par **E.Robinel**. Ce paramètre augmente de façon monotone avec l'augmentation de la teneur en **Ag_2S** (**figure I.20(a)**). C'est évident puisque la densité de **Ag_2S** (d_{Ag2S}= 7.32 g.cm^{-3}) est supérieure à celle de **GeS_2** (d_{GeS2}= 3.03 g.cm^{-3}).

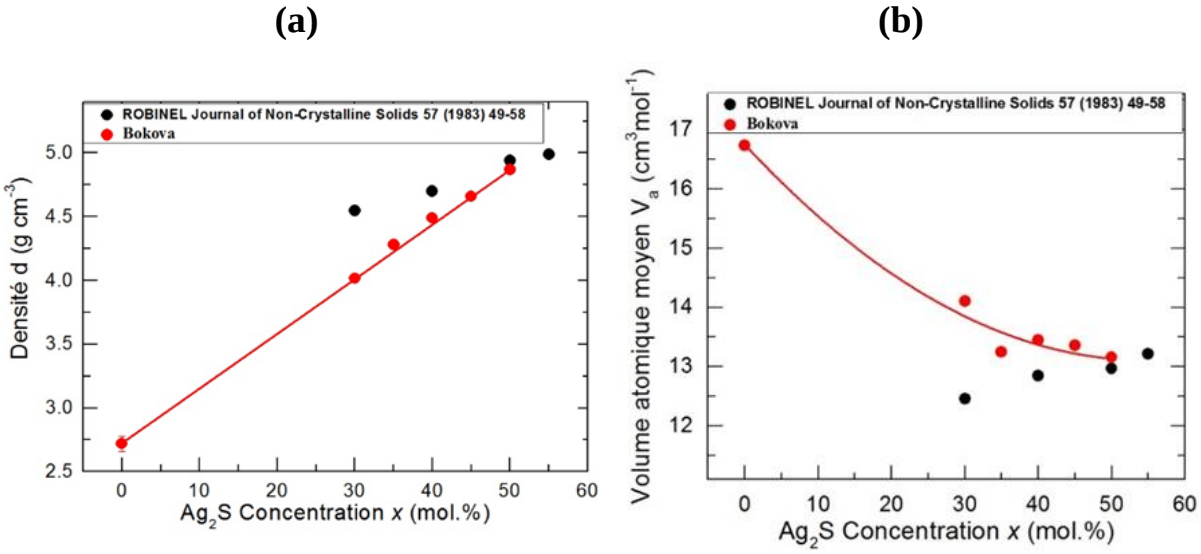


Figure I.20. Evolution de la densité ***d*** **(a)** et du volume atomique moyen ***Va*** **(b)** des échantillons **$(Ag_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$** en fonction du pourcentage molaire de **Ag_2S**. (•) Les résultats obtenus par **E.Robinel** etc. **[59]**

En utilisant les données de la littérature **[59]** et nos résultats nous avons effectué le calcul du volume atomique dont les résultats sont présentés dans **le tableau I.4** et à **la figure I.20(b).** Le changement de cette valeur est notable : entre **16.74** et **13.16 cm^3 mol^{-1}**.

La température de transition vitreuse ***T_g*** de ce système binaire a été étudiée par **E.Robinel [59]**, **F.Salam [60]** et les résultats sont montrés dans **le tableau I.5.**

Tableau I.5. Températures de transition vitreuse ***T_g*** des verres du système binaire **$(Ag_2S)_x$-$(GeS_2)_{100-x}$** obtenus précédemment dans les autres laboratoires et lors de ce travail.

Concentration ***x*** **mol.%**	***T_g*** **[59]** **(°C)**	***T_g*** [60] **(°C)**	***T_g*** **(°C)**
0	-	-	473(2)
10	-	324	-
20	-	321	-
30	316	317	-
40	312	-	-
50	301	305	-
55	294	-	-

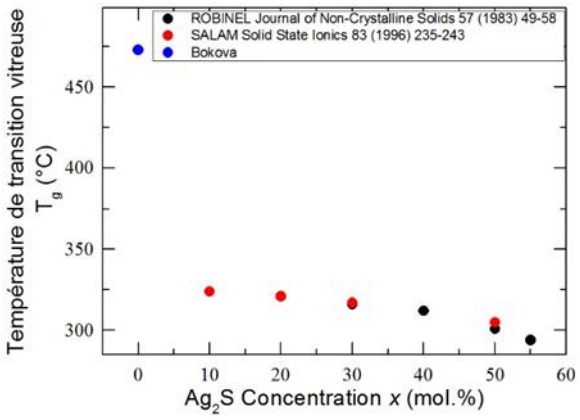


Figure I.21. Evolution de la température de transition vitreuse T_g dans le système $(Ag_2S)_x (GeS_2)_{100-x}$ en fonction du pourcentage molaire de **Ag_2S**. Données obtenus par (•) **E.Robinel** etc. **[59],** (•) **F.Salam** etc. **[60]** et (•)**M.Bokova**.

Selon les données **DSC** des références **[59], [60]** T_g diminue du façon monotone en fonction du pourcentage molaire **Ag_2S** de **324°C** (**x=10 mol.%**) à **294°C** (**x=55mol.%**). Cependant il est important de remarquer la diminution significative de T_g entre **x=0 mol.% et x=10 mol.%**.

I.4.2.3 Discussion pour les systèmes binaires Ag-Ge-S et Tl-Ge-S.

Les mesures de la densité pour les systèmes binaires $(Ag_2S)_x (GeS_2)_{100-x}$ et $(Tl_2S)_x (GeS_2)_{100-x}$ sont présentées dans deux paragraphes précédents (**figure I.16(a) et I.20(a)**). On peut voir que la densité augmente de façon monotone plus significativement pour le système avec le cation **Tl**. Presque les mêmes tendances de changement de ce paramètre sont présentées sur la **figure I.22(a)** pour les systèmes $(Tl_2S)_x(GeS)_{60}(GeS_2)_{40-x}$ **[56]** et $(Ag_2S)_x(GeS)_{60}(GeS_2)_{40-x}$ **[61].** C'est évident puisque la densité de **Tl_2S** (d_{Tl2S}=8.46 g/cm^3) est supérieure à celle de **Ag_2S** (d_{Ag2S}= 7.32 g.cm^{-3}).

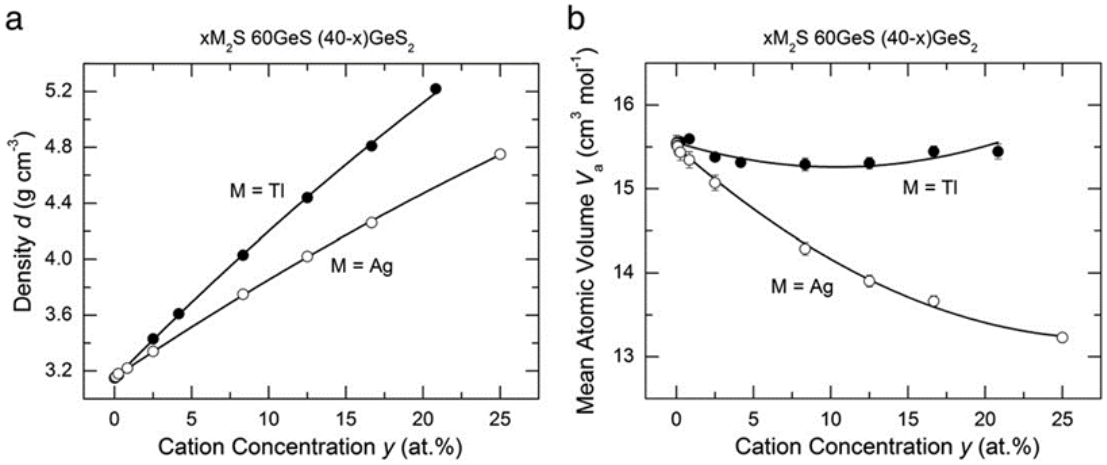


Figure I.22. Evolution de la densité ***d*** **(a)** et du volume atomique moyen ***Va*** **(b)** des échantillons $(Tl_2S)_x(GeS)_{60}(GeS_2)_{40-x}$ **[56]** et $(Ag_2S)_x(GeS)_{60}(GeS_2)_{40-x}$ **[61]** en fonction du contenu en cation.

La **figure I.22(b)** montre les évolutions du volume atomique moyen V_a pour deux systèmes avec la matrice $(GeS)_{60}(GeS_2)_{40-x}$. Les changements de ce paramètre sont presque

identiques à ceux pour nos deux systèmes binaires (**figure I.16(b) et I.20(b)**). Il faut remarquer la diminution significative de V_a pour les systèmes avec le petit cation **Ag** tandis que le changement de ce paramètre reste presque invariant pour les systèmes avec le cation lourd **Tl**.

Il est important de noter la différence la plus remarquable entre la valeur de V_a du matrice GeS_2 et celles des systèmes avec **Ag** et **Tl** quand **x ≥ 5 mol.%**. Dans le deuxième cas un assez grand nombre des cations de thallium ou d'argent pénètrent et occupent les cavités de GeS_2 comme on peut voir à **la figure I.23**. Cette intrusion provoque la transformation des liaisons chimiques dans la matrice c'est-à-dire l'apparition des liaisons non-pontantes entre S^- et Tl^+ ou Ag^+ et la diminution du volume de cavités. En effet, les ions de thallium ou d'argent et de sulfure essaient d'être plus proches les uns des autres à cause de ces liaisons. Ce rapprochement «cation-anion» induit la diminution de distance entre eux et par conséquent la diminution du volume atomique moyen V_a. La taille de cation **Ag** est plus petite que celle de **Tl** et cela explique pourquoi la réduction de V_a est plus significative pour les systèmes avec Ag_2S.

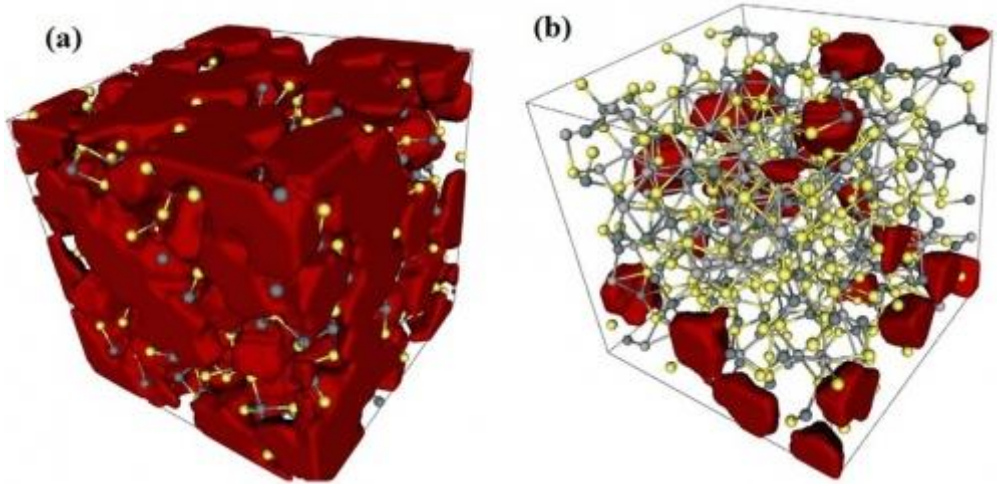


Figure I.23. Structure optimisée de **500** atomes du solide amorphe avec les cavités (rouge) **(a) Ge / S** et **(b) Ag / Ge / S**. Ag: gris, Ge: vert, S: jaune **[62]**.

Nous avons presque la même tendance pour le changement de la température de transition vitreuse T_g pour nos deux systèmes vitreux et les systèmes $(Tl_2S)_x(GeS)_{60}(GeS_2)_{40-x}$ **[56]** et $(Ag_2S)_x(GeS)_{60}(GeS_2)_{40-x}$ **[61]** (**figures I.17, I.21 et I.24**) :

1. La diminution quasi-linéaire de T_g pour les systèmes avec Tl_2S.
2. La diminution notable de Tg de **x=0 mol.%** à **x≈10 mol.%** et presque constante quand **x>10 mol.%** pour les systèmes avec Ag_2S.

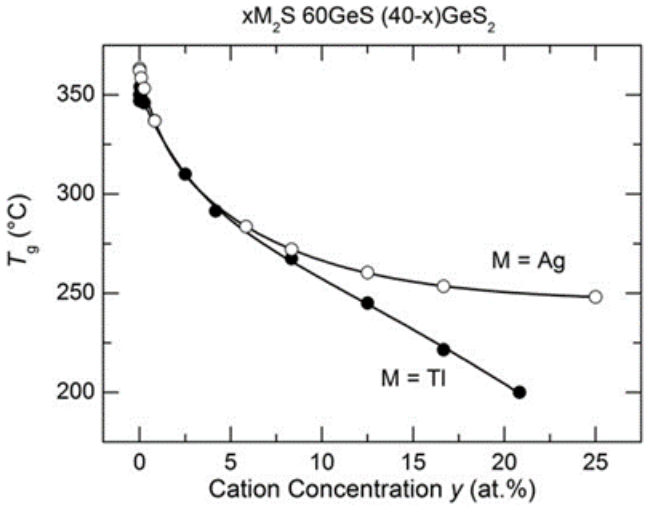


Figure I.24. Evolution de la température de transition vitreuse T_g dans les systèmes $(Tl_2S)_x(GeS)_{60}(GeS_2)_{40-x}$ **[56]** et $(Ag_2S)_x(GeS)_{60}(GeS_2)_{40-x}$ **[63]** en fonction du contenu en cation.

Les résultats obtenus sont liés à l'augmentation de la proportion en modificateur **Tl** ou **Ag** qui réduit le nombre des liaisons pontantes de **S** et par conséquent la création des fragments dans la structure de réseau. Ce changement provoque la diminution de la rigidité du verre. L'écart significatif entre les valeurs de T_g pour les verres riches en thallium et argent peut être expliqué par les différences dans la structure de ces verres et par conséquent par les différents niveaux de la fragmentation de la matrice **Ge-S**. Les détails de la structure des verres vont être discutés dans le **Chapitre IV**.

I.4.3 Système ternaire $(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$

Le but d'étudier la ligne de composition $(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$ était de vérifier le domaine vitreux du système ternaire Tl_2S-GeS-GeS_2. De plus il nous était intéressant d'étudier l'influence du rapport de **Ge/S** dans la matrice hôte avec la concentration constante de thallium sur les propriétés des verres. Les échantillons ont été synthétisés et caractérisés pour des pourcentages molaires de **GeS** compris entre **10≤x≤30** et **70≤x≤90 mol.%.**

I.4.3.1 Densité et volume atomique moyen.

Le tableau I.6 répertorie les valeurs de densité d du système $(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$. En fixant la teneur en Tl_2S (**10 mol.%**), on constate une augmentation monotone de la densité lorsque le pourcentage molaire en **GeS** augmente. Plus précisément, on peut voir à **la figure I.25(a)** que cette augmentation est directement proportionnelle au pourcentage de **GeS**. Cette remarque est tout à fait raisonnable puisque la densité de **GeS** (d_{GeS} = 4.01 g.cm^{-3}) est supérieure à celle de GeS_2 (d_{GeS2}= 3.03 g.cm^{-3}).

Les valeurs de la densité ont été utilisées pour calculer le volume atomique moyen ***Va.*** Les résultats sont présentés dans le **tableau I.6** et sur la **figure I.25(b)**. Il est possible voir la diminution de ce paramètre : de **15.99** à **15.01 cm^3 mol^{-1}**.

Tableau I.6. La densité ***d*** et le volume atomique moyen ***Va*** obtenus lors de ce travail pour le système ternaire **$(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$**

Concentration ***x*** **mol.%**	***d*** (g cm^{-3})	***Va*** (cm^3 mol^{-1})
10	3.53(1)	15.99(6)
20	3.64(1)	15.78(8)
30	3.71(1)	15.72(6)
70	4.15(1)	15.16(4)
75	4.19(3)	15.17(17)
80	4.28(1)	15.01(7)
85	4.30(16)	15.04(7)
90	4.35(6)	15.14(31)

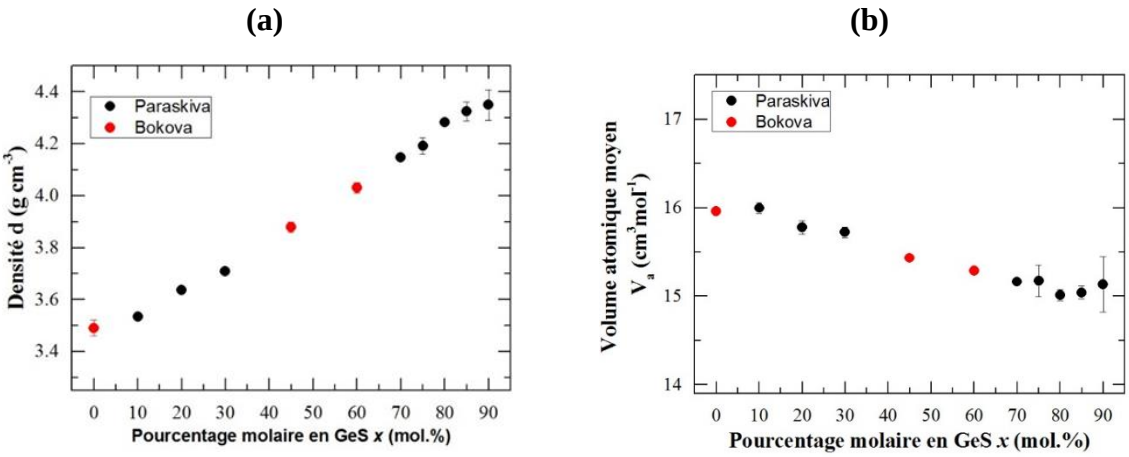


Figure I.25. Evolution de la densité (**a**) et du volume atomique moyen (**b**) des échantillons du système ternaire **$(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$** en fonction du pourcentage molaire de GeS. (•) Données obtenues lors de ce travail et (•) données obtenues lors d'études réalisées précédemment au laboratoire.

I.4.3.2 Analyse thermique.

Nous avons caractérisé les échantillons du système vitreux **$(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$** par analyse enthalpique différentielle (**DSC**). Les valeurs des températures de transition vitreuse T_g, de cristallisation T_c et de différence T_c-T_g sont répertoriées dans **le tableau I.7**. La **figure I.27(b)** présente les courbes **DSC** typiques pour les échantillons de verres dont **x=20, 80** et **90 mol.%**.

Les analyses enthalpiques différentielles des verres du système ternaire **$(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$** ,caractérisées par un pourcentage constant en **Tl_2S,** montrent une diminution de T_g de **320°C** à **251°C**. Cependant la température de transition vitreuse varie très

peu en fonction de la teneur **GeS** entre **10≤x≤85 mol.%**, comme indiqué à **la figure I.26(a)**. Donc les résultats obtenus de T_g peuvent être divisés à **3** régions :

1. **x=0 mol.%**, c'est-à-dire le système vitreux est basée sur la matrice hôte **GeS_2 ;**
2. **10≤x≤85 mol.**%, c'est-à-dire le système vitreux est basé sur la matrice **$GeS_{3/2}$** ;
3. **x=90 mol.%**, c'est-à-dire le système vitreux est basé sur la matrice **GeS.**

Une faible diminution de T_g dans la deuxième région signifie l'absence d'une grande modification de l'organisation structurale du verre.

Tableau I.7. Les températures caractéristiques de verres du système **$(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$** : T_g, température de transition vitreuse ; T_c, température de cristallisation ; ΔT , différence $T_c - T_g$. Données obtenues lors de ce travail.

Concentration **x** mol.%	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔT (°C)
0*	320(0)	379(2)	59
10	274(2)	375(2)	102
20	271(3)	404(2)	132
30	269(5)	432(2)	163
45*	272(6)	475(2)	203
60*	268(2)	443(2)	175
70	265(2)	431(2)	166
75	266(2)	397(2)	132
80	266(2)	389(2)	123
85	262(4)	388(8)	126
90	251(6)	370(9)	118

*Résultats sont de **[56], [57]**

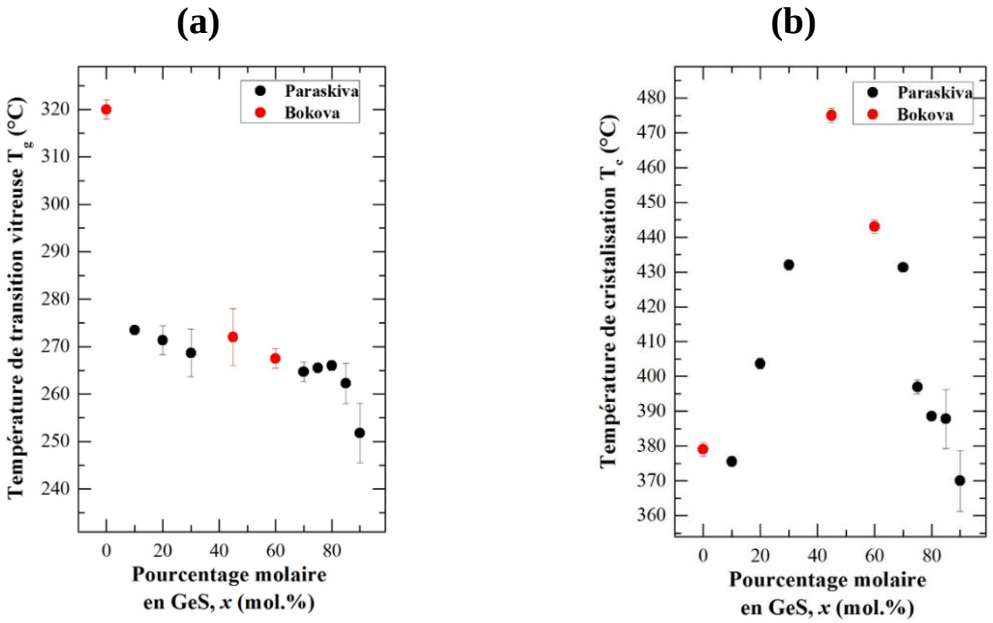


Figure I.26. Evolution de la température de transition vitreuse T_g **(a)** et de la température de cristallisation T_c **(b)** dans le système ternaire **$(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$** en fonction du pourcentage molaire de **GeS**. (•) Données obtenues lors de ce travail et (•) données obtenues lors d'études réalisées précédemment au laboratoire.

Les résultats pour la température de cristallisation T_c sont présentés à la **figure I.26(b)**. Il est possible d'apercevoir **2** régions radicalement différentes. Premièrement, pour **10≤x≤45**, la température de cristallisation T_c augmente avec **x** indiquant alors une meilleure capacité de formation de verre reflétée par l'augmentation des valeurs de ΔT dans cette région (**figure I.27(a)**). Cette tendance est inversée quand **x ≥ 45** où la température de cristallisation T_c se déplace à **T** inférieure signifiant que l'obtention de verre est plus délicate. Cependant des différences entre la température de transition vitreuse et la température de cristallisation sont plus que **100 °C** (**tableau I.7**) et cela signifie que la plupart des compositions vitreuses du système $(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$ sont assez stables.

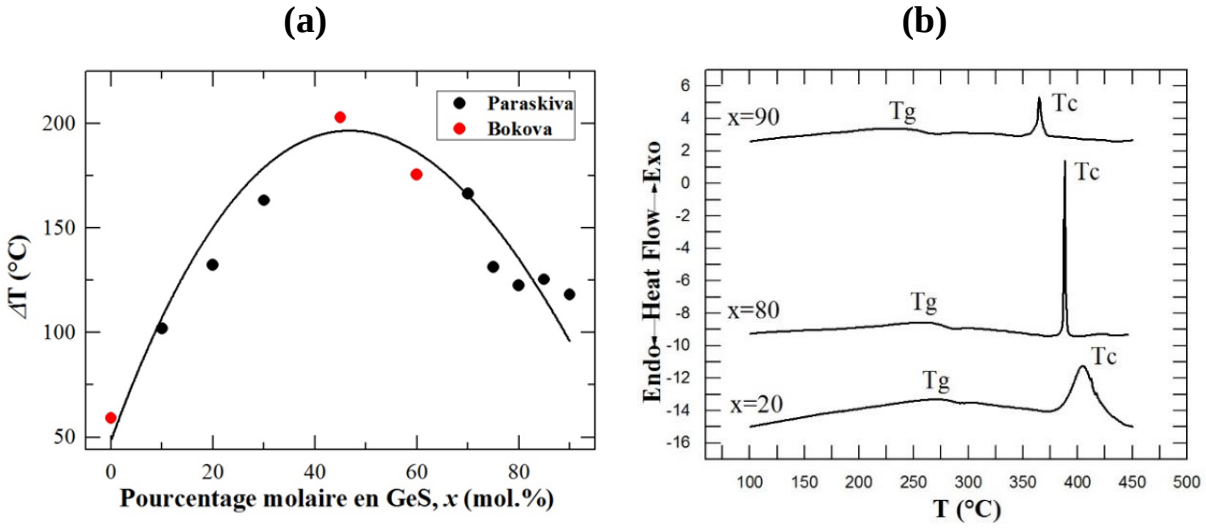


Figure I.27. (a) Evolution du paramètre empirique, $\Delta T=Tc-Tg$, dans le système $(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$ en fonction du pourcentage molaire de **GeS** ; **(b)** courbes **DSC** typiques pour des échantillons permettant de déterminer les températures caractéristiques.

I.4.3.3 Discussion pour le système $(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$.

Après l'étude des propriétés macroscopiques du système $(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$ avec la concentration constante de thallium on peut dire que le rapport différent **Ge/S** a une influence importante sur le changement des valeurs de d, V_a et T_g.

Y.Kawamoto [64], **E.A. Zhilinskaya** et al. **[65]**, **H.Takebe** et al. **[66]** ont déjà effectué l'étude de la modification de la densité et du volume atomique moyen dans les verres **Ge-S** en fonction de la concentration du sulfure (**figure I.28**). **La figure I.25(a) et I.28(a)** indiquent la même tendance : la diminution de la concentration de **S** provoque l'augmentation de la densité. C'est évident car $d(S)=2.07\ g.cm^{-3}$ est moins que $d(Ge)=5.32\ g.cm^{-3}$.

La figure I.28(b) montre les variations des valeurs du volume atomique moyen qui sont divisées en cinq régions. **H.Takebe** et al. **[66]** a expliqué entièrement la cause de la diminution de V_a avec la réduction de la concentration de sulfure dans la **région (1)** (**figure 1.28(b)**) à laquelle appartiennent les résultats de V_a pour le système $(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$. La croissance de la concentration de **Ge** amène à l'augmentation de la fraction du

modificateur Ge^{2+} et la diminution de la fraction de Ge^{4+}. Cette variation conduit à la formation de sulfure non-pontant S^- (**figure I.29**).

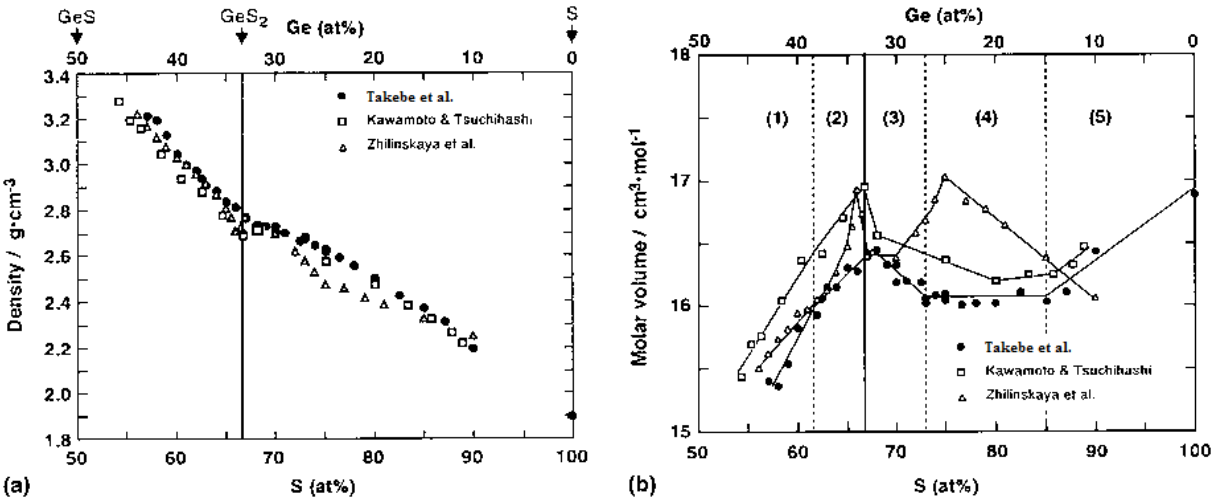


Figure I.28. Evolution de la densité **(a)** et du volume atomique moyen **(b)** avec la concentration de S pour les verres **Ge-S [66].**

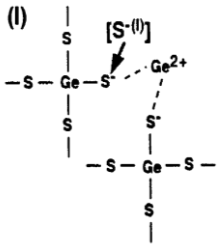


Figure I.29. La variation de la structure du verre **Ge-S [66]**

Le nombre de coordinence de sulfure **(SCN)** est **6** pour Ge^{2+} tandis que cette valeur est **4** pour Ge^{4+}. L'augmentation de **SCN** pour **Ge** total explique la diminution du volume atomique moyen pour la région **1**.

La hausse de la fraction des modificateurs Ge^{2+} dans le réseau et par conséquent la dépolymérisation du réseau explique aussi la diminution quasi-linéaire de la température vitreuse T_g pour les verres $(GeS)_x(GeS_2)_{100-x}$ (**figure I.30**). En parlant de T_g pour le système $(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$ on peut constater aussi la diminution de ce paramètre (**figure I.26(a)**). Cependant la réduction est significative entre les échantillons de verre **x=0** et **x=10 mol.%** et après elle est faible. Cela peut être expliqué par la différence de matrice : **GeS_2(x=0 mol.%)**, **GeS-GeS_2 (10≤x<90 mol.%) et GeS (x=90 mol.%)**. Dans un premier temps, on peut voir que la présence d'ions Tl^+ dans le réseau GeS_2 (x=**0 mol.%** sur **la figure I.26(a)**) entraîne la diminution de T_g de **≈495°C** (**figure I.30**) à **320°C**. Cette diminution est interprétée par la rupture des liaisons pontantes **Ge-S** induit par le modificateur Tl^+. Puis l'apparition du deuxième modificateur Ge^{2+} provoque l'accroissement de la rupture des liaisons pontantes et par conséquent la diminution encore de la température de transition vitreuse.

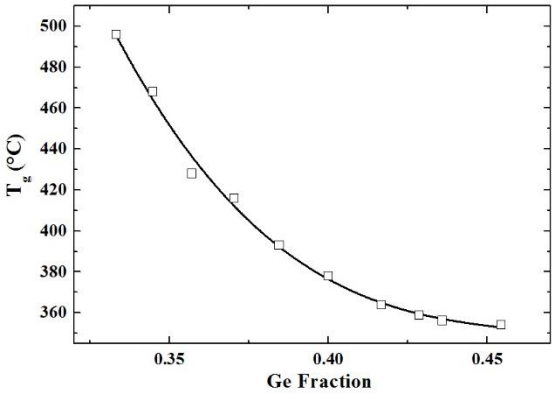


Figure I.30. Evolution de la température de transition vitreuse T_g dans le verre Ge_xS_{1-x} en fonction du pourcentage atomique de **Ge [67].**

I.5 Etude des systèmes de cations mixtes Ag-Tl-Ge-S

Les verres contenant deux types différents d'ions mobiles qui modifient le réseau hôte ont reçus un intérêt considérable à cause de leurs propriétés inhabituelles. Cet effet est associé avec les changements non-monotones des propriétés des verres (la conductivité ionique, l'énergie d'activation, la diffusion ionique, la température de transition vitreuse etc.) quand un type d'ion mobile est remplacé par un autre tandis que la concentration totale de deux ions mixtes est fixée **[68], [69]**. Ce phénomène nommé maintenant l'effet d'alcalis mixtes, l'effet de cations mixtes ou l'effet des ions mobiles mixtes a été découvert comme l'effet de thermomètres au **19** siècle. Le dioxyde de silicium, la chaux et les portions égales de sodium et de potassium ont été utilisés pour la production de la plupart des thermomètres. Il y avait un problème lié avec les mesures inexactes : le thermomètre montrait **-0.5°C** dans l'eau glacée après son immersion dans l'eau bouillante tandis qu'il devait indiquer la température **0.0°C**. En **1883 Weber** a découvert qu'on pouvait éviter cette inexactitude si seulement un type d'alcali – le sodium ou le potassium – était présent dans le verre **[70].**

Il est indispensable de remarquer que les propriétés des verres ayant le phénomène de cations mixtes ne présentent pas toutes un écart marqué vis-à-vis de la linéarité avec la substitution d'un ion par l'autre. Par exemple, la densité et le volume atomique présentent souvent des déviations si faibles que leur variation avec la composition peut être considérée « normale » **[69].**

On a assez bien examiné et documenté les propriétés liées avec l'effet des cations mixtes pour les verres d'oxydes (p.ex. **[69], [71]**) tandis que le nombre limité des verres chalcogénures avec les cations mixtes comme les alcalis, l'argent et le cuivre **[72], [73], [74], [75], [76], [77]** ont été étudiés. A notre connaissance, aucune expérience n'a été réalisée pour les verres chalcogénures avec les cations Tl^+/Ag^+ mixtes, à part les travaux dans notre laboratoire **[68]**. La différence significative dans les tailles ioniques d'argent et de thallium et par conséquent la différence dramatique liée à la mobilité de ces ions a provoqué un grand

intérêt pour l'étude de l'effet de cations mixtes dans les systèmes vitreux suivants : $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$, $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$, et $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$. Dans ce chapitre on présente les propriétés macroscopiques telles que la densité, les propriétés thermiques et le volume atomique moyen pour ces trois systèmes.

I.5.1 Densité et volume atomique moyen du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$.

Les évolutions de la densité ***d*** et du volume atomique moyen V_a obtenues en fonction de la fraction Ag_2S **r=Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)** dans le système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$ sont bien montrée dans la **tableau I.8** et sur la **figure I.31**.

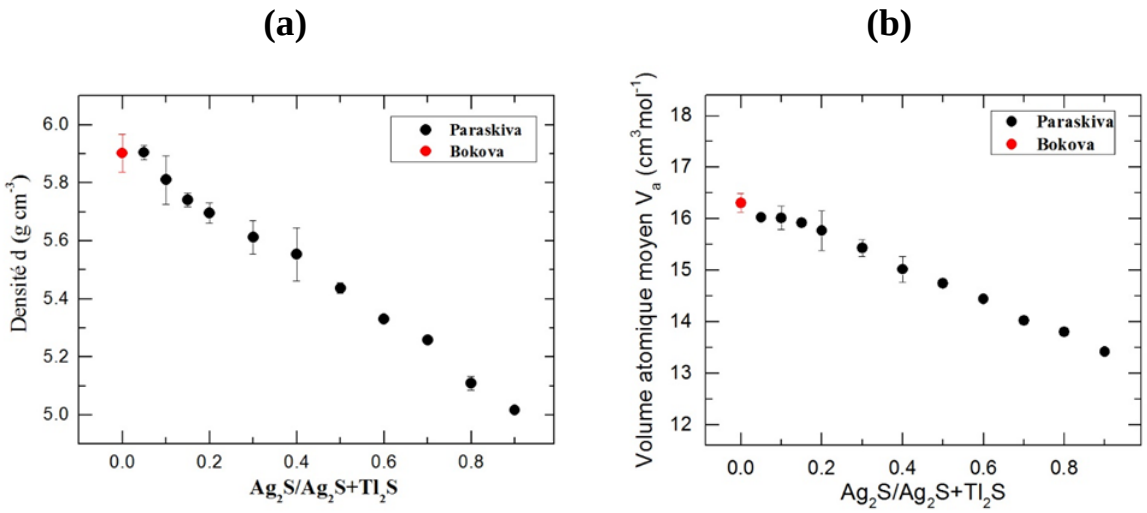


Figure I.31. Evolution de la densité **(a)** et du volume atomique moyen **(b)** des échantillons $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$ en fonction de la fraction Ag_2S **r=Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)**. (•) Données obtenues lors de ce travail et (•) données obtenues lors d'études réalisées précédemment au laboratoire.

Tableau I.8. La densité ***d*** et le volume atomique moyen V_a obtenues lors de ce travail pour le système vitreux $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$

Concentration		***d*** (g cm^{-3})	***Va*** (cm^3 mol^{-1})
x **mol.%**	***r*=** $Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)$		
2.5	0.05	5.90(3)	16.03(7)
5	0.1	5.81(8)	16.02(23)
7.5	0.15	5.74(2)	15.93(7)
10	0.2	5.70(4)	15.77(39)
15	0.3	5.61(6)	15.43(16)
20	0.4	5.55(9)	15.02(25)
25	0.5	5.44(2)	14.75(5)
30	0.6	5.33(1)	14.44(3)
35	0.7	5.26(1)	14.02(3)
40	0.8	5.11(2)	13.80(6)
45	0.9	5.02(1)	13.41(1)

Ces deux paramètres diminuent de façon monotone tandis que **r=Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)** augmente**.** La diminution de ***d*** est attendue puisque la densité de **Ag_2S** (d_{Ag2S}=7.317 g/cm^3) est moins que celle de **Tl_2S** (d_{Tl2S}=8.46 g/cm^3). Le volume atomique moyen V_a a une évolution significative : de **16.31** (**r**=0) à **13.41** (**r**=0.9) **cm^3/mol**.

I.5.2 Analyse thermique du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$

Les propriétés thermiques T_g, T_c et ΔT des verres du système **$(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$** , **0.05≤r≤0.9**, sont présentées dans **le tableau I.9**. Les courbes **DSC** typiques sont illustrées à la **figure I.33(a)**. Tous les échantillons présentent clairement une transition vitreuse unique, indiquant une nature de verre homogène à l'échelle macroscopique et mésoscopique. La **figure I.32(a)** montre que T_g pour **r=0.9** est supérieur à celle obtenu pour **r=0**. Cependant, on peut remarquer que l'évolution de T_g présente un minimum autour de **r=0.5**. Ce comportement non-monotone de la température vitreuse avec le rapport **r** est significatif d'un effet de cation mixte dans le système vitreux **$(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$** .

Les températures de cristallisation T_{c1} augmentent lorsque la fraction **r=Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)** augmente aussi mais pas de façon constante **(figure I.32(b))**. **La figure I.33(a)** présente la tendance de changement du paramètre $\Delta T = T_c - T_g$: l'augmentation pour les verres **0.0≤r≤0.4** et la diminution de **r=0.4** à **r=0.9**.

Tableau I.9. Les températures caractéristiques de verres du système **$(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$** : T_g, température de transition vitreuse ; T_c, température de cristallisation ; ΔT , différence $Tc - Tg$. Données obtenues lors de ce travail.

Concentration		T_g	T_{c1}	T_{c2}	ΔT
x **mol.%**	*r*= **Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)**	**(°C)**	**(°C)**	**(°C)**	**(°C)**
2.5	0.05	165(2)	248(2)	-	83
5	0.1	159(2)	254(2)	277(2)	95
7.5	0.15	161(2)	272(7)	288(5)	111
10	0.2	161(2)	264(3)	295(1)	103
15	0.3	165(2)	303(2)	-	138
20	0.4	175(2)	312(2)	335(1)	137
25	0.5	183(2)	317(5)	341(1)	134
30	0.6	198(2)	329(2)	-	131
35	0.7	210(2)	326(2)	-	116
40	0.8	227(2)	365(2)	-	138
45	0.9	254(2)	353(2)	-	99

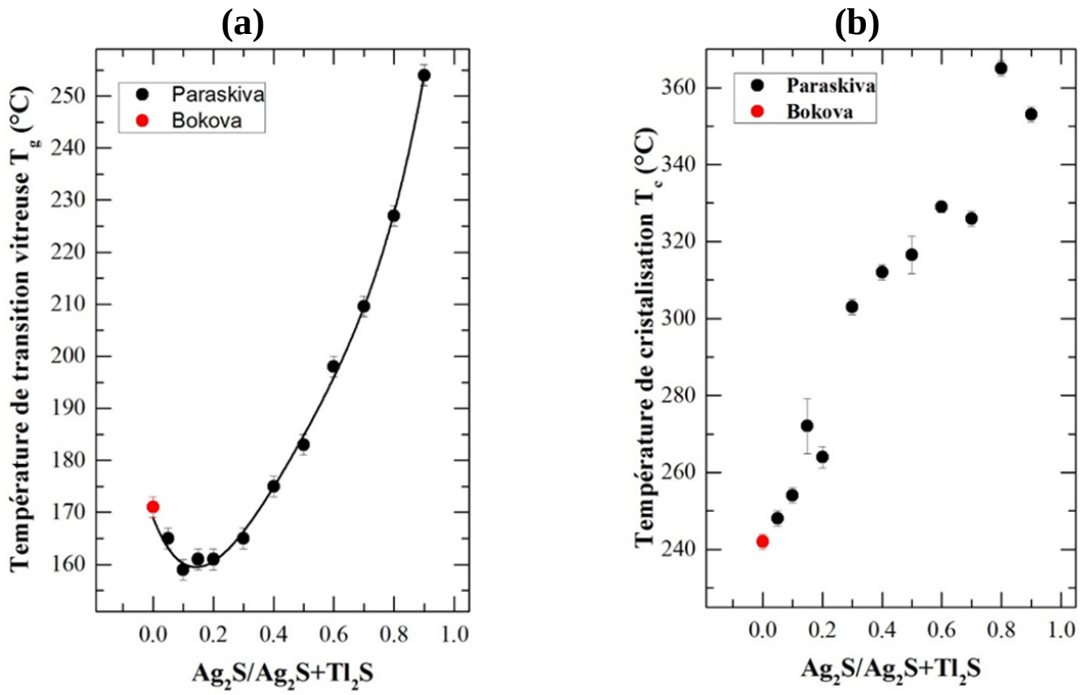


Figure I.32. Evolution de la température de transition vitreuse ***Tg*** **(a)** et de la température de cristallisation ***Tc₁*** **(b)** dans le système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$ en fonction de la fraction Ag_2S **r=Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)**. (•) Données obtenues lors de ce travail et (•) données obtenues lors d'études réalisées précédemment au laboratoire.

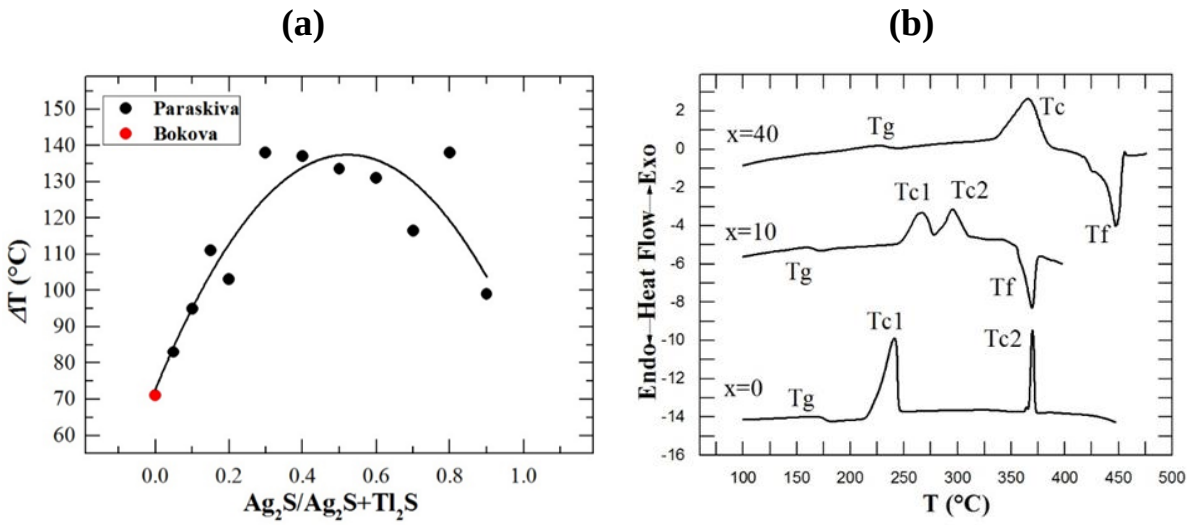


Figure I.33. (a) Evolution du paramètre empirique, $\Delta T = Tc - Tg$, dans le système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$ en fonction de la fraction Ag_2S **r=Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)**. **(b)** Courbes **DSC** typiques pour des échantillons permettant de déterminer les températures caractéristiques.

I.5.3 Densité et volume atomique moyen du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$.

Les mesures de densité ***d*** et volume atomique moyen V_a des échantillons de séries $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$ ont été effectuées. Les valeurs obtenues sont répertoriées dans le **tableau I.10**. L'évolution de la densité est bien représentée sur la **figure I.34 (a)**. Les valeurs de ce paramètre varient entre **5.31 g/cm³** (r=0) et **4.48 g/cm³** (r=1). La tendance de la

diminution de la densité a la même explication que le changement de ce paramètre pour les échantillons de séries $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$ (**paragraphe I.5.1**).

Tableau I.10. La densité ***d*** et le volume atomique moyen V_a obtenues lors de ce travail pour le système vitreux $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$

Concentration		***d*** (g cm^{-3})	V_a (cm^3 mol^{-1})
x **mol.%**	***r*=** $Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)$		
5	0.125	5.15(10)	15.64(31)
10	0.25	5.12(1)	14.87(3)
20	0.5	4.92(3)	14.87(10)
30	0.75	4.70(1)	14.50(3)
40	1	4.48(2)	14.10(7)

Le volume atomique moyen de cette série est présenté sur la figure **figure I.34(b)**. On constate que V_a diminue de **15.63 cm^3/mol** (r=0) à **14.10 cm^3/mol** (r=1) avec l'augmentation de la fraction **r**.

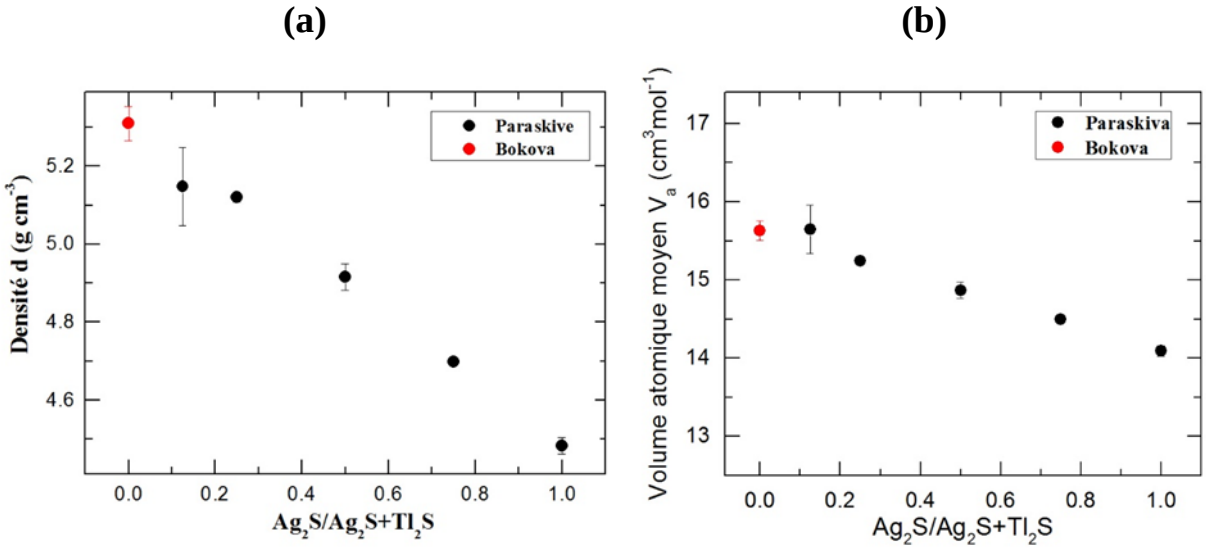


Figure I.34. Evolution de la densité **(a)** et du volume atomique moyen **(b)** des échantillons $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$ en fonction de la fraction Ag_2S **r=$Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)$**. (•) Données obtenues lors de ce travail et (•) données obtenues lors d'études réalisées précédemment au laboratoire.

I.5.4 Analyse thermique du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$

Les valeurs des températures de transition vitreuse T_g, de cristallisation T_c et de différence ΔT sont répertoriées dans **le tableau I.11**. Les courbes **DSC** typiques du système vitreux $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$ sont illustrées sur **la figure I.36(b)**.

Tableau I.11. Les températures caractéristiques de verres du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$: T_g, température de transition vitreuse ; T_c, température de cristallisation ; ΔT , différence $T_c - T_g$. Données obtenues lors de ce travail.

Concentration		T_g (°C)	T_{c1} (°C)	T_{c2} (°C)	ΔT (°C)
x mol.%	r= $Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)$				
5	0.125	198(2)	319(2)	-	121
10	0.25	200(2)	333(2)	-	133
20	0.5	222(2)	367(5)	-	145
30	0.75	254(6)	418(6)	-	164
40	1	307(2)	421(2)	444(2)	114

Le changement des valeurs T_g, T_c et ΔT pour ce système vitreux a la même tendance que pour le système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$ (**paragraphe I.5.2**) :

- T_g augmente de **210°C** (r=0) à **307°C** (r=40) (**figure I.35(a)**) avec la présence de la déviation négative par rapport à l'additivité avec le minimum observé pour les compositions dans la gamme **0.1≤r≤0.3**;
- augmentation de la température de cristallisation T_c de **309°C (r=0)** à **421°C (r=1)** (**la figure I.35(b)**) ;
- changement de ΔT peut être divisé en deux régions : l'augmentation de ΔT pour les verres **0≤r≤0.8** et la diminution pour les verres avec **r≥0.8** (**la figure I.36(a)**).

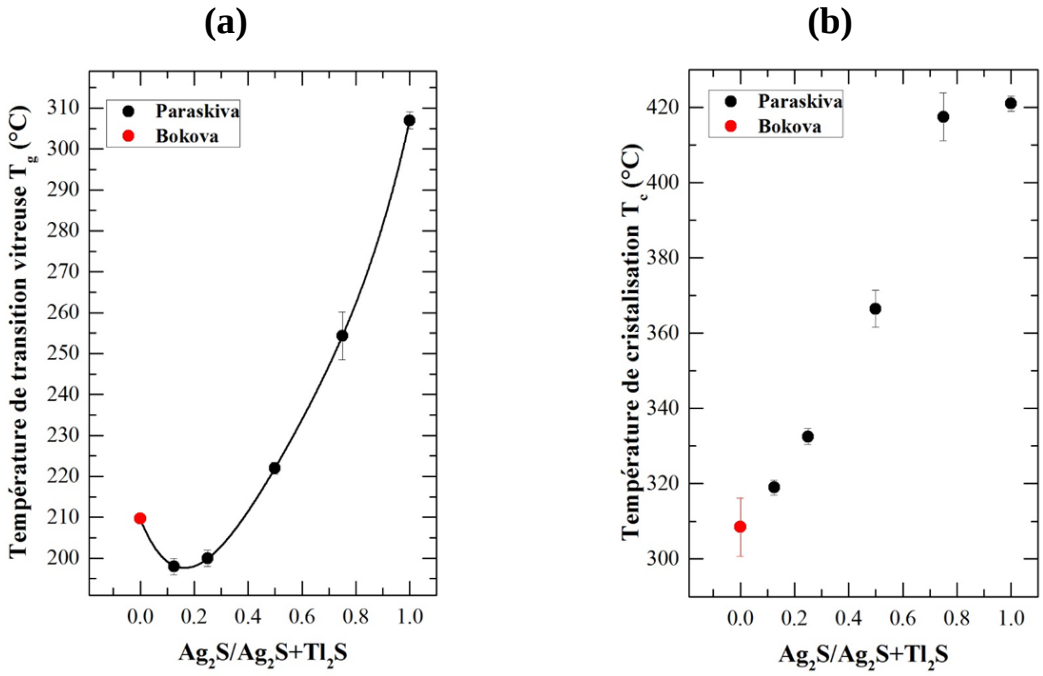


Figure I.35. Evolution de la température de transition vitreuse Tg **(a)** et de la température de cristallisation Tc_1 **(b)** dans le système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$ en fonction de la fraction Ag_2S **r=$Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)$**. (•) Données obtenues lors de ce travail et (•) données obtenues lors d'études réalisées précédemment au laboratoire.

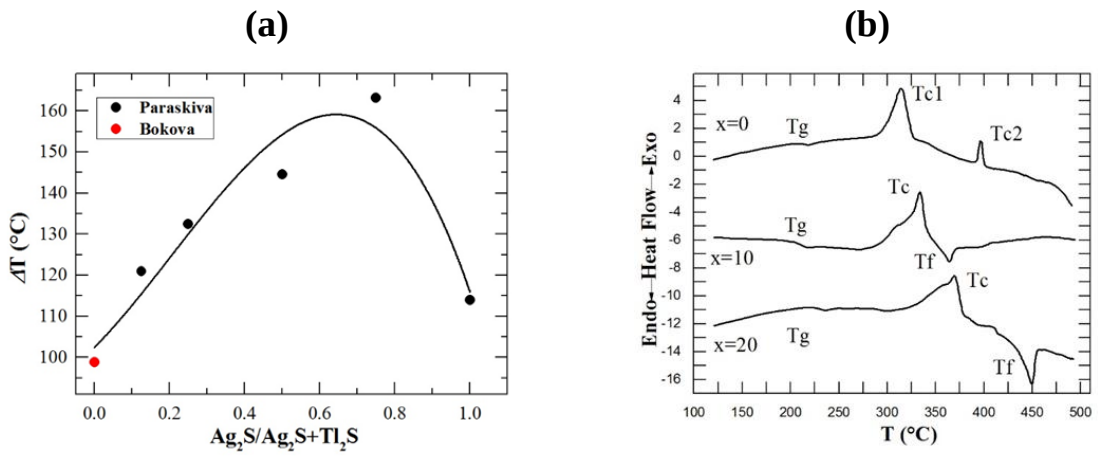


Figure I.36. (a) Evolution du paramètre empirique, $\Delta T=Tc-Tg$, dans le système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$ en fonction de la fraction Ag_2S **$r=Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)$**. **(b)** Courbes DSC typiques pour des échantillons permettant de déterminer les températures caractéristiques.

I.5.5 Densité et volume atomique moyen du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$.

La densité ***d*** et le volume atomique moyen V_a pour les échantillons du système vitreux $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$ sont répertoriés dans **le tableau I.12**. Les **figures I.37(a)** et **I.37(b)** présentent les résultats obtenus lors de ce travail et d'études réalisées précédemment au laboratoire par **M.Bokova [68].**

Tableau I.12. La densité ***d*** et le volume atomique moyen V_a obtenues lors de ce travail pour le système vitreux $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$

Concentration		***d***	V_a
x **mol.%**	***r*=** $Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)$	(g cm^{-3})	(cm^3 mol^{-1})
18.75	0.375	5.91(2)	23.81(9)
25	0.5	5.78(2)	22.78(5)
30	0.6	5.66(1)	21.88(1)
35	0.7	5.56(1)	20.75(2)
40	0.8	5.43(3)	19.54(8)
45	0.9	5.32(3)	17.99(7)
50	1	5.22(2)	16.17(5)

La densité des verres de composition $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$ diminue de façon monotone avec l'augmentation de la fraction Ag_2S (**figure I.37(a)**). La cause du changement de ce paramètre est expliquée dans le **paragraphe I.5.1**.

Les résultats de la densité ont été utilisés pour calculer le volume atomique moyen en utilisant **l'équation (I.1)**. **La figure I.37(b)** montre l'évolution monotone de ce paramètre en fonction de la fraction Ag_2S. Cette caractéristique diminue de **26.08** (r=0) à **16.17** (r=1) **cm^3/mol.**

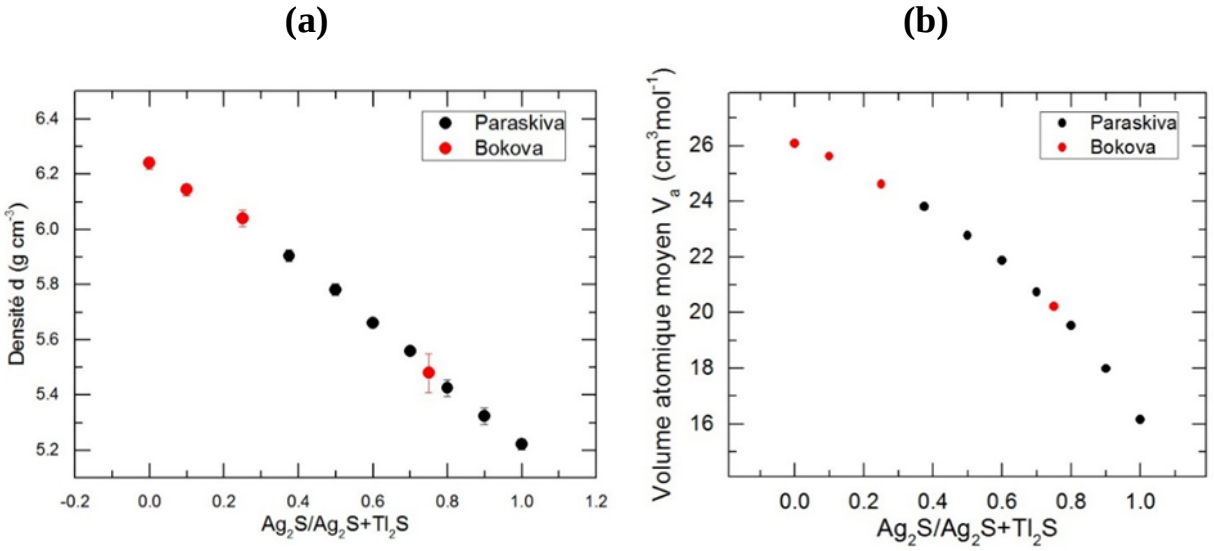


Figure I.37. Evolution de la densité **(a)** et du volume atomique moyen **(b)** des échantillons $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$ en fonction de la fraction Ag_2S **$r=Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)$**. (•) Données obtenues lors de ce travail et (•) données obtenues lors d'études réalisées précédemment au laboratoire **[68].**

I.5.6 Analyse thermique du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$

Les courbes **DSC** typiques du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$ sont présentées à **la figure I.39(b)**. **Le tableau I.13** donne les résultats reçus après les analyses thermiques. La température de transition vitreuse T_g (**figure I.38(a)**) change de **160°C** pour le verre $(Tl_2S)_{50}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$ à **231°C** pour le système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$ et présente une déviation négative (T_g**=154°C**) de l'additivité avec un léger minium T_g**≈154°C** : **$0.0 \leq r \leq 0.3$** ou **$0 \leq x \leq 15$ mol.% Ag_2S**.

Tableau I.13. Les températures caractéristiques de verres du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$: T_g, température de transition vitreuse ; T_c, température de cristallisation ; ΔT , différence $T_c - T_g$. Données obtenues lors de ce travail.

Concentration		T_g (°C)	T_c (°C)	ΔT (°C)
x **mol.%**	***r*=** $Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)$			
18.75	0.375	162(2)	316(2)	154
25	0.5	168(2)	317(2)	149
30	0.6	177(2)	319(2)	142
35	0.7	184(2)	324(2)	140
40	0.8	194(2)	320(2)	126
45	0.9	205(2)	335(2)	130
50	1	231(2)	329(2)	98

La température de cristallisation T_c augmente (**figure I.38(b)**). Par contre, **la figure I.39(a)** montre deux tendances de changement du paramètre empirique ΔT : une augmentation de ΔT pour les verres avec **0.0≤ r ≤.0.375** et une diminution avec **0.5≤ r ≤0.1**.

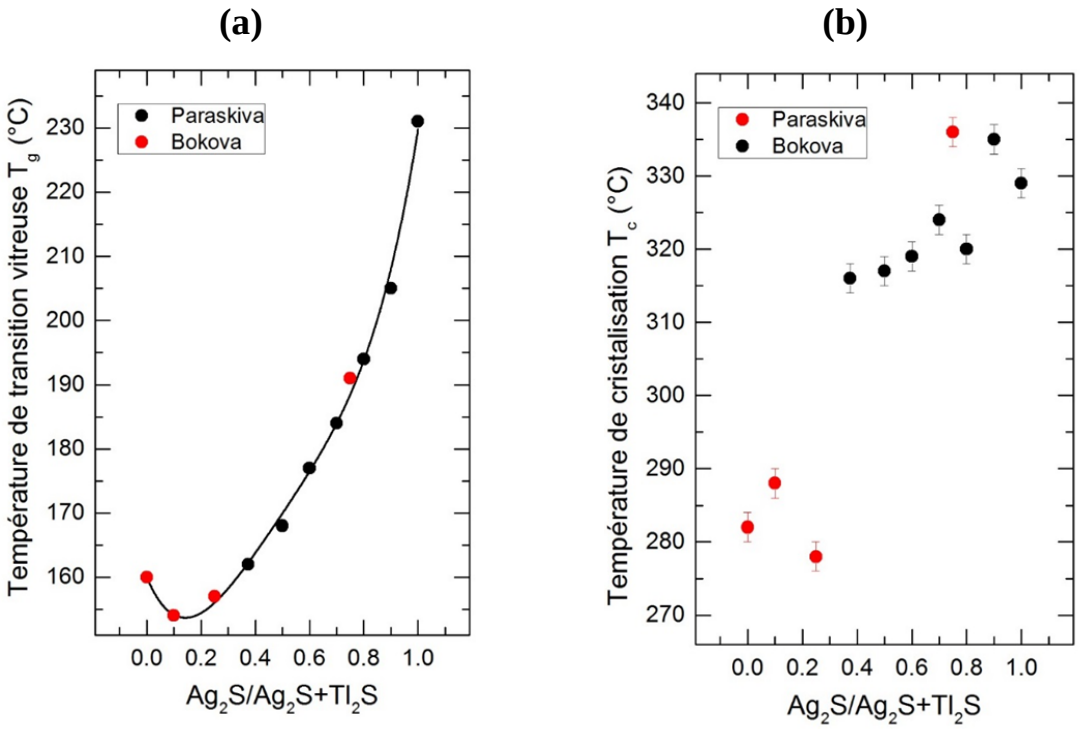


Figure I.38. Evolution de la température de transition vitreuse T_g **(a)** et de la température de cristallisation T_c **(b)** dans le système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$ en fonction de la fraction Ag_2S **r=Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)**. (•) Données obtenues lors de ce travail et (•) données obtenues lors d'études réalisées précédemment au laboratoire.

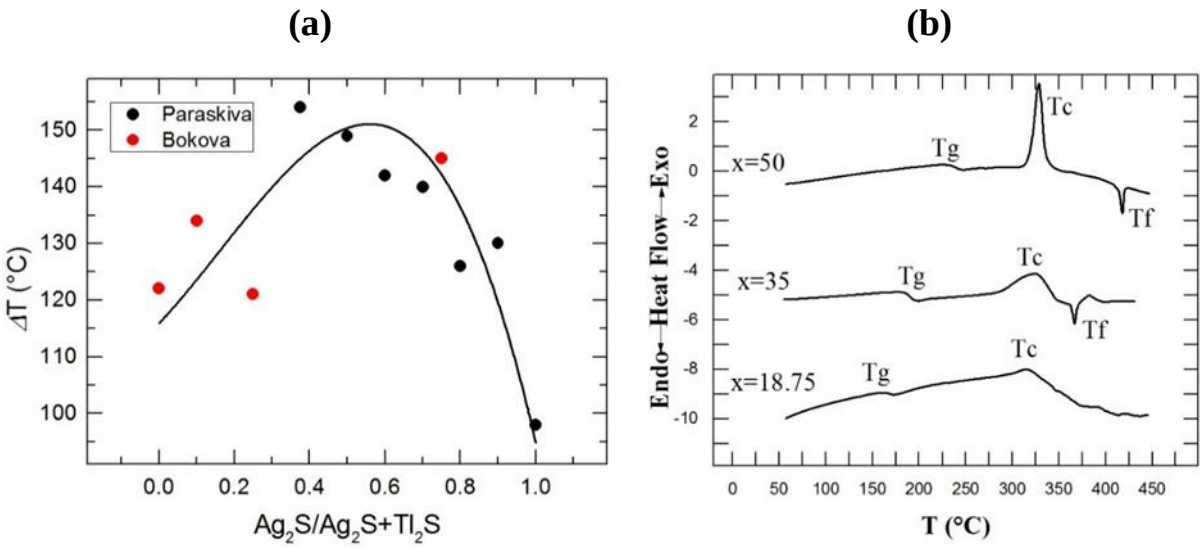


Figure I.39. (a) Evolution du paramètre empirique, $\Delta T=T_c-T_g$, dans le système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$ en fonction de la fraction Ag_2S **r=Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)** ; **(b)** courbes DSC typiques pour des échantillons permettant de déterminer les températures caractéristiques.

I.5.7 Discussion pour trois systèmes vitreux Ag-Tl-Ge-S.

On a effectué l'étude des propriétés macroscopiques de trois systèmes chalcogénures avec les cations Tl^+/Ag^+ mixtes. Il est possible de conclure que la densité, le volume atomique moyen et les valeurs thermiques de ces systèmes ont les mêmes tendances de changement :

- ***d*** et V_a présentent une diminution linéaire ;
- T_g présente une augmentation avec un comportement typique d'un effet de cation mixte.

La volume atomique moyen a une réduction significative dans les trois cas. Dans le **paragraphe I.4.2.3** on a expliqué la cause de changement de V_a pour les systèmes $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$ et $(Ag_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$. Cette explication convient aussi pour comprendre la diminution remarquable de V_a avec l'augmentation de la concentration de **Ag** dans les systèmes $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$, $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$ **et** $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$.

L'augmentation de la température vitreuse T_g de trois systèmes est réalisée à cause du remplacement des ions de Tl^+ par les ions de Ag^+ qui effectuent moins de ruptures des liaisons de transition **Ge-S-Ge**. Cependant cette montée est non-linéaire. **C.Rau et al**. a effectué l'étude des verres chalogénures avec la composition $0.5[(1-x)Rb_2S\text{-}xAg_2S]\text{-}0.5GeS_2$ qui est analogue à celles de nos trois systèmes **[76]**. Les **figures I.40(a), I.32(a), I.35(a) et I.38(a)** présentent presque les mêmes tendances d'évolution de T_g. **C.Rau et al.** a fait la mesure du spectre Raman dont les résultats sont présentés à **la figure I.40(b).**

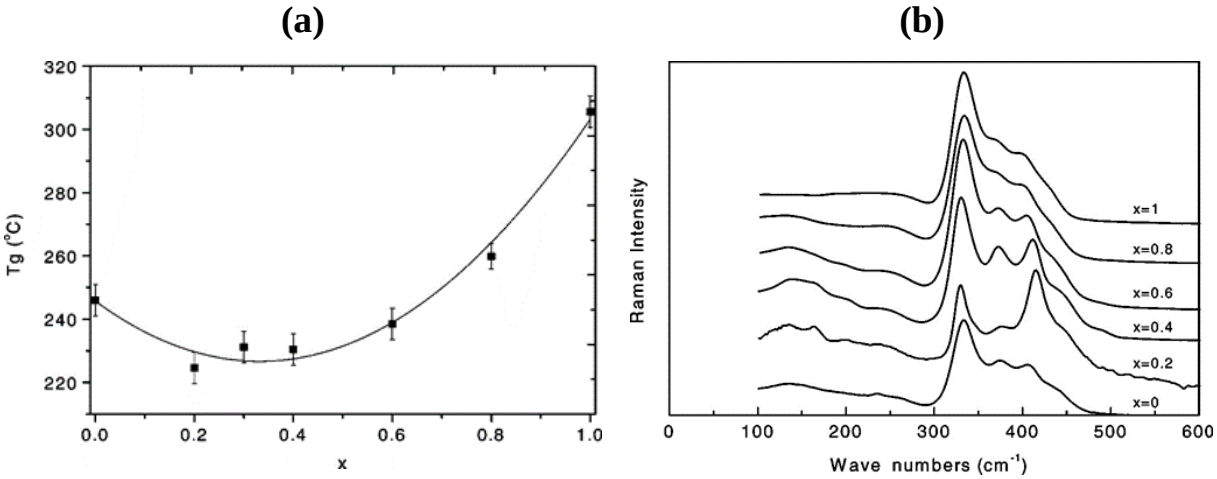


Figure I.40. L'évolution de la température de transition vitreuse ***Tg*** **(a)** et le spectre FT-Raman **(b)** pour le système $0.5[(1-x)Rb_2S\text{-}xAg_2S]\text{-}0.5GeS_2$ **[76]**

On peut voir que les spectres ne changent pas de manière monotone pour les compositions de **r=0** à **r=1** (**r=Ag_2S/(Ag_2S+Rb_2S)**.). Cet effet est prononcé principalement pour **r=0.2** et **r=0.4** c'est-à-dire pour la gamme où il existe la déviation négative de l'additivité pour T_g. Les spectres pour les verres **r=0.2** et **r=0.4** montrent une augmentation plus significative de la création des terminaux $Ge\text{-}S^-$ dans ses réseaux que dans ceux avec les

autres fractions Ag_2S. Cela explique l'apparition de la déviation négative de la croissance de T_g dans la gamme **0.2<r<0.4.**

Quant à la densité et le volume atomique moyen, la déviation de l'additivité de ces caractéristiques n'est pas fréquemment considérable pour les systèmes vitreux avec les cations mixtes **[69].**

I.6 Système $(NaX)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$, $X=Cl^-,Br^-,I^-$

L'un de but de notre travail était d'étudier les différents régimes de transport en fonction de la concentration de sodium dans trois systèmes vitreux : $(NaX)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$, ou $X=Cl^-$, Br^-, I^-. Cette recherche est nécessaire pour l'étude des particularités du transport ionique dans les verres de ces systèmes et en plus pour la découverte de nouveaux verres pour des applications en tant que capteur chimique.

I.6.1 Densité et volume atomique moyen du système $(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$.

Les mesures de densité ***d*** des échantillons du système vitreux $(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ ont été effectuées et ses valeurs obtenues sont répertoriées dans **le tableau I.14**. L'évolution de la densité est bien représentée à **la figure I.41(a).**

Tableau I.14. La densité ***d*** et le volume atomique moyen ***Va*** pour le système vitreux $(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$

Concentration		***d*** ($g\ cm^{-3}$)	V_a ($cm^3\ mol^{-1}$)
x mol.%NaCl	***y*** at.% Na		
0	0	2.92 (1)	15.73 (8)
0.001	0.0002941	2.90 (1)	15.86(5)
0.003	0.000882	2.91 (1)	15.84(4)
0.01	0.00294	2.90 (1)	15.85 (1)
0.03	0.00882	2.94 (1)	15.66 (8)
0.1	0.0294	2.93 (1)	15.73 (4)
0.3	0.0883	2.90 (1)	15.84 (4)
1	0.295	2.91 (1)	15.80 (5)
3	0.893	2.88 (1)	15.85 (3)
10	3.067	2.87 (2)	15.66 (9)
15	4.702	2.83 (1)	15.67 (5)
20	6.41	2.81 (1)	15.58 (4)
25	8.197	2.78 (2)	15.55 (14)
30	10.067	2.73 (1)	15.62 (8)

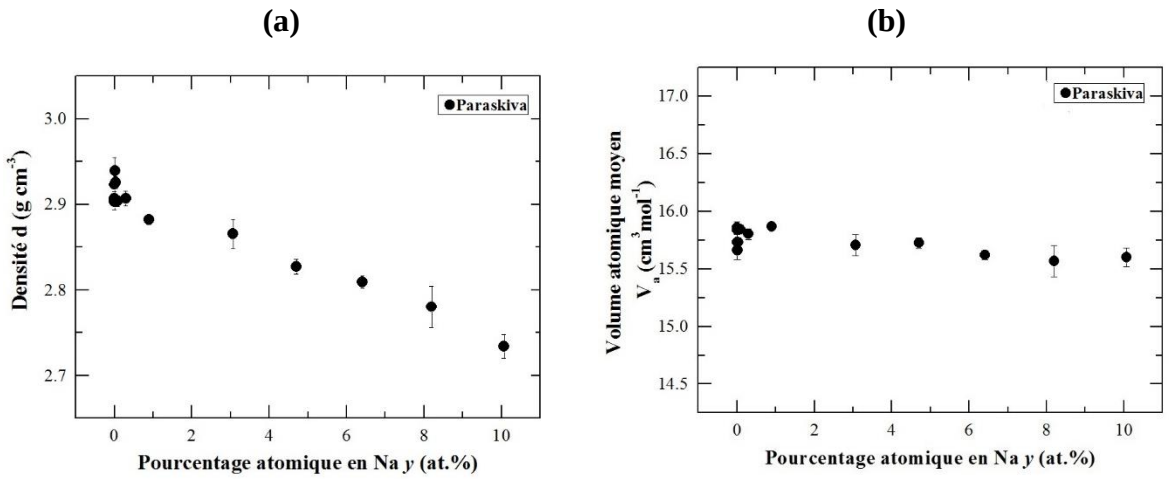


Figure I.41. Evolution de la densité **(a)** et du volume atomique moyen **(b)** des échantillons du système ternaire $(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ en fonction du pourcentage atomique de **Na**

On peut constater une diminution quasi-linéaire de la densité lorsque le pourcentage atomique de sodium augmente. Cette remarque est tout à fait raisonnable puisque la densité de **NaCl** (d_{NaCl}=2.165 g/cm^3) est plus basse que la densité du verre $(Ga_2S_3)_{20}(GeS_2)_{80}$ (d=2.92 g/cm^3).

Le tableau I.14 présente les valeurs du volume atomique moyen V_a qu'on a calculé en utilisant les résultats de la densité. Le changement de ce paramètre est insignifiant : **$15.55 \leq V_a \leq 15.86$ cm^3/mol** (**figure II.41(b)**).

I.6.2. Analyse thermique du système $(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$.

Nous avons réalisé les analyses enthalpiques différentielles (**DSC**) des échantillons du système $(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$. **Le tableau I.15** présente les températures de transition vitreuse T_g, de cristallisation T_c et de différence $T_c - T_g$.

Tableau I.15. Les températures caractéristiques de verres du système vitreux $(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$: T_g, température de transition vitreuse ; T_c, température de cristallisation ; ΔT , différence $T_c - T_g$. Données obtenues lors de ce travail.

Concentration		$T_g(1)$ (°C)	$T_g(2)$ (°C)	T_c (°C)	$\Delta T(1)$ (°C)	$\Delta T(2)$ (°C)
x mol.%NaCl	y at.% Na					
0	0	426 (5)	-	-	-	-
0.001	0.0002941	437 (5)	-	544(5)	107	-
0.003	0.000882	434 (6)	-	-	-	-
0.01	0.00294	441 (8)	-	539(5)	98	-
0.03	0.00882	420 (7)	-	-	-	-
0.1	0.0294	430 (5)	-	-	-	-
0.3	0.0883	441 (5)	-	539(5)	98	-
1	0.295	434 (5)	-	539(5)	105	-
3	0.893	432 (5)	-	-	-	-
10	3.067	382 (5)	-	525(4)	143	-
15	4.702	320 (9)	-	-	-	-
20	6.41	284 (13)	-	507(1)	223	-
25	8.197	299 (14)	-	464(2)	165	-
30	10.067	283 (5)	358 (5)	449(1)	166	91

La figure I.42 (a) montre une diminution de T_g de **426°C** (x=0 mol.%) à **283°C** (x=30 mol.%) lorsque le pourcentage atomique de **Na** augmente. Les résultats de la spectroscopie Raman **[78]** montrent la substitution des atomes pontants de sulfure autour du gallium dans l'unité de type éthane $Ga_2S_{6/2}$ par les atomes terminaux de chlore et la formation de l'unité mixte $GaClS_{4/2}$. Ce changement provoque la réduction de la rigidité du réseau et par conséquent la diminution de la température de transition vitreuse des verres du système $(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$. En outre, le verre à **x= 30** montre deux valeurs de T_g (T_{g1}=**283°C** et T_{g2}= **358°C**), signifiant que ce verre est de nature non-homogène et présente une séparation de phase.

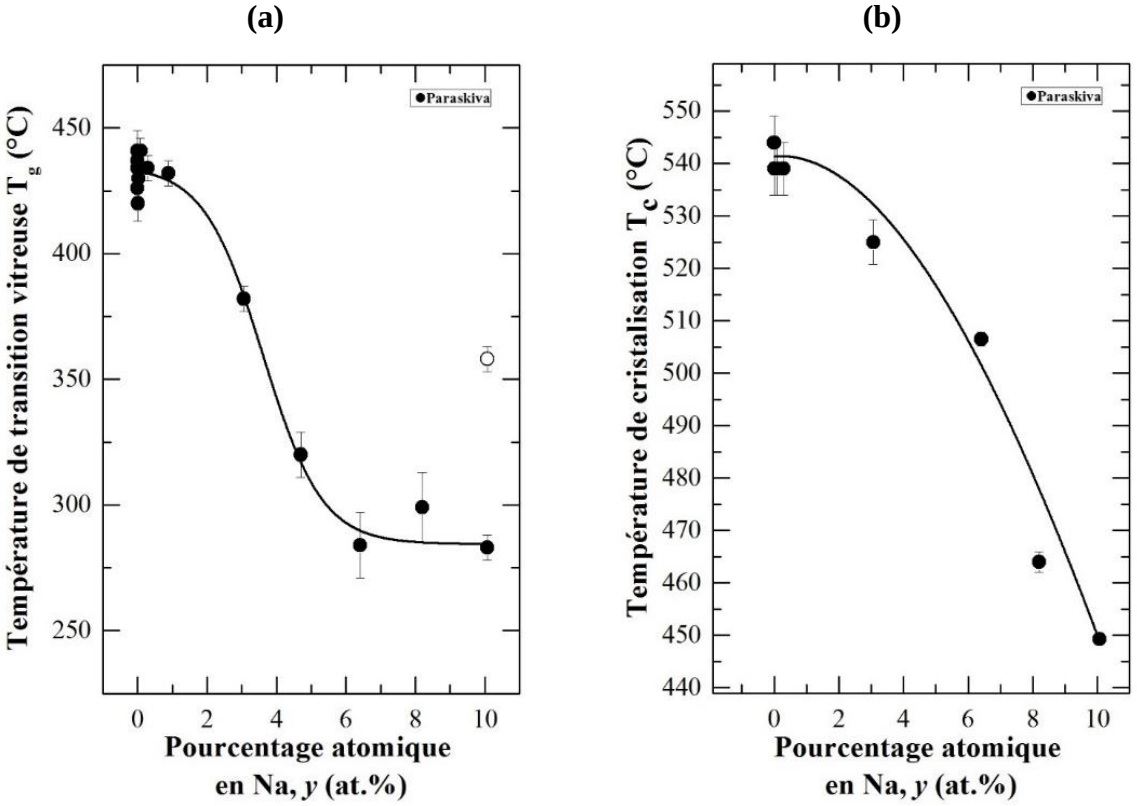


Figure I.42. Evolution de la température de transition vitreuse Tg **(a)** et de la température de cristallisation Tc **(b)** dans le système ternaire $(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ en fonction du pourcentage atomique de **Na**.

La température de cristallisation subit aussi une diminution de **544°C** (**x=0 mol.%**) à **449°C** (**x=30 mol.%**) qu'on peut voir sur **la figure I.42(b).** Néanmoins, **la figure I.43** montre 2 régions différentes de l'évolution du paramètre empirique : l'augmentation de la différence T_c-T_g pour **x≤20 mol.%** et la diminution de ce paramètre pour **x≥20 mol.%.** Le verre à **x=20 mol.%** présente le plus grand écart entre T_c et T_g en signifiant la plus grande stabilité parmi les autres échantillons du système vitreux $(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$.

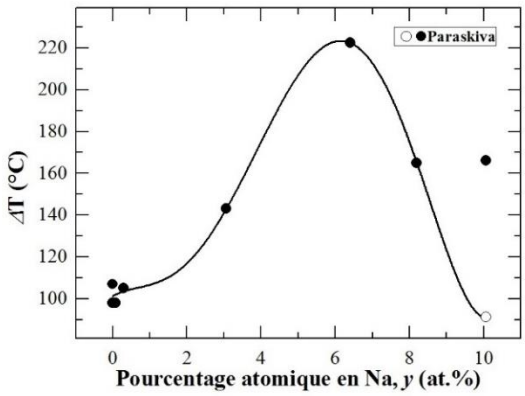


Figure I.43. Evolution du paramètre empirique, $\Delta T=T_c-T_g$, dans le système ternaire $(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ en fonction du pourcentage atomique de **Na**

I.6.3 Densité, volume atomique moyen et analyse thermique des systèmes $(NaX)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$, X=I⁻, Br⁻.

Les évolutions de la densité ***d*** et du volume atomique V_a des systèmes $(NaI)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ et $(NaBr)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ sont représentées respectivement sur les **figures I.44(a,b).** La densité des échantillons de verre du système $(NaI)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ a la même tendance que celle donnée dans la littérature **[79]** et augmente de façon monotone avec l'augmentation de **NaI**. Le changement de ce paramètre est évident puisque la densité de **NaI** (d_{NaCl}=3.67 g/cm^3) est plus haute que la densité de verre $(Ga_2S_3)_{20}(GeS_2)_{80}$ (d=2.92 g/cm^3). Quant à la densité du système $(NaBr)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$, ce paramètre ne présente pas le changement significatif parce que la densité de **NaBr** (d_{NaBr}=3.21 g/cm^3) est presque identique avec celle de verre $(Ga_2S_3)_{20}(GeS_2)_{80}$. Le volume atomique moyen augmente avec l'augmentation de l'iodure de sodium pour le système avec **NaI** et ne change presque pas pour le système avec **NaBr**.

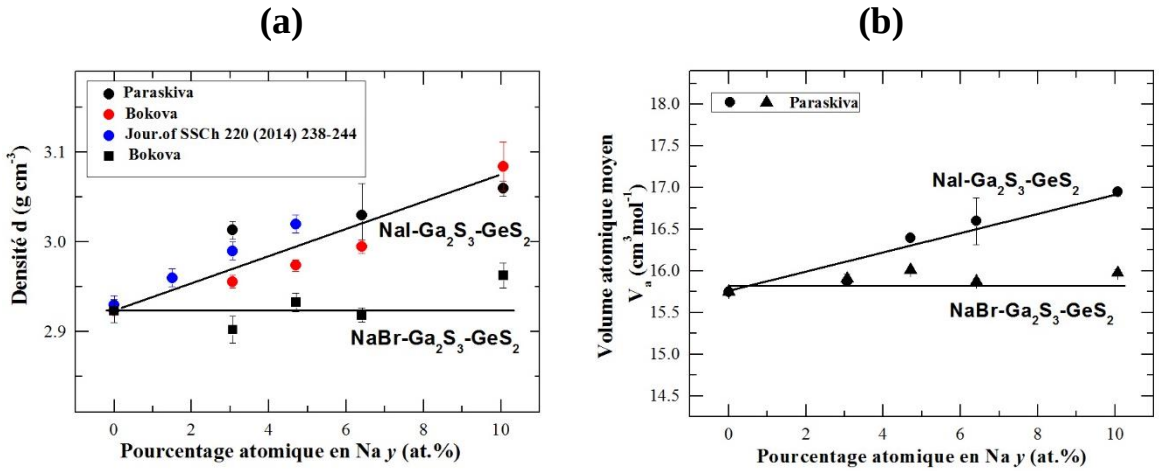


Figure I.44. Evolution de la densité (**a**) et du volume atomique moyen (**b**) des échantillons des systèmes ternaires $(NaI)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ et $(NaBr)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ en fonction du pourcentage atomique de **Na**

On a réalisé les analyses enthalpiques différentielles (**DSC**) des échantillons de deux systèmes : $(NaX)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$, ou **X=Br⁻, I⁻**. **Le tableau I.16** présente les températures de transition vitreuse T_g et de cristallisation T_c.

Tableau I.16. Les températures caractéristiques de verres des systèmes vitreux $(NaX)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ (X=I⁻, Br⁻) : T_g, température de transition vitreuse ; T_c, température de cristallisation**.** Données obtenues lors de ce travail.

Concentration		T_g **(°C)**	T_c **(°C)**
x mol.%NaI	***y*** at.% Na		
10	3.067	335(5)	-
20	6.41	308(5)	499(5)
30	10.067	293(5)	474(5)
Concentration		T_g **(°C)**	T_c **(°C)**
x mol.%NaBr	***y*** at.% Na		
10	3.067	326(5)	522(5)
20	6.41	299(5)	-
30	10.067	230(5)	455(5)

Les résultats obtenus sont montrés sur **la figure I.45**. T_g diminue de **426°C (y=0 at.%)** à **293°C (y=10.067 at.%)** et **230°C (y=10.067 at.%)** pour **NaI** et **NaBr,** respectivement. La température de cristallisation a la même tendance : T_c diminue de **526°C (y=0 at.%)** à **474°C (y=10.067 at.%)** et **455°C (y=10.067 at.%)** pour les verres avec **NaI** et **NaBr,** respectivement. Ce changement de T_g pour les verres de ces deux systèmes a presque la même explication que pour les échantillons du système avec **NaCl**. Cette diminution des températures est attribuée à la rupture progressive des liaisons **Ge-S** ou **Ga-S** ce qui provoque la formation de $Ga(Ge)S_{3/2}X^-$ et la diminution de la connectivité du réseau vitreux **[79].**

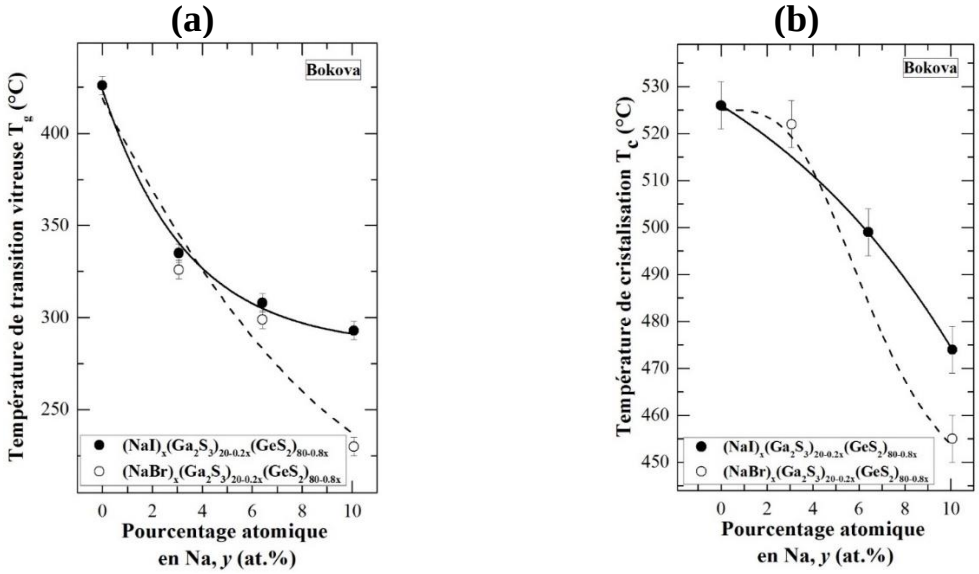


Figure I.45. Evolution de la température de transition vitreuse T_g **(a)** et de la température de cristallisation T_c **(b)** dans les systèmes ternaires $(NaI)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ et $(NaBr)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ en fonction du pourcentage atomique de **Na**.

I.6.4 Discussion pour les systèmes $(NaX)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$, X=$Cl^-$, I^-, Br^-.

La réalisation de l'étude des paramètres macroscopiques des systèmes vitreux $(NaX)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ (**X=Cl^-, Br^-, I^-**) a permis de voir les différentes tendances du changement de la densité qui peut être expliquer simplement en comparant les densités ***d*(NaX)** et ***d*(matrice)** :

1. $(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$:2.165 g/cm^3 < 2.92 g/cm^3→ cela explique la diminution de la densité avec l'augmentation de **NaCl** dans le matrice ;
2. $(NaBr)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$:(3.21/2.92)g/cm^3=1.09≈1→ cela explique presque l'absence du changement de la densité avec l'augmentation de **NaBr** dans le matrice ;
3. $(NaI)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$:3.67 g/cm^3 >2.92g/cm^3→ cela explique l'augmentation de la densité avec l'augmentation de **NaI** dans le matrice.

En parlant du volume atomique moyen V_a , les valeurs de ce paramètre ne changent pas remarquablement dans les trois cas. Cependant on peut noter l'augmentation négligeable de V_a pour le système avec **NaI**. Ce changement peut être expliqué par une taille des ions I^- qui est plus grand que celle de Cl^- et Br^-. L'augmentation de la quantité des grands ions I^- provoque la dilatation significative de la matrice et par conséquent l'accroissement de V_a.

Les résultats pour la température de transition vitreuse T_g présentent une diminution de ces valeurs :

1. $(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$: de 426°C (**x=0 mol.%**) à 283°C (**x=30 mol.%**) ;
2. $(NaBr)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$: de 326°C (**x=10 mol.%**) à 230°C (**x=30 mol.%**);
3. $(NaI)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$: de 335°C (**x=10 mol.%**) à 293°C (**x=30 mol.%**).

Dans **le paragraphe I.6.2** on a expliqué la cause de la diminution de T_g pour le système $(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ qui convient probablement pour expliquer le changement similaire de ce paramètre pour les systèmes avec **NaBr** et **NaI**.

I.7 Conclusion

Au cours de ce premier chapitre, les caractéristiques physiques et thermiques des systèmes vitreux **Tl-Ge-S**, **Ag-Ge-S**, **Ag-Tl-Ge-S** et **NaX-Ga_2S_3-GeS_2** (**X=Cl^-, Br^-, I^-**) ont été mesurées et analysées. Pour les verres contenant un seul cation, l'évoluation monotone de la

densité et de la température de transition vitreuse est observée avec l'ajout du cation/anion dans la matrice hôte. Les mesures **DSC** ont révélé le renforcement de la capacité à vitrifier et de la stabilité thermique au milieu du domaine vitreux.

Dans les systèmes vitreux à cations mixtes $\mathbf{(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}}$, $\mathbf{(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}}$, et $\mathbf{(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}}$, une déviation négative de l'additivité de la température de transition vitreuse a été observée avec le minimum pour les compositions dans la gamme de la fraction $\mathbf{r = Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)}$ compris entre **r=0.1** et **r=0.3**. Le changement non-monotone de $\boldsymbol{T_g}$ assure la présence de l'effet de cations mixtes pour ces verres.

Quant au volume atomique moyen, il faut constater la présence de la dépendance de $\boldsymbol{V_a}$ avec la taille du cation ou de l'anion ajouté pour tous les systèmes.

Références

[1] M.M.Schultz, Glass: structure, propeties and application, 1996.

[2] J. E.Shelby, Introduction to glass science and technology, Moscou "MIR" 2006, p.9.

[3] A.A.Taguer, La physico-chimie des polymèrs, Moscou, "Goshimizdat", 1963.

[4] L. Cormier, *GDR Verres, Cargese, March 27-31, 2017.*

[5] W. Viane, G. H. Moh,, *N. Jb. Miner. Abb. , 119, 2, 113-114 (1973).*

[6] E. Bychkov, *GDR Verres, Cargese, March 27-31, 2017.*

[7] J. L. Souquet, A. Kone, et M. Levy, « Theory and applications of amorphous solid for electrochemical cells », Solid State Microbatteries,p. 301, 1990.

[8] M. Massot, « Les verres conducteurs ioniques - Propriétés et applications », Mécanique Matériaux Electr., vol. 437, p. 15.

[9] A. Seddon, *Journal of Non-Crystalline Solids 184 (1995) 44-50.*

[10] 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, no 12, p. 2946-2950, 1998.

[11] 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.

[12] 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, no 10-12, p. 677-680, 2003.

[13] D. Pathinettam Padiyan, A. Marikani, et K. . Murali, « Structural, optical and photoelectrical properties of vacuum evaporated Cd0.3Sn0.7Se thin films », J. Alloys Compd., vol. 365, no 1-2, p. 8-14, févr. 2004.

[14] B. Bureau, X. H. Zhang, F. Smektala, J.-L. Adam, J. Troles, H. Ma, C. Boussard-Plèdel, 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.

[15] 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.

[16] R. K. Watts, M. de Wit, et W. C. Holton, « Nonoxide Chalcogenide Glass Films for Integrated Optics », Appl. Opt., vol. 13, no 10, p. 2329-2332, oct. 1974.

[17] V. Nazabal, M. Cathelinaud, W. Shen, P. Nemec, 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., vo.

[18] 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, no 1-2, p. 252-2.

[19] 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, no 12, p. 907-913, déc. 2.

[20] 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, no 1, p. 23-32, août 2003.

[21] 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, no 2-3, p. 273-278, nov. 2006.

[22] 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, no 1-3, p. 187-192, oct. 2001.

[23] Z. Yang, G. Tang, L. Luo, et W. Chen, « Glass formation and properties of GeSe2–Ga2Se3–MX (MX is alkali halide) chalcohalide glasses », Mater. Res. Bull., vol. 43, no 12, p. 3596-3600, déc. 2008.

[24] 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, no 1, p. 129-132, 2007.

[25] 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, no 3, p. 697-702, mars 2012.

[26] 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, no 23-25, p. 2411-2415, juill. 2006.

[27] 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.

[28] 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 », p. 637-642, déc. 2004.

[29] 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, no 2, p. 245-254, Fev 2008.

[30] 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, no 5, p. 2849-2856, 1991.

[31] 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, no 1-2, p. 258-261, juill. 2000.

[32] S. Liu, J. Wei, et F. Gan, « Optical nonlinear absorption characteristics of crystalline Ge2Sb2Te5 thin films », J. Appl. Phys., vol. 110, no 3, p. 033503-033503-7, août 2011.

[33] 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, no 1, p. 59-62, janv. 1998.

[34] L. . Wahab, « Transport properties of S0.8Se16M0.2 (M = Al, Ag or Cu) system », Mater. Chem. Phys., vol. 80, no 2, p. 401-404, mai 2003.

[35] 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 CuxAs40−xTe60−ySey semiconduccng g.

[36] 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.

[37] 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, no 3.

[38] 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.

[39] 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, no 6, p. 566-568, nov. 2000.

[40] 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, no 1, p. 108-112, mars 2007.

[41] P. Boolchand et W. J. Bresser, « Mobile silver ions and glass formation in solid electrolytes », Nature, vol. 410, no 6832, p. 1070-1073, avr. 2001.

[42] 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.

[43] A. Pradel et M. Ribes, « Lithium chalcogenide conductive glasses », Mater. Chem. Phys., vol. 23, no 1-2, p. 121-142, août 1989.

[44] 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 Ilschner (print), Edward J.

Krame.

[45] 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.

[46] 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, no 33-34, p. 1777-1784, janv. 2008.

[47] Y. G. Vlasov et E. A. Bychkov, « ION-SELECTIVE CHALCOGENIDE GLASS ELECTRODES. », Ion-Sel. Electrode Rev., vol. 9, no 1, p. 5-93, 1987.

[48] V. S. Vassilev et S. V. Boycheva, « Chemical sensors with chalcogenide glassy membranes », Talanta, vol. 67, no 1, p. 20-27, juill. 2005.

[49] M. Milochova et E. Bychkov, « Lead detection in industrial atmospheric particles », J. Phys. Soc. Jpn., vol. 79, no SUPPL. A, p. 173-176, 2010.

[50] E. Bychkov, Y. Tveryanovich, et Y. Vlasov, Chapter 3 Ion conductivity and sensors, vol. 80. 2004.

[51] R. Tomova, R. Stoycheva-Topalova, et A. Buroff, « Ion-selective membranes based on chalcogenide glasses », J. Optoelectron. Adv. Mater., vol. 7, no 3, p. 1399-1406, 2005.

[52] 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.

[53] M.E. Dric, P.B. Boudberg, G.S. Burhanov, A.M. Dric, V.M. Panovko, Les propriétés des élements, Moscou, « Métallurgie », 1985.

[54] C.T. Moynihan, A.J. Easteal, J. Wilder and J. Tucker, *J. Phys. Chem.,* 78 (1974) 2673.

[55] A. Hruby, «Evaluation Of Glass-Forming Tendency By Means Of DTA,» *Czechoslovak Journal of Physics Section B 1972. B 22(11) p. 1187.*

[56] M.Bokova, I.Alekseev, D.Kalyagin, V.Tsegelnik, Y.Ermolenko, E.Bychkov, *Solid State Ionics,* 253 (2013) 101-109.

[57] M.Bokova, I.Alekseev, E.Bychkov, *Physics Procedia,* 44 (2013) 35-44.

[58] M.Bokova, I.Alekseev, E.Bychov, *J Electroceram*, 34 (2015) 63-68.

[59] E.Robinel, B.Caretye , M.Ribes , «Silver sulfide based glasses (I). Glass forming regions, structure and ionic conduction of glasses in GeS2-Ag2S and GeS2-Ag2S-AgI systems.,» *Journal of Non-Crystalline Solids,* 57 (1983) 49-58.

[60] F.Salam , S.Sh.Soulayman,J.C.Giuntini, J.V.Zanchetta , «Frequency-dependent ionic conductivity in (Ag2S)x(GeS2)1-X glasses,» *Solid State Ionics,* 83 (1996) 235-243.

[61] E.Bychkov, V.Tsegelkin, Yu. Vlasov, A.Pradel, M.Ribes, «J.Non-Cryst.Solids,» pp. 208 (1991) 325-330.

[62] J.Akola, B.Beuneu, R.O. Jones, P.Jóvári, I.Kaban, J.Kolář, I.Voleská and T.Wágner, *Journal of Physics: Condensed Matter,* p. 27 (2015) 485304 (10pp).

[63] E.Bychkov, D.L.Price, A.Lapp, «J.Non-Cryst.Solids,» pp. 293-295 (2001) 211-219.

[64] Y.Kawamoto, S.Tsuchihashi, *J.Am.Ceram.Soc,* 54 (1971) 131.

[65] E.A.Zhilinskaya, V;N;Lazukin, N.Kh.Valeev, A.K.Oblaso, *J.Non-Cryst.Solids,* 124 (1990) 48.

[66] H.Takebe, H.Maeda, K.Morinaga, *J.Non-Cryst. Solids,* 291 (2001) 14-24.

[67] A.Bytchkov, G.J.Cuello, S.Kohara, C.J.Benmore, D.L.Price, E.Bychkov, *Phys.Chem.Chem.Phys,* 15 (2013) 8487-8494.

[68] M.Bokova, I.Alekseev, E.Bychkov, «Mixed cation effect Ag2S-Tl2S-GeS-GeS2 glasses : conductivity and tracer diffusion studies,» *Solid State Ionics,* 273 (2015) 55-58.

[69] E.Day, «Mixed alkali glasses – their properties and uses,» *J. of Non-Cryst.,* 21 (1976) 343-372.

[70] A.Bunde, «Anomalous ionic transport in glassy electrolytes,» *Il Nuovo Cimento D,* 16(8) (1994) 1053-1063 .

[71] M.D.Ingram, *Glastech.Ber.Glass Sci.Technol. ,* 67 (1994) 151-155.

[72] M.P. Thomas, N.L. Peterson, E. Hutchinson, *J. Am. Ceram. Soc.,* 68 (1985) 99–104.

[73] A. Pradel, M. Ribes, *J. Non-Cryst. Solids,* 172–174 (1994) 1315–1323.

[74] B. Gee, H. Eckert, A. Pradel, G. Taillades, M. Ribes, *J. Non-Cryst. Solids,* 215 (1997) 32–40.

[75] A. Bolotov, E. Bychkov, Yu. Gavrilov, Yu. Grushko, A. Pradel, M. Ribes, V. Tsegelnik, Yu. Vlasov , *Solid State Ionics,* 113–115 (1998) 697–701.

[76] C. Rau, P. Armand, A. Pradel, C.P.E. Varsamis, E.I. Kamitsos, D. Granier, A. Ibanez, E. Philippot, *Phys. Rev. B,* 63 (2001) 184-204.

[77] M. Kassem, D. Le Coq, M. Bokova, E. Bychkov, *Solid State Ionics,* 181 (2010) 466–472.

[78] A.Tverjanovich, Yu.S.Tveryanovich, S.Loheider, «Raman spectra of gallium sulfide based glasses,» *J. of Non-Cryst.Solids,* 208 (1996) 49-55.

[79] A.Bréhault, S.Cozic, R.Boidin, L.Calvez, E.Bychkov, P.Masslin, X.Zhang, «Influence of NaX (X=I or Cl) additions on GeS2-Ga2S3 based glasses,» *Jour.of Solid State Chemistry,* 220 (2014) 238-244.

Chapitre II

CONDUCTIVITE DES VERRES DES SYSTEMES

$(Tl_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$, $(Ag_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$,
$(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$,
$(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$,
$(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$,
$(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$,
$(NaX)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ ($X=Cl^-, Br^-, I^-$)

II.1 Introduction

La conductivité électrique d'un matériau solide représente la capacité des électrons et/ou des ions qui le composent à se déplacer sur de longue distance. D'habitude un seul de ces deux porteurs de charge assure la conductivité cependant il existe les matériaux dans lesquels les conductivités électronique et ionique se manifestent simultanément **[1].**

La caractéristique principale de la conductivité électrique est la résistance ***R***. Ce paramètre présente la mesure de l'opposition des matériaux solides contre l'établissement du courant électrique :

$$\boldsymbol{R = \rho * \frac{L}{S}} \quad \textbf{(II.1)}$$

où $\boldsymbol{\rho}$ est la résistivité, $\boldsymbol{L/S}$ est un facteur géométrique de l'échantillon ($\boldsymbol{L}$ = épaisseur, $\boldsymbol{S}$ = surface). La résistivité montre la résistance d'un matériau de **1 m** longueur et de **1 m^2** de section.

La conductivité électrique $\boldsymbol{\sigma}$ est l'inverse de la résistivité :

$$\boldsymbol{\sigma = \frac{1}{\rho}} \quad \textbf{(II.2)}$$

ou

$$\boldsymbol{\sigma = \frac{1}{R} * \frac{L}{S}} \quad \textbf{(II.3)}$$

Ce paramètre peut être défini pour tous les matériaux en utilisant l'équation suivante :

$$\boldsymbol{\sigma = \Sigma_i n_i e_i \mu_i} \quad \textbf{(II.4)}$$

où $\boldsymbol{n_i}$ – le nombre des porteurs de charges $\boldsymbol{i}$, $\boldsymbol{e_i}$ et $\boldsymbol{\mu_i}$ – leurs charge et mobilité. Le **tableau II.1** présente les valeurs typiques de la conductivité des conducteurs des groupes différents. D'habitude cette caractéristique dépend de la température et augmente avec l'accroissement de celle pour tous les matériaux sauf les métaux **[1].**

Le tableau II.1. Les valeurs typiques de la conductivité électrique **[1].**

Le type de la conductivité	Le matériau	σ, S cm^{-1}
La conductivité ionique	Cristal ionique	$<10^{-18}$-10^{-4}
	Electrolyte solide	10^{-3}-10^{1}
	Electrolyte liquide	10^{-3}-10^{1}
La conductivité électronique	Métaux	10^{1}-10^{5}
	Semiconducteur	10^{-5}-10^{2}
	Diélectrique	$<10^{-12}$

II.1.1 La conductivité électronique

II.1.1.1 Généralité

Il existe plusieurs concepts théoriques liés avec les processus électroniques dans les corps non cristallins. Les substances non cristallines comprennent les métaux liquides et les semi-conducteurs, les verres et les films amorphes produits par l'évaporation, la pulvérisation ou par une autre méthode. **Mott et Davis [2]** ont montré que le premier concept, également valable pour les matériaux cristallins et non cristallins, est la densité des états électroniques **N(E).** En général, les données disponibles suggèrent que la forme **N(E)** dans un liquide ou dans un solide non cristallin ne diffère pas largement dans le cristal, sauf pour quelques détails tels que les états localisés dans la gamme d'énergie interdite ou la bande interdite dans les semi-conducteurs. **Anderson [3]** a donné un critère quantitatif pour la localisation d'électron (**Figure II.1 et II.2**).

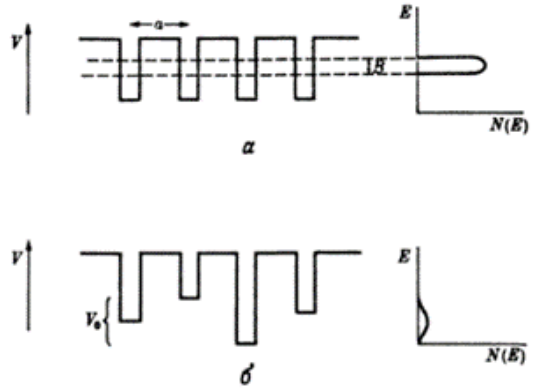


Figure II.1. **(a)** Puits de potentiel pour un réseau cristallin. **(b)** Puits de potentiel pour le réseau **Anderson**. Les états de densité **N(E)** sont aussi montrés.

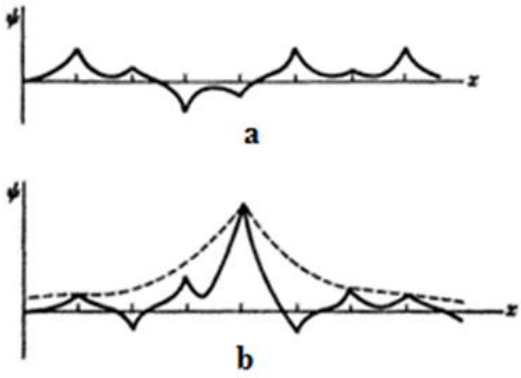


Figure II.2. Forme de la fonction d'onde dans le modèle d'**Anderson** : **(a)** les états ne sont pas localisés (prolongés); **(b)** localisation forte.

Tout d'abord**, Gubanov [4]** puis **Banyai [5]** ont suggéré que les états à la proximité des bords de bande de conduction ou de valence dans la plupart des matériaux non-cristallins sont localisés. En effet, le concept d'états localisés est très simple : ils sont tout simplement «pièges» pour les porteurs injectés. En outre, au sommet de la bande de valence et au fond de la bande de conduction, ces états localisés doivent nécessairement se produire dans un matériau désordonné.

Si dans n'importe quel matériau non-cristallin, les états sont localisés au bord de la bande, alors il doit exister une énergie E_c séparant les états localisés et délocalisés, comme d'abord indiqué par **Mott [6]** (**Figure II.3**). **Cohen, Fritzsche**, et **Ovshinsky [7]** ont appelé cette énergie « limite de mobilité ». Pour les énergies inférieures à cette limite, un électron se déplace en sautant. Cette mobilité disparaît à $T=0K$, même si les fonctions d'onde des états voisins se chevauchent. Comme l'énergie E est juste au-dessus de E_c, avec $E \cong E_c$, la conductivité a une valeur finie, appelée « conductivité métallique minimale »(**Figure II.4**).

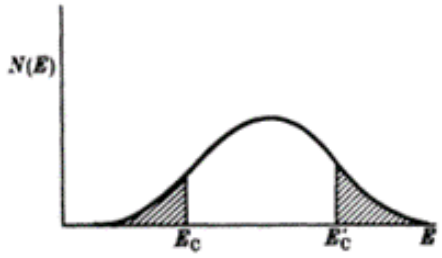


Figure II.3. Densité d'états dans le modèle d'**Anderson** lorsque les états ne sont pas localisés dans le centre de la bande. Les états localisés sont présentés dans la partie ombrée. E_c, E'_c séparent les régions des états localisés et non localisés.

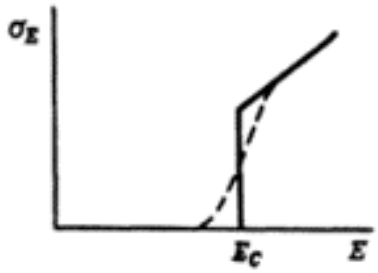


Figure II.4. La conductivité σ_E à $T=0K$ en fonction d'E: la ligne complète est la conductivité électronique σ_{dc} et la ligne pointillée est la conductivité électronique $\sigma_{ac}(\omega)$.

Pour $T>0K$ et l'excitation d'électron au-dessus de la limite de mobilité, la conductivité électronique a une forme exponentielle (**Figure II.5**):

$$\sigma = \sigma_{min} exp[-\frac{(E_c - E_F)}{kT}] \qquad \textbf{(II.5)}$$

où E_F est **l'énergie de Fermi**. La conductivité métallique minimale était calculée par **Mott [6],** $\sigma_{min} \approx 10^2 - 10^3$ **S cm**$^{-1}$ en fonction des paramètres modèles.

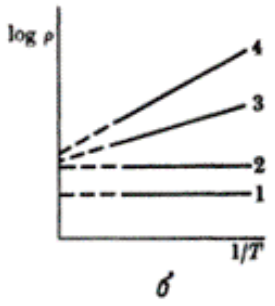


Figure II.5. Tracés de la résistivité $log\ \rho$ en fonction $1/T$ ($\rho = 1/\sigma$) pour des valeurs de V_0/B augmentants de courbe **1** à **4**, où V_0 est un potentiel aléatoire dans le modèle d'Anderson et B est la largeur de raie crystalline (pour plus de details voir la **figure II.1**). La courbe **2** montre la valeur de ρ pour E_F à E_c, de façon que $1/\rho(T)$ pour cette courbe est la conductivité métallique minimale σ_{min}.

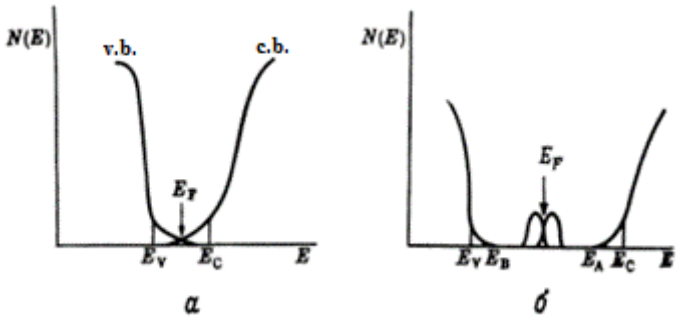


Figure II.6. La densité d'états dans les semi-conducteurs amorphes non-cristallin : **(a)** le modèle de Cohen-Fritsche-Ovshinsky **[7]**, et **(b)** modèle de Mott **[6]** avec les états dans le gap en raison de liaisons pendantes agissant comme donneurs profonds au-dessous d'accepteurs ; E_V et E_C sont les énergies de séparation des états localisés et étendus dans les bandes de valence et de conduction, respectivement ; $\Delta E = E_C - E_A$ et $\Delta E' = E_B - E_V$ sont les largeurs de bande d'états électroniques localisés dans les bandes de valence et da conductio

Deux modèles les plus communs des semi-conducteurs amorphes sont présentés sur la **figure II.6.** Le modèle **Cohen-Fritzsche-Ovshinsky [7]** suggère un pseudo-gap pour les matériaux non-cristallins lorsque les états localisés des bandes de conductions et de valence se chevauchent dans la bande interdite du semi-conducteur. En revanche, **Mott [6]** suppose une bande interdite réelle pour les semi-conducteurs amorphes avec $N(E)=0$ au-dessus et au-dessous d'énergies limitantes E_A et E_B, qui correspondent aux plus bas états électroniques localisés dans la bande de conduction et aux plus hauts états électroniques localisés dans la bande de valence, respectivement.

L'excitation électronique dans les états localisés E_A entraîne également une conductivité qui dépend exponentiellement de la température :

$$\sigma = \sigma_{hop} exp[-\frac{(E_A - E_F)}{kT}] \quad \textbf{(II.6)}$$

mais le facteur pré-exponentielle σ_{hop} est très petit devant σ_{min}, avec un rapport $\sigma_{hop}/\sigma_{min}$ de l'ordre de $\mathbf{10^{-2} - 10^{-3}}$ **[2].**

II.1.1.2 Cas des verres de chalcogénures

Les verres chalcogénures sans métaux ont une conductivité du type électronique **[8], [9], [10].** Les propriétés électriques de ces verres sont liées généralement avec les propriétés appropriées des chalcogènes élémentaires. Le soufre appartient aux diélectriques, le tellure aux sémiconducteurs, le sélénium occupe une position intermédiaire **[11].**

Les conductivités typiques de certains verres de chalcogénures sont présentées à la **figure II.7**. On peut remarquer tout d'abord que les systèmes à base de soufre font partie 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 $\mathbf{8.5*10^{-9}}$ pour $\mathbf{As_2Se_3}$ à $\mathbf{2.5*10^{-4}\ S.cm^{-1}}$ pour $\mathbf{As_2Te_3}$ à température ambiante avec des énergies d'activation de **0.74** et **0.29 eV** respectivement **[12], [13].**

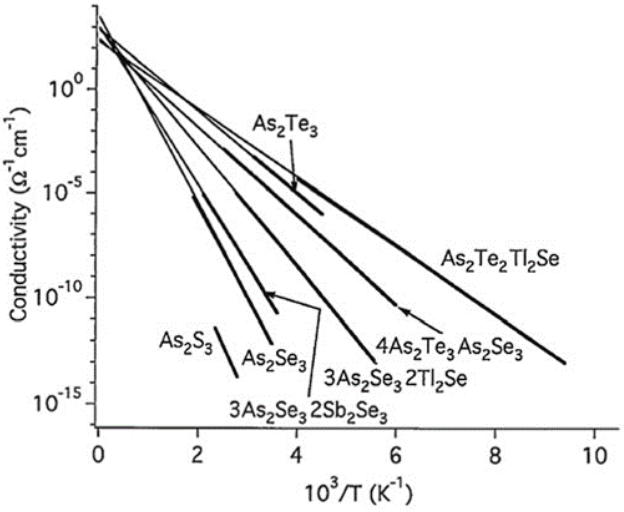


Figure II.7. Evolution de la conductivité en fonction de la température pour des verres de chalcogénures typiques **[2]**

L'insertion d'éléments dans la matrice hôte par exemple le lithium (**Z = 3**) ou l'argent (**Z = 47**) permet d'augmenter la conductivité **[14], [15]** grâce à l'apport de ces cations mobiles correspondant alors au phénomène de transport ionique.

II.1.2 La conductivité ionique

Pour la première fois, la conductivité des électrolytes solides a été étudiée en détail par **Tubandt [16].** Des expériences ont montré que la conductivité ionique et le nombre de

transport dépendent fortement de la pureté de l'échantillon étudiée et encore des conditions de sa préparation. De plus, on a identifié deux domaines de cette dépendance :

1. La région de la **conductivité extrinsèque :** les températures sont assez basses et cette dépendance est particulièrement importante ;
2. La région de la **conductivité intrinsèque** : les températures sont plus élevées et la conductivité ne dépend plus de ces facteurs.

La conductivité ionique des solides indique la présence de défauts dans la structure cristalline. C'est **Frenkel (1926)** qui a posé pour la première fois la question consacrée aux causes de la conductivité ionique. Il a suggéré que, en raison des fluctuations thermiques, les ions peuvent acquérir suffisamment d'énergie pour quitter les positions normales dans les sites du réseau et se déplacer dans les positions entre ceux (**figure II.8(b)**).

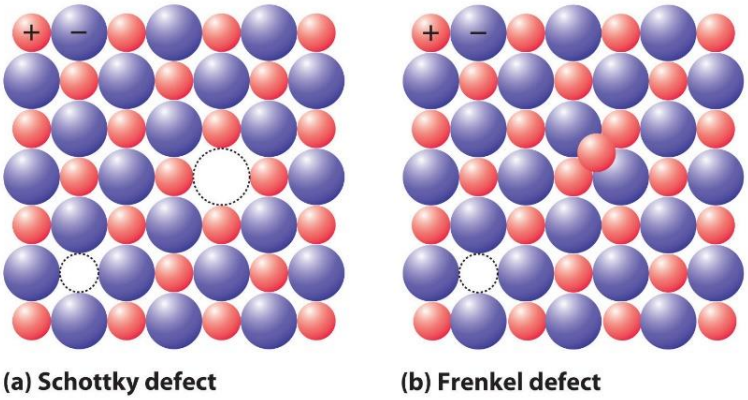


Figure II.8. Le défaut de **Schottky(a)** et le défaut de **Frenkel (b**).

Après **Shottky (1935)** a montré que les ions peuvent manquer dans le cristal réel c'est-à-dire certains les sites du réseau peuvent être inoccupés (**figure II.8(a)**). Puisqu'il doit exister la balance des charges électriques, les quantités des vacances d'anion et ceux de cation doivent être égales **[16].**

En général on peut distinguer des principaux mécanismes de diffusion des ions dans les solides (**figure II.9**) **[17]**:

1. **L'échange directe** : un ion ***i*** s'échange avec un ion ***j***. Ce mécanisme est très peu probable dans les composés binaires iono-covalents, à cause des distorsions et des répulsions locales énormes qu'il provoquerait.
2. **L'échange par cycle** est une variante du mécanisme précédent. Il implique un mouvement coopératif peu probable de plusieurs espèces.
3. **Le mécanisme lacunaire**, suivant lequel le déplacement s'effectue par passage d'un atome d'un site normal à un site vacant voisin ; cet atome pourra poursuivre son déplacement quand une nouvelle lacune – ou la lacune précédente – arrivera (ou reviendra) à son voisinage.

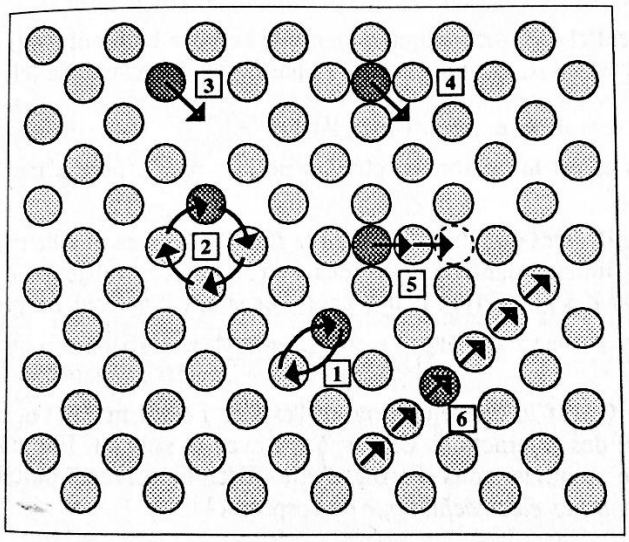


Figure II.9. Schéma des principaux mécanismes de diffusion.

4. **Le mécanisme interstitiel direct**, dans lequel un atome passe d'un site interstitiel du réseau à un autre site interstitiel voisin vide.
5. **Le mécanisme interstitiel indirect** : l'atome en position interstitielle chasse dans un site interstitiel libre voisin un atome de même nature situé sur un site normal.
6. Des mécanismes de sauts coopératifs, par exemple du type « **crowdion** », ont été proposés pour expliquer la conductivité dans certains conducteurs ioniques contenant une grande concentration de porteurs mobiles.

Au début des années **1970** il est apparu le terme de « superconducteur ioniques » qui désigne des cristaux dont la conductivité ionique devient, à partir d'une certaine température, « anormalement élevée » par rapport à celle des cristaux ioniques habituels. Pour les cristaux superconducteurs à température ordinaire, la conductivité peut dépasser **10^{-2} S cm^{-1} [17]**.

La dépendance de la conductivité avec la température est une caractéristique importante pour les électrolytes solides. Des exemples de ces dépendances pour certains composés sont présentés sur la **figure II.10**.

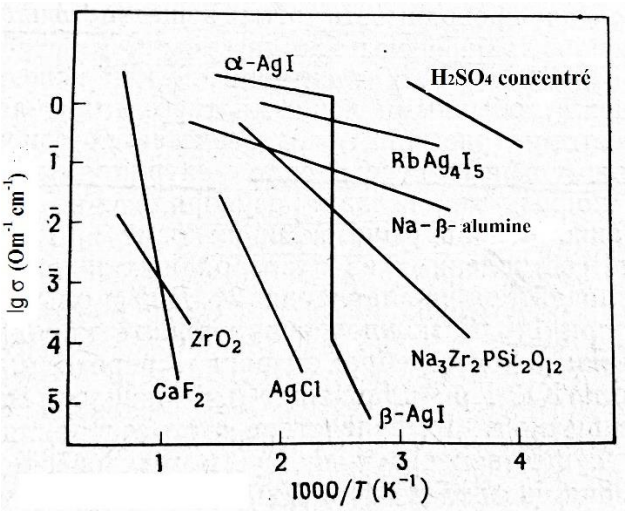


Figure II.10. La conductivité ionique des électrolytes solides **[1]**.

Il est important de noter que la conductivité des superconducteurs n'augmente pas si significativement avec la croissance de la température que celle des cristaux ioniques classiques. Il existe une autre caractéristique de ces solides : un intervalle limité des températures pour leur existence. De plus, **la figure II.10** présente le changement de la conductivité de **AgI** qui est typique pour beaucoup de superconducteurs ioniques : une augmentation brusque, de plusieurs ordres de grandeur, de la conductivité ionique à la température caractéristique du composé. Dans ce cas l'évolution significative correspond au passage d'une structure hexagonale ***α*-AgI** à une structure cubique ***β*-AgI**. La valeur très élevée de la conductivité ionique de la phase ***α*-AgI** s'explique par l'apparition d'un désordre important dans le sous-réseau cationique **[17].**

Un autre exemple de superconducteur ionique est l'alumine ***β*** dopé par les cations monovalents $\mathbf{M}^+$. La structure de l'alumine ***β*** présente un sous-réseau bidimensionnel à travers lequel les porteurs cationiques peuvent se déplacer facilement. Il faut noter en particulier le faible taux d'occupation des sites cationiques dans ce type de composé. Des études de diffusion dans plusieurs alumines-***β*** (M = Na^+, Li^+, K^+, Rb^+, Ag^+ et Tl^+) ont montré que le rayon du cation monovalent $\mathbf{M}^+$ est un facteur déterminant pour la mobilité. Un minimum d'énergie d'activation de migration ionique apparait pour un rayon voisin de celui de l'ion $\mathbf{Na}^+$ **[17].**

II.1.2.1 Mécanismes de transport ionique dans les verres

Depuis sa découverte au ***19ème*** siècle **[18]**, le transport ionique dans les verres a été largement étudié afin de comprendre ses mécanismes et de trouver ses applications potentielles **[19], [20], [21], [22], [23], [24], [25], [26], [27], [28], [29]**. La plupart des matériaux vitreux présentent un réseau covalent avec une large distribution de lacunes où les ions faiblement liés peuvent migrer sous l'action d'un gradient de potentiel électrique. La particularité des verres consiste au fait que ce réseau peut souvent exister dans un très large domaine de composition. 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 **[30], [31], [32].**

D'une manière générale, la conductivité est donnée par la relation **(II.4)**. On a de plus la relation :

$$\boldsymbol{n = n_0 exp(-\frac{\Delta Ec}{kT})} \qquad \textbf{(II.7)}$$

où $\boldsymbol{n_0}$ représente le nombre total d'ions apportés par le modificateur et $\boldsymbol{\Delta E_c}$ est l'énergie de création de porteurs mobiles.

L'expression de la mobilité est déduite du coefficient de diffusion à partir de l'équation de **Nernst-Einstein** :

$$\mu kT = ZeD \quad \textbf{(II.8)}$$

$$D = \alpha\lambda^2\nu_0 exp(-\frac{\Delta E_m}{kT}) \quad \textbf{(II.9)}$$

où α est un paramètre lié à la dimensionnalité du matériau, λ est la distance du saut de la charge d'un site à l'autre, ν_0 est la fréquence de saut, ΔE_m est l'énergie de migration des porteurs mobiles.

Donc, combinant les équations **(II.4), (II.7)-(II.9)** on obtient :

$$\sigma = \frac{(Ze)^2\lambda^2 n_0 \nu_0 \alpha}{kT} \exp(-\frac{\Delta E_c + \Delta E_m}{kT}) \quad \textbf{(II.10)}$$

Le plus souvent la conductivité est exprimée sous la forme simplifiée suivante :

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} exp(-\frac{E_\sigma}{kT}) \quad \textbf{(II.11)}$$

La lecture de la conductivité en fonction de la température permet de déduire la valeur de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel. Ce dernier, mesuré expérimentalement, dépend de la concentration des porteurs n_0, de la distance moyenne du saut λ et de la fréquence d'apparition du saut ν_0.

Un certain nombre de théories ont été proposés pour prendre en compte les différents aspects de la conductivité ionique dans les verres et déterminer laquelle de deux grandeurs physiques n ou μ influe le plus sur la conductivité. Il faut noter les modèles suivants **[33]:**

1. **Modèle de l'électrolyte fort**

Ce modèle a été proposé en **1954** par **Anderson** and **Stuart** et on l'appelle souvent « **Anderson-Stuart model** » **[34].** Dans ce cas on suppose que la densité effective des porteurs n_i est indépendante de la concentration des ions ou de la température mais c'est la mobilité μ_i qui varie en fonction de ces paramètres.

En suivant ce modèle, l'énergie d'activation E_σ est nécessaire pour le saut de cation X du côté gauche où il est lié avec l'anion A non pontant au côté droit où le cation sera lié avec un autre anion B (**figure II. 11**).

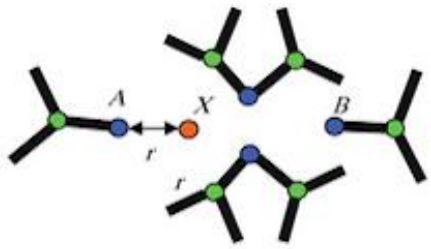


Figure II.11. Une illustration schématique de cation dans le verre binaire suivant **Anderson-Stuart model**

Anderson et **Stuart** ont considéré que l'énergie d'activation de la migration d'un ion E_σ pouvait être décomposée en deux parties **[34]:**

$$E_\sigma = E_b + E_s \quad \textbf{(II.12)}$$

où E_b est l'énergie pour vaincre les forces éléctrostatiques qui retiennent l'ion dans son site, E_s est l'énergie supplémentaire pour déformer localement la structure de telle sorte que l'ion mobile puisse passer dans le site voisin sans contrainte stérique.

Martin et **Angell** proposent, dans le cas de verres silicatés, de calculer E_σ par l'équation **[35]**:

$$E_\sigma = \frac{\beta z z_0 e^2}{\gamma(r+r_0)} + 4\pi G r_D (r-r_D)^2 \quad \textbf{(II.13)}$$

où β est un paramètre de réseau dépendant de la distance entre sites voisins, r – le rayon du cation mobile, z et z_0 sont respectivement les charges du cation mobile et de l'oxygène, r_D est le rayon, en l'absence de contrainte, du passage qu'aura à franchir l'ion mobile, G est le module élastique du verre et γ est un paramètre de covalence. Cette théorie a permis d'expliquer la variation de l'énergie d'activation en fonction de la composition de verres silicates alcalins.

2. Modèle de l'électrolyte faible

C'est **Ravaine** et **Souquet** qui ont proposé ce modèle en **1977 [36], [37]**. Dans ce cas on suppose que le terme μ_i est indépendant de la concentration ionique et a une faible dépendance de la température tandis que n_i dépend fortement de ces deux paramètres à la fois.

On suggère l'existence de deux populations distinctes d'ions : «la population mobile » et «la population immobile ». La concentration d'ions mobiles n_i est l'un des paramètres clés pour contrôler l'amplitude de la conductivité ionique dans les solides ioniques/superioniques. L'électrolyte faible signifie une situation dans laquelle le nombre d'ions libres est relativement plus petit qu'il devrait être. Selon **weak-electrolyte model**, les ions libres sont la population mobile, tandis que le reste des ions appartient à la catégorie de la population immobile. Cependant, les ions immobiles peuvent commencer à se déplacer dans les systèmes électrolytiques vitreux mais on a besoin de l'énergie qui est équivalente à l'énergie d'activation E_σ **[38]**. Dans le cas simple d'un verre obtenu par dissolution d'un oxyde modificateur de réseau $\mathbf{M_2O}$ dans un oxyde formateur de réseau, la dissociation de l'oxyde dissous peut s'écrire :

$$\mathbf{M_2O \leftrightarrow OM^- + M^+}$$

Les ions $\mathbf{M^+}$ peuvent être considérés à l'origine comme appartenant à une population immobile. La réaction de dissociation crée des oxygènes non-pontants. Corrélant la conductivité ionique et l'activité thermodynamique, **Ravain et Souquet** ont observé une augmentation importante de la conduction pour un certain nombre de verres à la base de silice ce qui est la suite de l'accroissement de l'activité $\mathbf{M_2O}$. Sur la base de cette hypothèse de l'électrolyte faible, l'énergie d'activation s'écrit :

$$E_\sigma = \frac{\Delta H}{2} + E_m \quad \textbf{(II.14)}$$

où ΔH est l'enthalpie des réactions de dissociation, E_m est la « véritable » énergie d'activation impliquée dans le transport d'ions. Dans ce cas, la conductivité est due principalement aux ions mobiles de dissociation, alors $\Delta H/2 \geq E_m$.

II.1.2.2 Transport ionique pour les verres de chalcogénures

Le transport ionique dans les verres chalcogénures a été observé pour la première fois dans les années soixante-dix **[39], [40]**. 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).

L'étude des systèmes de verres chalcogénures avec une large gamme de composition a montré la possibilité d'existence de plusieurs régimes de conductivité dans lesquels le comportement avec l'augmentation de la concentration en ion est très différent **[41], [42], [43], [44], [45]**:

1. Dans le régime de la percolation obtenue pour les faibles concentrations en ions (**régime I**, **figure II.12 (a)**), une légère augmentation de cette concentration entraîne une augmentation très significative de la conductivité. En effet, dans ce cas des faibles concentrations en modificateur, les ions brisent la structure du réseau et la distance entre ces ions diminue rapidement lorsque la concentration augmente, facilitant ainsi la conduction.
2. Dans un second régime (**régime II**, **figure II.12 (a)**), les ions s'organisent en formant des chemins de conduction préférentiels. L'ajout en ion « agrandit » ces chemins ce qui facilite le transport des charges et donc, on observe l'augmentation de la conductivité. Cependant, ce mécanisme est moins efficace que le précédent. En conséquence, l'augmentation de la conductivité est moins significative.

L'exemple de différents régimes de transport ionique est présenté à la **figure II.12**.

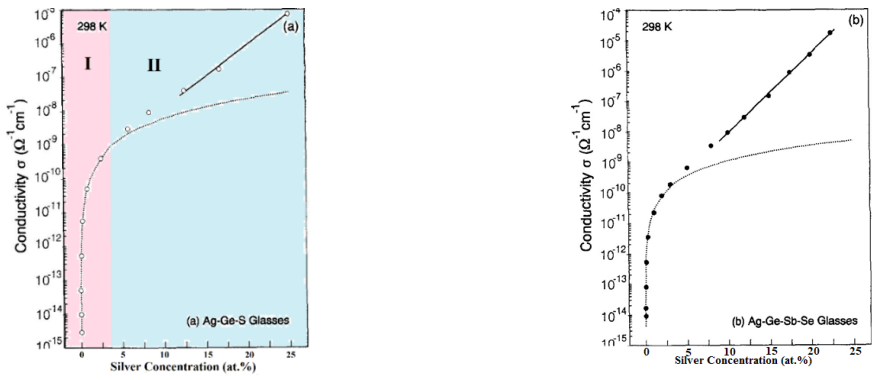


Figure II.12. Conductivité à température ambiante σ_{298} pour **(a) Ag-Ge-S** et **(b) Ag-Ge-Sb-Se [46]**

Dans le domaine de percolation, $\mathbf{x_c < x \leq 2\text{-}3at.\%\ Ag}$ (**Figure II.12),** l'évolution de la conductivité peut être décrite par une loi du type :

$$\boldsymbol{\sigma_i(x,T) = \sigma_0 \cdot T^{-1} \cdot exp\frac{-E_x}{kT}} \qquad \textbf{(II.15)}$$

où $\boldsymbol{\sigma_0}$ est le facteur pré-exponentiel, $\boldsymbol{k}$ la constante de Boltzmann, et $\boldsymbol{T}$ la température

$$\boldsymbol{E_x = E_0 - kT_0 ln\frac{x}{x_c}} \qquad \textbf{(II.16)}$$

où $\boldsymbol{\sigma_i(x,T)}$ est la conductivité de la phase $\boldsymbol{i}$ contenant **x at.%** de **Ag** à la température $\boldsymbol{T}$; $\boldsymbol{E_x}$ représente l'énergie qu'il faut fournir pour induire une mobilité des ions $\mathbf{Ag^+}$ dans le verre ; $\boldsymbol{T_0}$ est 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 $\boldsymbol{ln(x/x_c)}$ est quant à lui lié au nombre de chemins de conduction **[47].**

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** (**l'équation II.11**).

Les résultats similaires ont été obtenus pour les verres conducteur ioniques contenant d'autres cations de petite taille comme $\mathbf{Na^+}$, $\mathbf{Cu^+}$ dans le domaine de composition très large **[48], [49], [50]** Peut-on observer ces différents régimes de transport pour les cations mobiles plus grands ? Récemment, les études portées sur les verres de chalcogénures contenant les cations de $\mathbf{Tl^+}$ et $\mathbf{Rb^+}$ ont confirmé cette hypothèse **[51], [52].** En effet, les verres de thiogermanate de thallium ont montré deux régimes différents de transport ionique : la percolation critique au-dessous de **≈ 5 at.% Tl**, et le régime contrôlé par le modificateur pour les concentrations de thallium plus élevées (**figure II.13**).

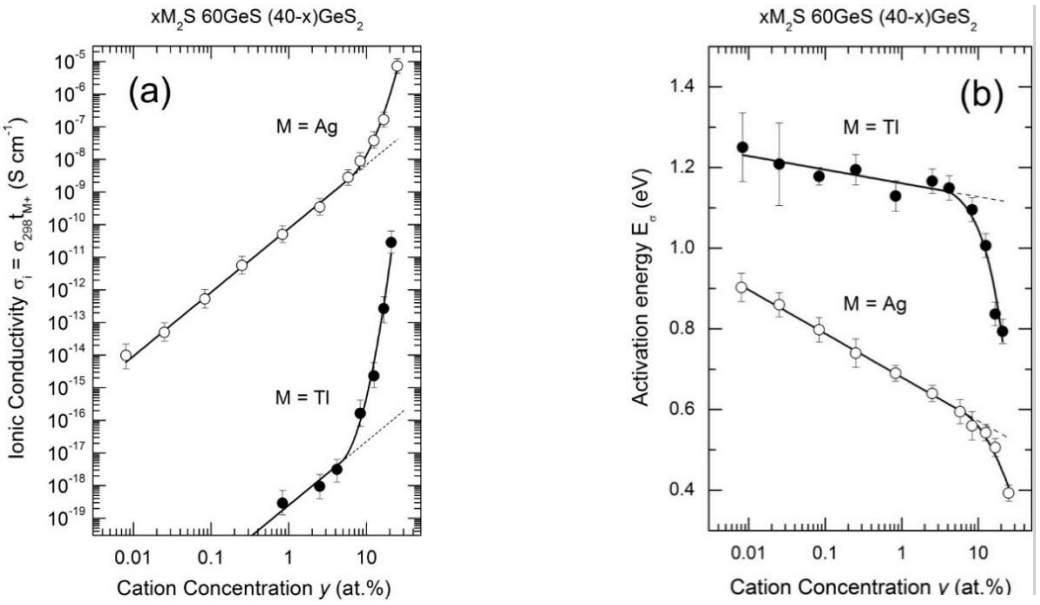


Figure II.13. (a) Conductivité ionique à la température ambiante $\boldsymbol{\sigma_{298}}$ et **(b)** l'énergie d'activation $\boldsymbol{E_\sigma}$ pour les verres (●) $\mathbf{(Tl_2S)_x(GeS)_{60}(GeS_2)_{40\text{-}x}}$ **[51]** et (○) $\mathbf{(Ag_2S)_x(GeS)_{60}(GeS_2)_{40\text{-}x}}$ **[46].**

Par conséquent, la théorie de percolation est une théorie universelle et peut être appliquée pour décrire la variation de la conductivité ionique dans tous les verres quand on change la concentration de cation mobile commençant par les valeurs extrêmement faibles jusqu'aux très élevées.

Pendant ce travail on a réalisé l'étude du système des verres chalcogènures $(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ où la concentration de **Na** a été changée de **0** à **10.07 at.%**. Dans ce chapitre on va présenter les propriétés électriques de ce système notamment deux différents régimes de transport : pour la basse (**x<3.07 at.%**) et la haute (**x>3.07 at.%**) concentration de **NaCl**.

Un autre phénomène intéressant pour le transport ionique est **l'effet d'alcalins mixtes** dont on a commencé à parler dans **le chapitre I**. Les verres avec différents cations mobiles présentent un changement non-monoton 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 **[53], [54]**. De plus, on effectue l'etude de **l'effet d'anion mixte [55], [56], [57], [58]** qui présente un contraste significatif par rapport à propos de l'effet de cation mixte : la déviation positive par rapport à l'additivité de la conduction ionique.

L'effet de cations mixtes a également été observé pour les verres chalcogénures contenant des ions alcalins/argent **[59], [60]** et a été signalé pour les verres contenant des ions cuivre et argent **[61], [62].**

La **figure II.14** permet de voir l'évolution non-monotone des paramètres électriques, σ_{298} et **Ea,** pour la système des verres chalcogénides $0.5[(1-x)Rb_2S\text{-}xAg_2S]\text{-}0.5GeS_2$, $0 \le x \le 1$. Le minimum de la conductivité à la température ambiante est observé dans la même gamme de composition $0.2 \le x \le 0.4$ que la valeur maximale de l'énergie d'activation **[59]**.

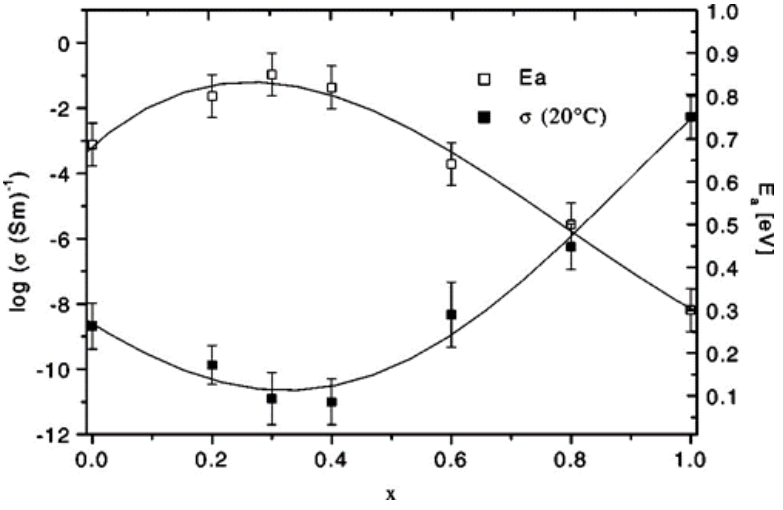


Figure II.14. Conductivité à température ambiante σ_{298} et l'énergie d'activation E_σ, pour le système $0.5[(1-x)Rb_2S\text{-}xAg_2S]\text{-}0.5GeS_2$

Comme on a déjà mentionné dans le **chapitre I**, le choix a été fait d'étudier l'effet de cations mixtes dans les trois systèmes vitreux $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$, $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$ et $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}$ $(GeS_2)_{25}$ dont les résultats liés à la conductivité sont présentés ci-dessous.

II.2 Principe des mesures

II.2.1 Spectroscopie d'impédance

Cette méthode a été appliquée pour la première fois aux électrolytes solides par **J.E. Bauerle [63]**. Elle permet de séparer et d'identifier les différentes réponses relatives à l'électrolyte et aux électrodes.

II.2.1.1 Principe

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

$$U = U_0 \exp(i\omega t) \quad \textbf{(II.17)}$$

$$I = I_{0(\omega)} \exp i(\omega t + \Phi_{(\omega)}) \quad \textbf{(II.18)}$$

U_0 et $I_{0(\omega)}$ sont les amplitudes de la tension et du courant, ω est la fréquence angulaire et $\Phi_{(\omega)}$ 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 :

$$Z(\omega) = U / I \quad \textbf{(II.19)}$$

En combinant les **équations (II.17) et (II.18)**, on peut écrire :

$$Z(\omega) = U_0 / I_0 . e^{-i\Phi} = |Z| . e^{-i\Phi} = |Z| . \cos\Phi - i|Z| . \sin\Phi \quad \textbf{(II.20)}$$

$$Z(\omega) = Z' - iZ'' \quad \textbf{(II.21)}$$

La composante réelle de l'impédance complexe, $Z' = |Z| . \cos\Phi$, s'appelle la résistance effective, tandis que la composante imaginaire, $Z'' = |Z| . \sin\Phi$, est désignée par la réactance.

Si la pulsation ω varie, l'extrémité M du vecteur d'impédance Z décrit dans le plan complexe une courbe caractéristique du système étudié (**figure II.15**).

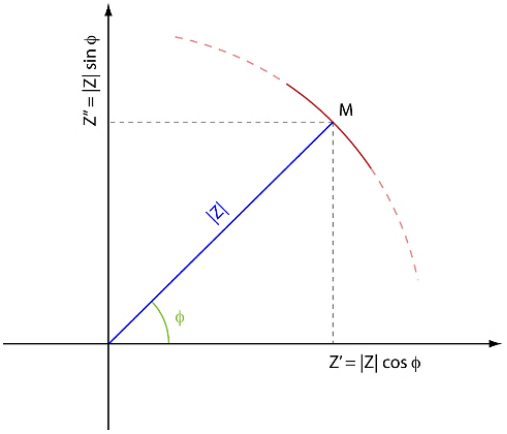


Figure II.15. Composante réelle (***Z'***) et imaginaire (***Z''***) du vecteur d'impédance dans le plan complexe

Si plusieurs impédances Z_k sont *en série*, l'impédance totale Z est telle que : $Z = \Sigma Z_k$. On définit de même l'admittance $Y(\omega) = 1/ Z(\omega)$ et la même règle s'applique aux admittances dans le cas de connexions en parallèle : $Y = \Sigma Y_k$.

II.2.1.2 Exemple typique d'un spectre d'impédance

Un spectre typique d'impédance complexe ($-Z''_{cell}(\omega)$ vs. $Z'_{cell}(\omega)$) obtenu à des températures différentes est présenté à la **figure II.16**.

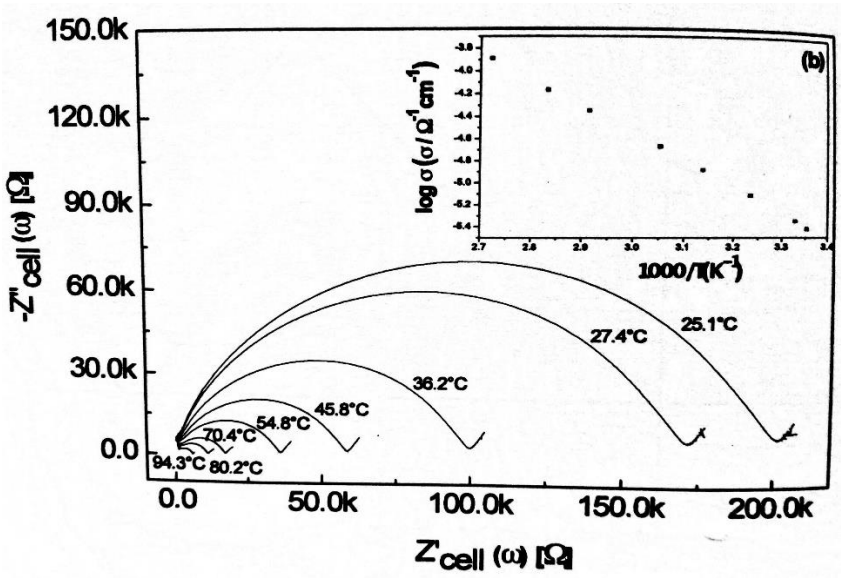


Figure II.16. Spectre d'impédance complexe ($-Z''_{cell}(\omega)$ vs. $Z'_{cell}(\omega)$) pour un échantillon solide obtenu à températures différentes. **(b)** Tracé Arrhenius ($\log \sigma$ vs. $1000/T$) correspondant au même échantillon

Les $Z'_{cell}(\omega)$ et $Z''_{cell}(\omega)$ sont les composantes réelles et imaginaires de l'impédance de la cellule $Z_{cell}(\omega)$. On observe clairement un arc demi-circulaire complet lié au début d'un deuxième arc respectivement à haute et basse fréquence. Avec l'augmentation des températures, les rayons des arcs diminuent et le point d'intersection se déplace à une impédance plus faible. L'impédance de la cellule $Z_{cell}(\omega)$ est constituée de l'impédance de

l'électrolyte intrinsèque $Z_{électrolyte}$ et de l'impédance résultant du processus en cours aux interfaces électrolyte-électrode $Z_{interfaces}$. Comme la phase de l'électrolyte massif est un verre homogène et isotrope, elle est caractérisée uniquement par une impédance résistive ***R***. La résistance massive totale correspondant à chaque température est déduite du point de croisement de l'arc avec la ligne horizontale. Les valeurs de la conductivité totale σ ont été obtenues à l'aide de la **relation** (**II.3)** mentionnée au **paragraphe II.1**.

II.2.1.3 Mesure de l'impédance

Les mesures d'impédance ont été réalisées à l'aide d'un impédance-mètre (**Hewlett Packard 4194A**) dont la gamme de fréquences s'étend de **100 Hz** à **15 MHz**. La cellule de conductivité utilisée est représentée sur **la figure II.17**. Dans la cellule, l'échantillon est positionné horizontalement entre une tige conductrice et une plaque en argent qui est elle-même reliée à une autre tige. L'absence de pression sur l'échantillon dans ce montage permet d'éviter les variations liées au facteur géométrique lorsque la température de transition vitreuse est approchée. De l'or est déposé sur chaque face de l'échantillon pour établir le contact électrique avec les électrodes dans la cellule électrochimique, **Au /verre/ Au.** La mesure de la température est assurée par un thermocouple placé au plus près de l'échantillon

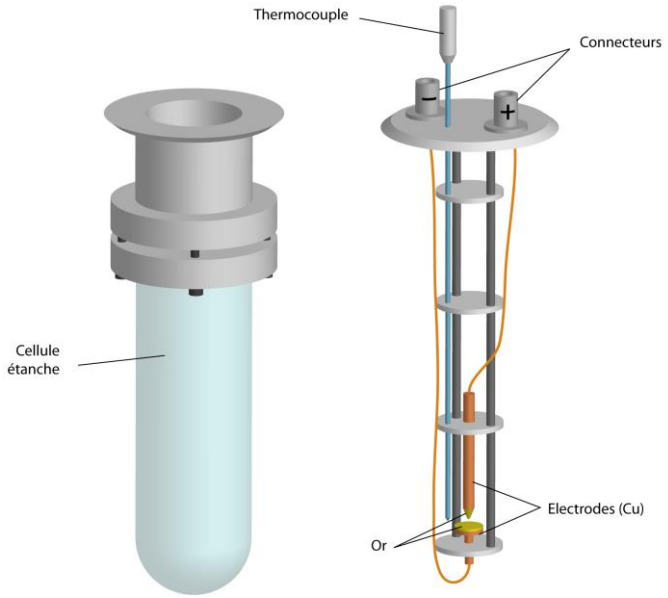


Figure II.17. Cellule de conductivité utilisée lors des mesures d'impédance complexe

II.2.2 Mesure de conductivité en courant continu

Les mesures de conductivité ont été effectuées en utilisant une source de courant (ou de tension) continu à l'aide d'un résistivimètre (**Hewlett Packard 4339B**), avec une tension appliquée de **100 volt**. Ces mesures appliquent la **loi d'Ohm** :

$$\boldsymbol{\sigma = \frac{I*l}{U*S}} \qquad \textbf{(II.22)}$$

où $\boldsymbol{l}$ est la longueur de l'échantillon, $\boldsymbol{S}$ est la surface de sa section transversal, $\boldsymbol{U}$ est la tension et $\boldsymbol{I}$ est le courant. La température a été contrôlée en utilisant un thermocouple avec une précision de **±1°C**. L'intervalle de température utilisé varie entre **20** et **200°C** en fonction de la composition de l'échantillon. La température maximale est au-dessous de la $\boldsymbol{T_g}$ du verre.

II.2.3 Mise en forme des échantillons

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 parfaitement parallèles sur lesquelles sera effectué un dépôt d'or ou d'argent. Typiquement, les échantillons mesurés présentent des épaisseurs variants de **1 mm** à **5 mm**.

II.3 Résultats expérimentaux

II.3.1 Conductivité dans les verres des systèmes binaires

II.3.1.1 Binaires $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$

Les propriétés électriques des échantillons du système vitreux $\boldsymbol{(Tl_2S)_x(GeS_2)_{100-x}}$, synthétisés dans la gamme de composition $\boldsymbol{0 \leq x \leq 50}$ **mol.%**, ont été mesurées en utilisant un résistivimètre ou un impédance-mètre selon la résistivité de l'échantillon. La conductivité, obtenue selon les méthodes décrites précédemment, montre des dépendances typiques en fonction des températures pour tous les échantillons (**figure II.18**).

Les valeurs de conductivité ne montrent pas d'effets d'hystérésis et obéissent à **la loi d'Arrhenius** (**l'équation II.11**).

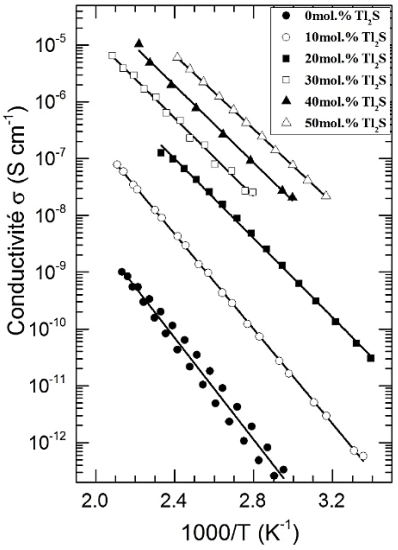


Figure II.18. Conductivité électrique totale $\boldsymbol{\sigma}$ du système binaire $\boldsymbol{(Tl_2S)_x(GeS_2)_{100-x}}$ en fonction de $\boldsymbol{1000/T}$. Les lignes solides représentent un ajustement des moindres carrés des données obtenues à partir de **l'équation (II.11)**

La conductivité à température ambiante σ_{298}, l'énergie d'activation E_σ et le facteur pré-exponentiel σ_0 des échantillons du système vitreux $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$ ont été calculés à partir d'un ajustement des moindres carrés des données obtenues à partir de **l'équation (II.11).** Les résultats sont présentés dans **le tableau II.2** et les **figures II.19-20**.

On constate une augmentation de la conductivité (**figure II.19(a)**) lorsque les verres s'enrichissent en **Tl_2S.** En fait, la conductivité passe de **$\approx 10^{-15}$ S cm^{-1}** (x=0 mol.%) à **$\approx 10^{-9}$ S cm^{-1}** (x=50 mol.%). On observe aussi une diminution de l'énergie d'activation de **0.91 eV** (x=0 mol.%) à **0.63 eV** (x=50 mol.%) accompagnée par une légère augmentation du facteur pré-exponentiel σ_0 de **10^4 S cm^{-1} K** à **10^6 S cm^{-1} K** lorsque **x** augmente.

Tableau II.2. Paramètres de la conductivité obtenues pour les verres du système $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$: la conductivité à température ambiante σ_{298}, l'énergie d'activation E_σ et le facteur pré-exponentiel σ_0

Concentration ***x*** ***mol.%***	**log σ_{298}** (S cm^{-1})	**E_σ** (eV)	**log σ_0** (S cm^{-1} K)
0	-14.18(5)	0.91(8)	3.84(19)
10	-11.69(4)	0.79(2)	4.53(11)
20	-10.38(5)	0.75(1)	4.89(12)
30	-9.05(6)	0.68(2)	5.05(13)
40	-8.55(6)	0.65(1)	5.23(11)
50	-8.05(9)	0.63(3)	5.50(15)

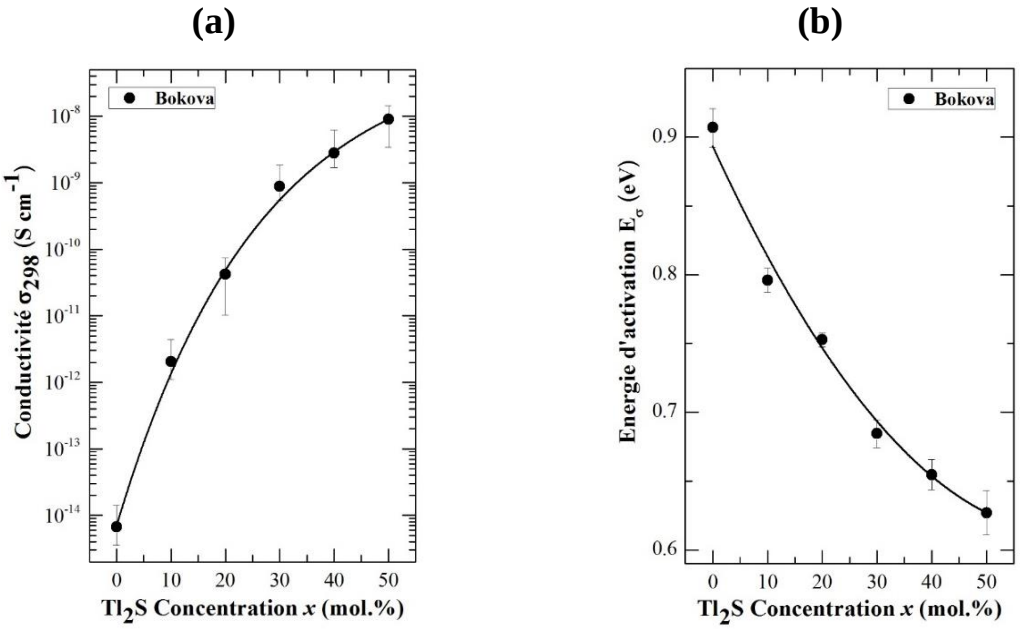


Figure II.19. (a) Conductivité à température ambiante σ_{298}, **(b)** l'énergie d'activation E_σ, pour le système binaire $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$ en fonction de la fraction **Tl_2S.**

Les résultats obtenus représentent la transition de la conductivité électronique (x<20 mol.%) à celle ionique pour les verres riches en ions Tl^+(x>20 mol.%). Ce changement peut être confirmé par les résultats de la diffusion ^{204}Tl pour le système $(Tl_2S)_x(GeS)_{60}(GeS_2)_{40-x}$ **[51]**. On a révélé que le transport ionique devient prédominant quand la concentration de **Tl** est plus de **15 at.%** ou **23 mol.%** Tl_2S pour le système $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$.

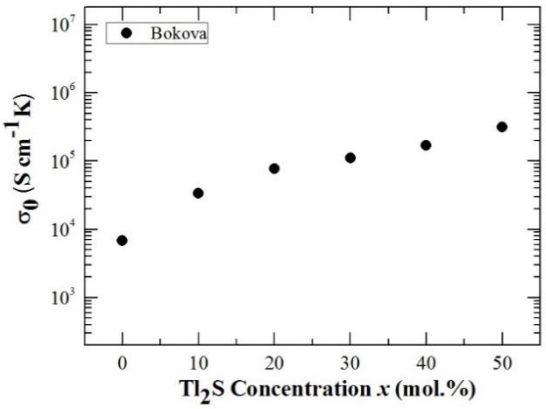


Figure II.20. Le facteur pré-exponentiel σ_0 pour système binaire $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$ en fonction de la fraction Tl_2S

II.3.1.2 Binaires $(Ag_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$

Beaucoup de travaux ont été menés sur la conductivité du système binaire $(Ag_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$ **[15]**, **[64]**, **[65]**, **[66]**. Cependant nous avons réalisé la mesure des propriétés électriques des échantillons de ce système vitreux synthétisés dans la gamme de composition **x= 35, 40, 50 mol.%** pour comparer nos résultats avec ceux reçus par les autres scientifiques. **Le tableau II.3** et **les figures II.21-II.22** listent les paramètres de conduction σ_{298}, E_σ, σ_0 caractéristiques pour ces verres binaires.

Tableau II.3. Paramètres de la conductivité obtenues pour les verres du système $(Ag_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$: la conductivité à température ambiante σ_{298}, l'énergie d'activation E_σ et le facteur pré-exponentiel σ_0

Concentration	**log σ_{298} (S cm^{-1})**			**E_σ (eV)**			**log σ_0 (S cm^{-1} K)**	
x mol.%	**[64], [15]**		**[65]**	**[64], [15]**		**[65]**	**[64], [15]**	
10	-	-	-5.62	-	-	0.47	-	-
20	-	-	-5.06	-	-	0.48	-	-
30	-	-4.17	-4.38	-	0.36	0.33	-	1.85
35	-4.03	-	-	0.34	-	-	4.16	-
40	-3.73	-3.84	-	0.33	0.34	-	4.36	1.97
50	-3.25	-3.36	-	0.30	0.33	-	4.34	2.18
55	-	-2.87	-	-	0.33	-	-	2.64

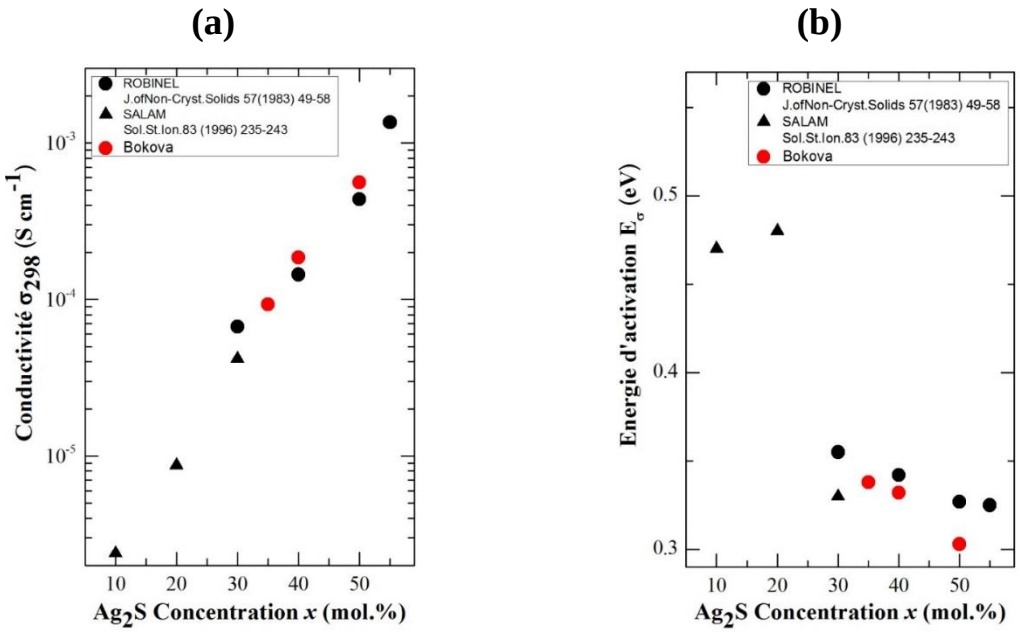


Figure II.21. (a) Conductivité à température ambiante σ_{298}, **(b)** l'énergie d'activation E_{σ}, pour le système binaire $(Ag_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$ en fonction de la fraction Ag_2S.

Les mesures de conductivité présentées par **Robinel**, **Salam et Bokova** (**figure II.21(a)**) montrent la même tendance caractérisée par une augmentation de 10^{-6} **S cm**$^{-1}$ (x=10 mol.%) à 10^{-3} **S cm**$^{-1}$ (x=55 mol.%). Ce comportement de la conductivité est accompagné par une diminution de l'énergie de l'activation de **0.47 eV** (x=10 mol.%) à **0.33** (x=55mol.%). Quant au facteur pré-exponentiel ce paramètre ne change pas immensément dans deux cas (**figure II.22**). On peut voir une différence significative entre les résultats σ_0 **Robinet** et **Bokova** mais parce que dans le premier cas on a utilisé une autre équation pour le calcul de ce paramètre :

$$\sigma = \sigma_0 exp \frac{-Ea}{kT} \qquad \textbf{(II.23)}$$

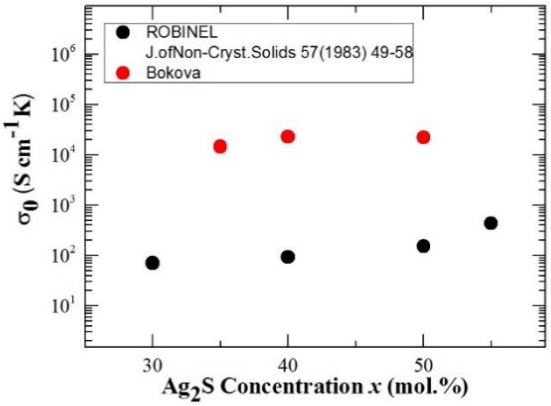


Figure II.22. Le facteur pré-exponentiel σ_0 pour système binaire $(Ag_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$ en fonction de la fraction Ag_2S

II.3.1.3 L'effet de cation

On a déjà étudié largement le système binaire $(M_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$ avec les cations **Ag, Li, Na [64]** et **K, Rb Cs [67]**. **La figure II.23(a)** présente la comparaison entre les valeurs de la conductivité à température ambiante σ_{298} pour les systèmes étudiés par **J.L.Souquet, C.R.Nelson** et le système avec **M=Tl** étudié pendant ce travail.

On peut voir que la conductivité ionique augmente avec l'augmentation de la concentration des cations **M** pour tous les systèmes. Les verres avec la plus grande fraction atomique de cations **M** ont la plus haute conductivité dans chaque série de verre. Les cations légers (**Ag, Li, Na**) montrent une conductivité élevée à température ambiante tandis que la conductivité des systèmes avec les alcalins lourds est plusieurs ordres de grandeur inférieure et est comparable avec celle de notre série $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$**.** Ce dernier phénomène peut être expliqué par la taille des cations qui est le facteur principal pour le transport rapide des ions. La même tendance est observée pour la variation d'énergie d'activation E_a. **La figure II.23(b)** présente l'énergie d'activation en fonction de rayon M^+ pour la concentration de cation **y=13.33 at.%**. L'énergie d'activation augmente avec le rayon ionique. L'ion **Ag** se comporte différemment des alcalins en raison de sa structure électronique. Il est nécessaire souligner que le comportement du thallium est similaire à celui des alcalins lourds.

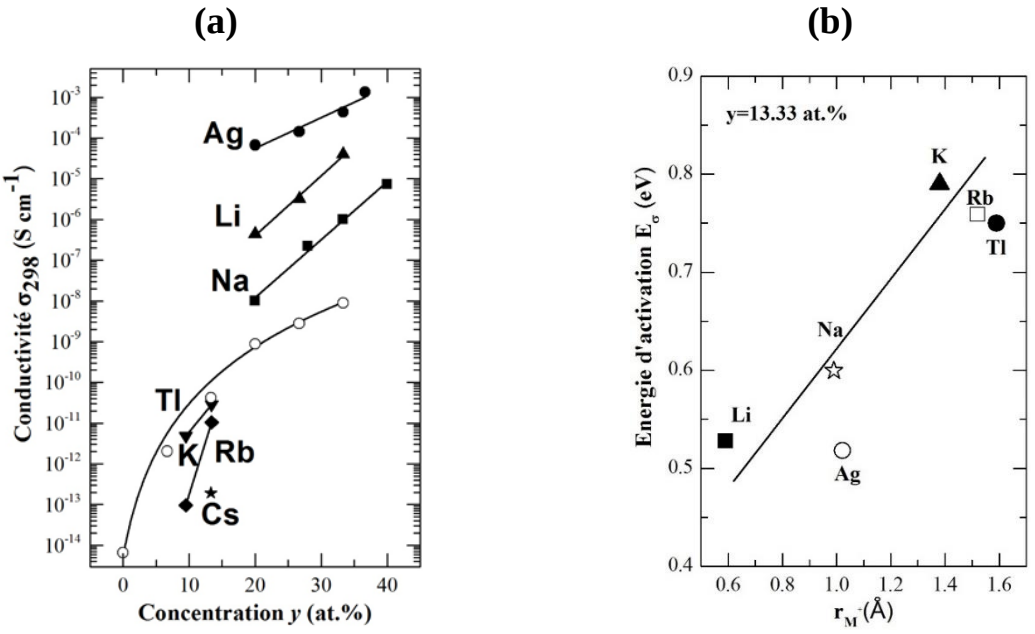


Figure II.23. La comparaison de la conductivité à température ambiante σ_{298} **(a)** et l'énergie de l'activation en fonction de ***r(Å)*** à **y=13.33 at.% (b)** pour les systèmes de verres $(M_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$: **M=Li, Na, Ag [64]**; **K, Rb, Cs [67]** ; **Tl**.

II.3.2 Conductivité du système $(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$

Les propriétés électriques des échantillons du système vitreux $(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$, ont été mesurées en utilisant un résistivimètre. La conductivité, obtenue selon la méthode

décrite précédemment, montre des dépendances typiques en fonction des températures pour tous les échantillons (**figure II.24**). Ils ne montrent pas d'effets d'hystérésis significatifs et obéissent à la **loi d'Arrhenius** (**équation (II.11)**). **Le tableau II.4** liste les paramètres de conduction σ_{298}, E_σ et σ_0 caractéristiques pour ces verres binaires.

Tableau II.4. Paramètres de la conductivité obtenues lors de ce travail pour les verres du système $(Tl_2S)_{10}$-$(GeS)_x$-$(GeS_2)_{90-x}$: la conductivité à température ambiante σ_{298}, l'énergie d'activation E_σ et le facteur pré-exponentiel σ_0

Concentration *x* *mol.%*	**log σ_{298}** (S cm^{-1})	**E_σ** (eV)	**log σ_0** (S cm^{-1} K)
10	-13.04(3)	0.90(1)	4.57(13)
20	-13.84(6)	0.98(2)	5.19(19)
30	-14.16(5)	0.99(1)	4.98(17)
70	-13.82(4)	1.05(1)	6.41(16)
75	-13.38(2)	1.04(1)	6.69(8)
80	-13.23(3)	1.03(1)	6.57(11)
85	-13.08(9)	0.99(2)	6.25(25)
90	-14.08(3)	1.07(1)	6.55(9)

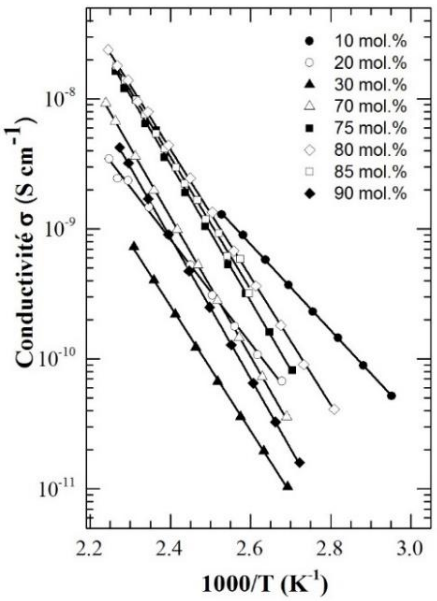


Figure II.24. Conductivité électrique totale σ du système $(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$ en fonction de ***1000/T***. Les lignes solides représentent un ajustement des moindres carrés des données obtenues à partir de **l'équation (II.11)**

On observe **3** régions différentes, avec une diminution pour **0≤x≤60, x≥80** et une augmentation pour **60≤x≤80** de la conductivité (**figure II.25(a)**).

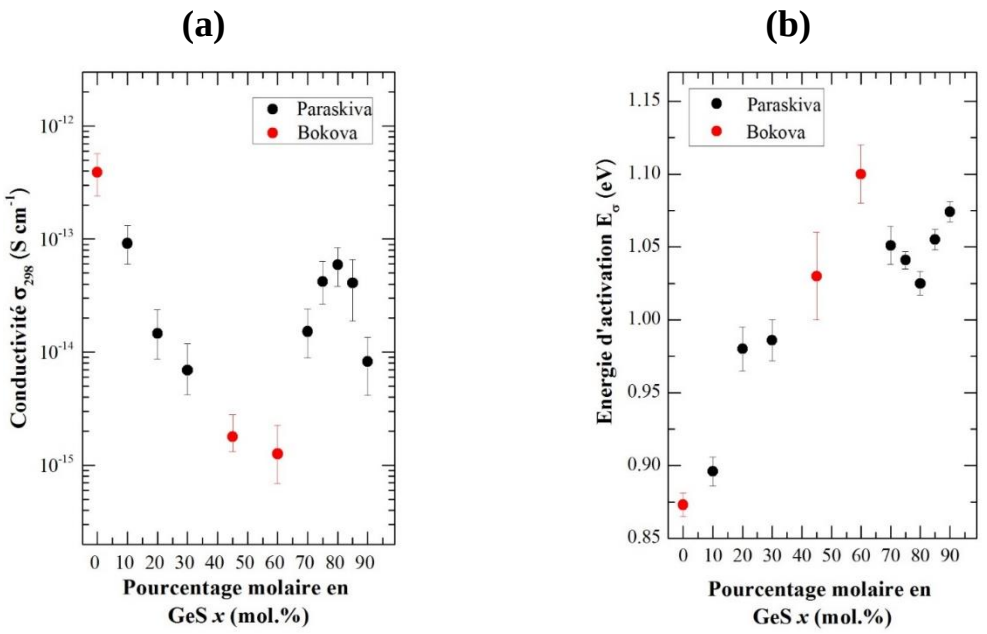


Figure II.25. (a) Conductivité à température ambiante σ_{298}, **(b)** l'énergie d'activation E_σ, pour le système $(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$ en fonction du pourcentage molaire de **GeS**. (•) Données obtenues lors de ce travail et (•) données obtenues lors d'études réalisées précédemment au laboratoire.

Tout d'abord, pour **0≤x≤60**, une forte diminution de la conductivité par **≈2.5** ordres de grandeur se produit avec l'augmentation de **x.** Ceci s'accompagne d'une augmentation simultanée de l'énergie d'activation de **0.873** à **1.1 eV** (**figure II.25(b)**). Puis, pour **60≤x≤80**, la tendance est inversée. La conductivité augmente d'environ **2** ordres de grandeur avec l'accroissement en **x**. Ceci s'accompagne d'une réduction de l'énergie d'activation (**figure II.25(b)**) d'environ **0.07 eV** (de **1.1** à **1.03 eV**). Pour la troisième région, **x≥80**, σ_{298} diminue mais les variations de la conductivité ne sont pas significatives.

La **figure II.26** montre que le facteur pré-exponentiel σ_0 est dépendant de la composition de la matrice. Ce paramètre augmente de **2** ordres de grandeur (de 10^4 à 10^6 **S cm^{-1} K**) avec l'augmentation en **x**.

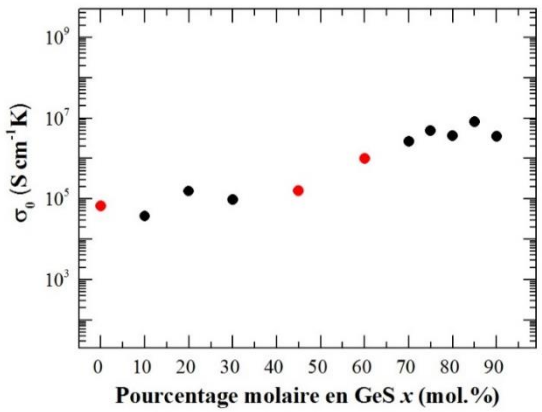


Figure II.26. Le facteur pré-exponentiel σ_0 pour le système $(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$ en fonction du pourcentage molaire de **GeS**. (•) Données obtenues lors de ce travail et (•) données obtenues lors d'études réalisées précédemment au laboratoire.

II.3.2.1 L'effet de la composition de la matrice GeS-GeS_2 sur les propriétés électriques des verres $(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$.

Il était effectué la mesure des propriétés électriques pour le système $(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$ dont le pourcentage molaire en sulfure de thallium reste fixé à **10 mol.% Tl_2S**. Dans ce cas la conductivité est de type électronique puisque la concentration de **Tl** est moins de **23 mol.%** ou **15 at.% [51]**. Donc, la variation non-monotone de la conductivité de deux ordres de grandeur passant par le minimum pour **x=60** mol.% (**figure II.25**) ne peut pas être expliquée par le changement de concentration en thallium dans les échantillons. La **figure II.27 (a,b)** présente la conductivité et l'énergie d'activation pour la matrice $(GeS)_x(GeS_2)_{100-x}$ **[68]**, qui ont la tendance analogue de changement que ces paramètres du système ternaire $(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$.

Une question intéressante qui se pose c'est pourquoi σ_{298} et E_a de deux systèmes montrent un changement non-monotone avec l'augmentation du pourcentage molaire **GeS**. Le facteur pré-exponentiel σ_0 lui-même contient souvent le terme exponentiel est peut être présenté par la relation de **Meyer-Neldel [69]**:

$$ln\ \sigma_0 = AE_\sigma + B \qquad \textbf{(II.24)}$$

ou $A = 1/kT_0$ et T_0 est une constante qui s'appelle la température caractéristique, $B = ln\ \sigma_0$'.

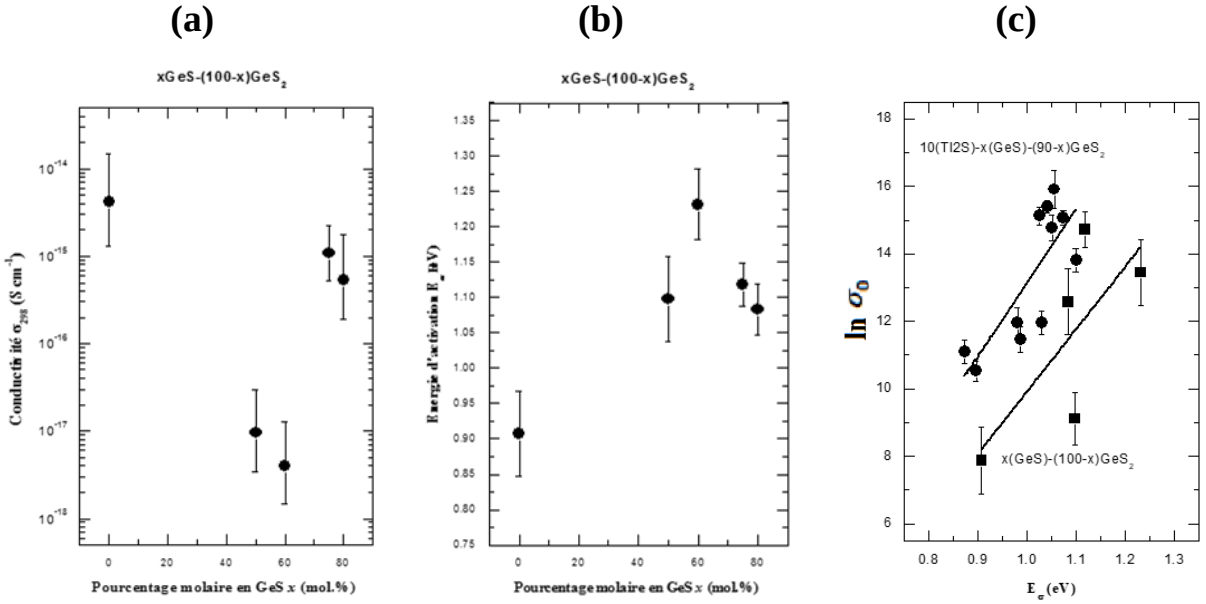


Figure II.27. (a) Conductivité à température ambiante σ_{298}, **(b)** l'énergie d'activation E_σ pour le système $(GeS)_x(GeS_2)_{100-x}$ en fonction du pourcentage molaire en **GeS [68]**; **(c)** la dépendance du facteur pré-exponentiel σ_0 en fonction de l'énergie d'activation E_σ pour les verres $(GeS)_x(GeS_2)_{100-x}$ et le système vitreux $(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$.

La corrélation linéaire entre $ln\sigma_0$ et l'énergie d'activation E_σ a été observée pour plusieurs systèmes de semi-conducteurs **[70]**. **Z.Cernosek [71]** a réalisé la mesure de la conductivité des verres Ge_xS_{100-x}, **15≤x≤44 mol.%**, et a découvert également la dépendance

linéaire du facteur pré-exponentiel $ln\sigma_0$ en fonction de l'énergie d'activation E_σ. Les valeurs de ***A*** et ***B*** trouvés par **Z.Cernosek** sont respectivement de **21,9** et **-19,2**. Les résultats de conductivité pour nos deux systèmes $(GeS)_x(GeS_2)_{100-x}$ et $(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$ dans les coordonnés de **l'équation (II.24)** sont présentés sur **la figure II.27(c).** La corrélation entre $ln\sigma_0$ et E_σ pour ces deux systèmes peut être considérée comme linéaire et les paramètres ***A*** et ***B*** ont été calculés à partir d'un ajustement des moindres carrés des données obtenues à partir de **l'équation (II.24).** Nous avons trouvé des valeurs de ***A*** égale à **18(9)** pour les verres $(GeS)_x(GeS_2)_{100-x}$ et **22(5)** pour $(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$. Ces résultats sont en accord avec les données obtenues par **Z.Cernosek [71]**. Les valeurs du paramètre ***B*** sont de **-9(10)** et de **-9(5)** respectivement. Ces valeurs sont largement au-dessus des résultats obtenus précédemment, ce que peut s'expliquer par la différence dans les compositions des verres. En effet, **Z.Cernosek** a travaillé sur les verres riches en soufre (entre $Ge_{15}S_{85}$ et GeS_2), pour lesquelles les valeurs de l'énergie d'activation sont basses à cause de leur inhomogénéité.

Z.Cernosek a identifié l'origine du comportement des paramètres σ_0 et E_a : c'est l'existence du chalcogéne non-pontant avec un doublet non liant (**long pair - LP**) . C'est-à-dire la bande de valence supérieure des verres Ge_xS_{100-x} est créée par les orbitales atomiques du sulfure non-pontant. Le changement de la densité de l'état **LP** dans la queue de la bande de valence dépend plus probablement de l'interaction entre les orbitales des atomes que de la composition chimique. Donc l'absence de la stabilité de la densité de l'état **LP** peut expliquer le changement non-linéaire de l'énergie d'activation E_a et par conséquent l'évolution non-monotone de la conductivité dans les systèmes $(GeS)_x(GeS_2)_{100-x}$ et $(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$.

II.3.3 L'effet de cations mixtes dans la conductivité électrique.

Après avoir détecté l'effet de cations mixtes manifesté par une déviation négative de l'additivité de la température de transition vitreuse dans les verres **Ag-Tl-Ge-S**,(**chapitre I**), on a étudié la conductivité électrique des différentes compositions synthétisées dans les trois séries suivantes : $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$, $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$, $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$.

II.3.3.1 Conductivité du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$

La **figure II.28** donne les tracés typiques d'impédance Cole-Cole à **423 K** pour des verres pauvres (***x* = 18.75 mol.%**) et riches (***x* = 50 mol. %**) en Ag_2S du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$.

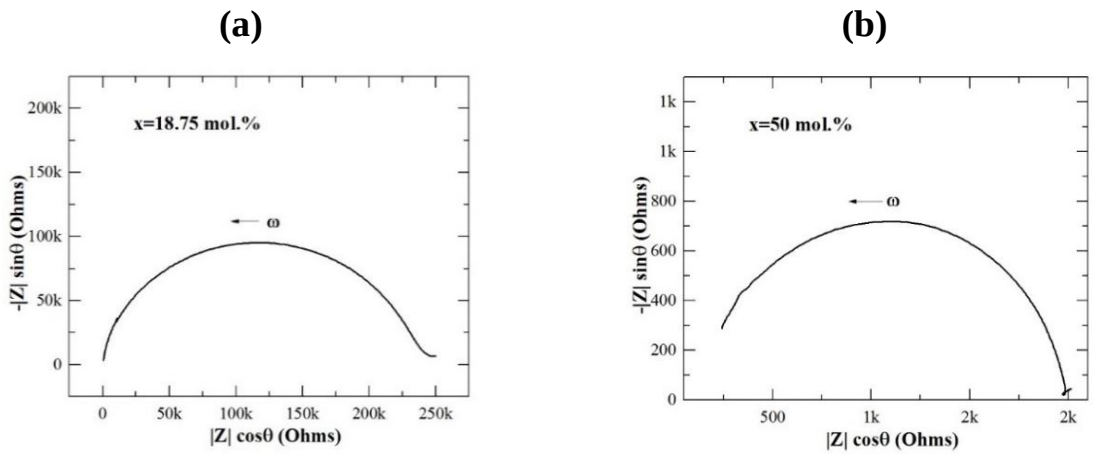


Figure II.28. Tracés typiques d'impédance **Cole-Cole** pour des verres **(a)** pauvres en Ag_2S (x = 18.75 mol.%) à 423 K et **(b)** riches en Ag_2S (x = 50 mol.%) à 423 K du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$, mesurée dans une cellule électrochimique **Au|verre|Au**.

La résistance de l'échantillon, déterminée comme l'interception de l'arc à haute fréquence et/ou la polarisation à basse fréquence avec l'axe **|Z|cosθ**, a été normalisée par le facteur géométrique ***L*/S**, où ***L*** est l'épaisseur de l'échantillon et ***S*** est l'aire de l'échantillon, pour obtenir la conductivité électrique totale σ à l'aide de la **relation (II.3).**

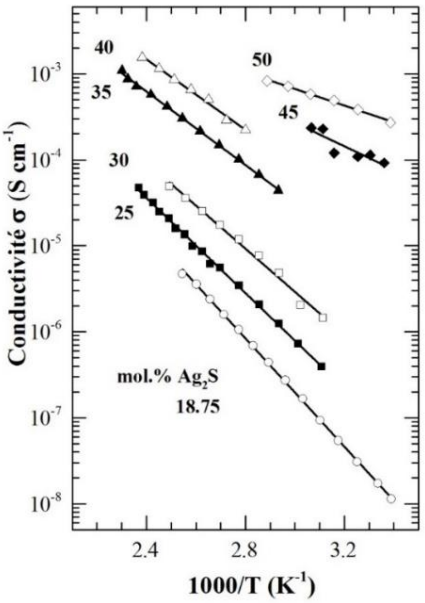


Figure II.29. Conductivité électrique totale σ du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$ en fonction de ***1000/T***. Les lignes solides représentent un ajustement des moindres carrés des données obtenues à partir de **l'équation (II.11)**

Les dépendances typiques de la conductivité en fonction l'inverse de la température pour les verres $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$ sont présentées **à la figure II.29.**

La conductivité à température ambiante σ_{298}, l'énergie d'activation E_σ et le facteur pré-exponentiel σ_0 des échantillons du système vitreux $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$ ont été calculés à partir d'un ajustement des moindres carrés des données obtenues à partir de **l'équation (II.11).** Les résultats sont présentés dans **le tableau II.5** et **les figures II.30-II.31**.

Tableau II.5. Paramètres de la conductivité obtenues lors de ce travail pour les verres du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25x}$: la conductivité à température ambiante σ_{298}, l'énergie d'activation E_σ et le facteur pré-exponentiel σ_0

Concentration		$\log \sigma_{298}$ (S cm^{-1})	E_σ (eV)	$\log \sigma_0$ (S cm^{-1} K)
x ***mol.%***	***r*=** $Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)$			
18.75	0.375	-7.94(2)	0.66(1)	5.64(5)
25	0.5	-7.09(2)	0.58(1)	5.21(8)
30	0.6	-6.35(9)	0.50(3)	4.52(10)
35	0.7	-5.26(2)	0.46(1)	4.95(6)
40	0.8	-4.77(2)	0.39(1)	4.27(8)
45	0.9	-3.80(10)	0.37(5)	4.86(10)
50	1	-3.12(2)	0.33(2)	4.95(10)

Les courbes de **la figure II.30** montrent une manifestation claire de l'effet des cations mixtes dans le système vitreux $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$. La conductivité à température ambiante σ_{298} change de $\approx 10^{-8}$ **S cm^{-1}** pour le verre $(Tl_2S)_{50}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$ à 10^{-4} **S cm^{-1}** pour le système ternaire avec Ag_2S (r=1) en passant par le minimum $\sigma_{298} \approx 10^{-9}$ **S cm^{-1}** pour $0.05 \leq r \leq 0.3$. L'énergie d'activation diminue de **0.66 eV** (r=0) à **0.33 eV** (r=1). Le minimum de la conductivité est accompagné par un maximum de l'énergie d'activation à E_σ**=0.77eV** dans la même gamme de la composition.

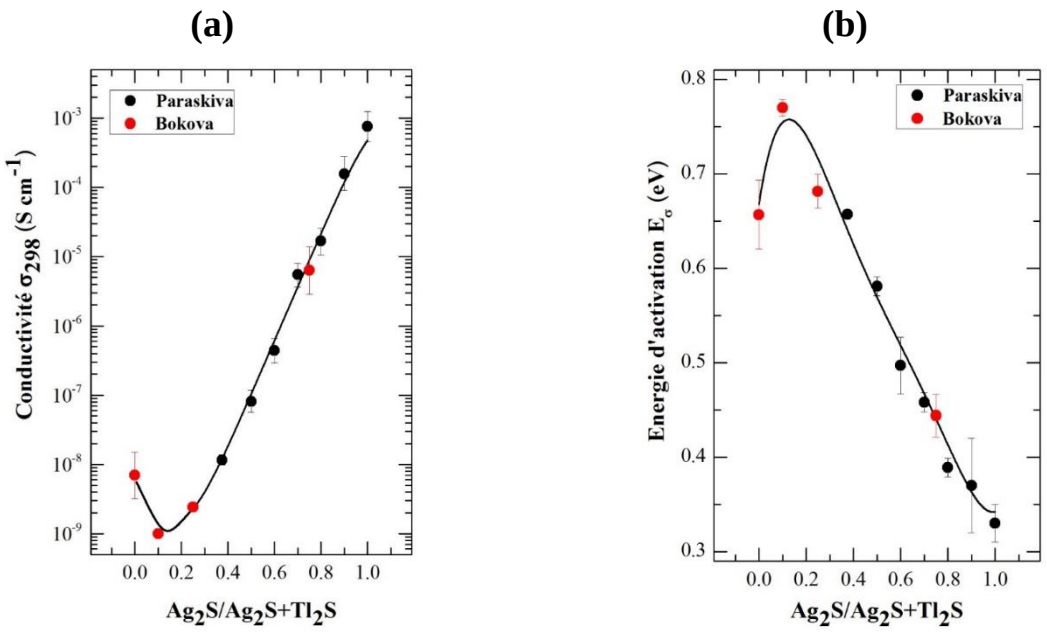


Figure II.30. (a) Conductivité à température ambiante σ_{298}, **(b)** l'énergie d'activation E_σ, pour le système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$ en fonction de la fraction Ag_2S r=$Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)$. (•) Données obtenues lors de ce travail et (•) données obtenues lors d'études réalisées précédemment au laboratoire.

La **figure II.31** montre que le facteur pré-exponentiel σ_0 est presque indépendant de la composition. Les valeurs de σ_0 sont presque constantes autour de $\approx 10^5$ **S cm^{-1} K**.

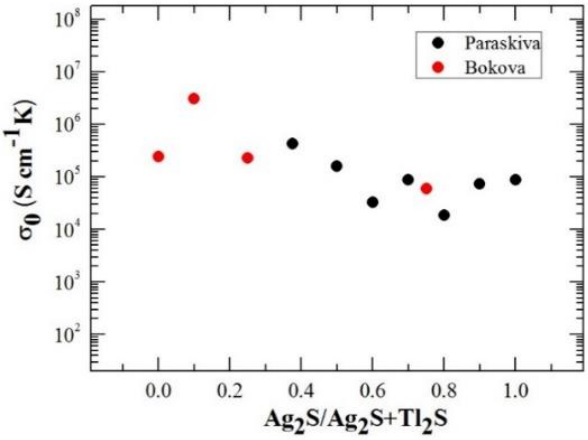


Figure II.31. Le facteur pré-exponentiel σ_0 pour le système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$ en fonction de la fraction **Ag_2S** r=Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S). (•) Données obtenues lors de ce travail et (•) données obtenues lors d'études réalisées précédemment au laboratoire.

II.3.3.2 Conductivité du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$

La figure II.32 donne des tracés typiques d'impédance Cole-Cole pour les verres **(a)** pauvres en **Ag_2S** (x = 2.5 mol.%) à **388 K** et **(b)** riches en **Ag_2S** (x = 45 mol.%) à **388 K** du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$.

Les valeurs de la conductivité totale de ce système montrent une dépendance de la conductivité vis-à-vis de la température. La **figure II.33** montre que l'effet hystérésis est absent et que **la loi d'Arrhenius** est respectée. Les valeurs σ_{298}, E_σ et σ_0 sont listées dans le **tableau II.6** et tracées aux **figures II.34 et II.35**.

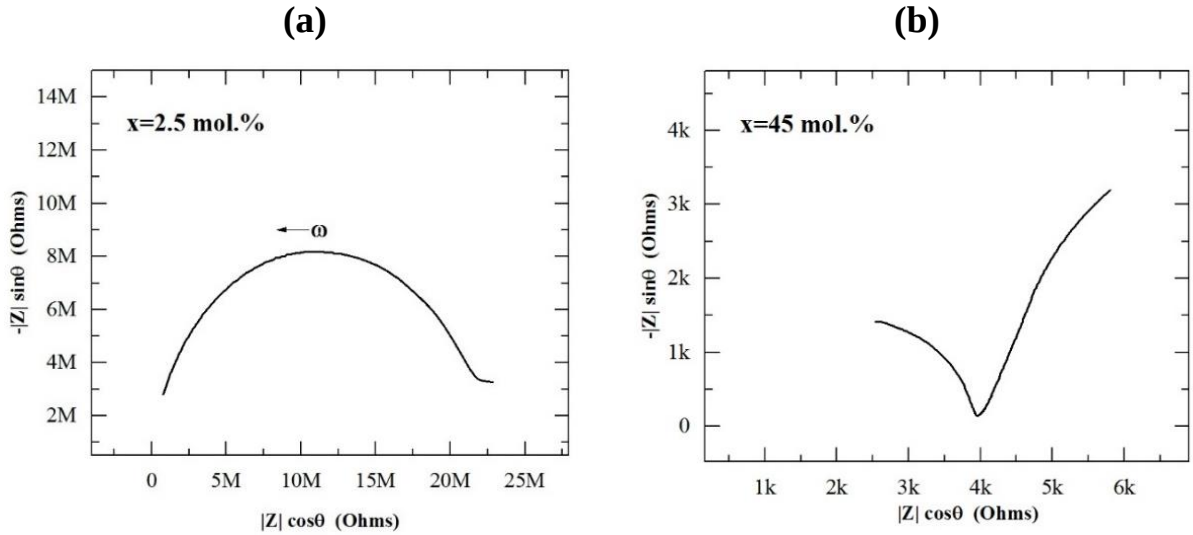


Figure II.32. Tracés typiques d'impédance **Cole-Cole** pour des verres **(a)** pauvres en **Ag_2S** (x = 2.5 mol.%) à 388 K et **(b)** riches en **Ag_2S** (x = 45 mol.%) à 388 K du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$, mesurée dans une cellule électrochimique **Au|verre|Au.**

Tableau II.6. Paramètres de la conductivité obtenues lors de ce travail pour les verres du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$: la conductivité à température ambiante σ_{298}, l'énergie d'activation E_σ et le facteur pré-exponentiel σ_0

Concentration		log σ_{298}	E_σ	log σ_0
x	***r*=**	(S cm^{-1})	(eV)	(S cm^{-1} K)
mol.%	**$Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)$**			
2.5	0.05	-9.08(19)	0.71(1)	5.34(11)
5	0.1	-9.14(34)	0.79(4)	6.63(59)
7.5	0.15	-9.19(11)	0.77(2)	6.44(20)
10	0.2	-9.14(13)	0.78(2)	6.51(20)
15	0.3	-8.61(2)	0.73(1)	6.26(7)
20	0.4	-8.11(2)	0.65(1)	5.27(7)
25	0.5	-7.28(3)	0.59(1)	5.20(10)
30	0.6	-6.35(3)	0.54(1)	5.27(9)
35	0.7	-5.37(3)	0.43(1)	4.38(6)
40	0.8	-4.91(11)	0.41(1)	4.41(15)
45	0.9	-4.03(9)	0.18(1)	1.49(18)

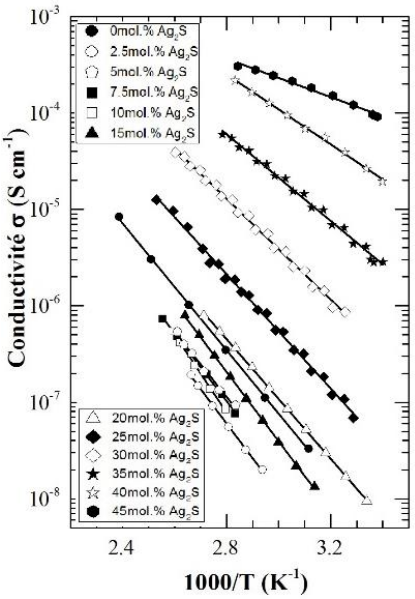


Figure II.33. Conductivité électrique totale σ du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$ en fonction de ***1000/T***. Les lignes solides représentent un ajustement des moindres carrés des données obtenues à partir de **l'équation (II.11)**

Les courbes de **la figure II.34** montrent les changements non-monotones de la conductivité et de l'énergie d'activation du système vitreux $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$ qui sont typiques de l'effet de cations mixtes. La conductivité à température ambiante σ_{298} augmente drastiquement de $\approx 10^{-8}$ **S cm^{-1}** à 10^{-4} **S cm^{-1}** avec l'augmentation de la fraction Ag_2S mais en passant par le minimum $\sigma_{298}=6.46*10^{-10}$ **S cm^{-1}** pour $0.0 \leq r \leq 0.2$. L'énergie d'activation diminue de **0.65 eV** (r=0) à **0.18 eV** (r=0.9). Le minimum de la conductivité est accompagné par le maximum de l'énergie d'activation à E_σ**=0.78eV** dans la même gamme de la composition.

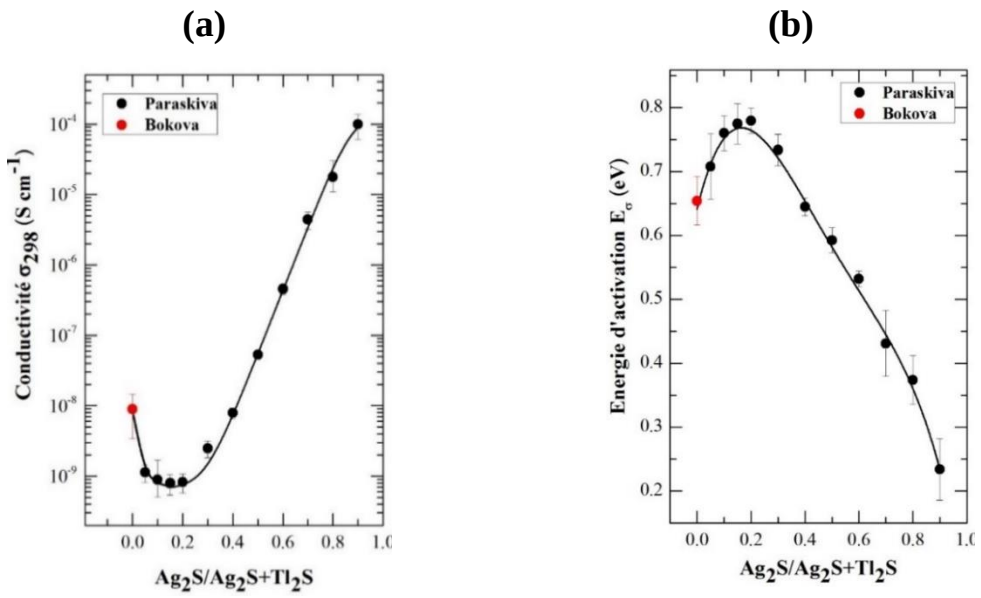


Figure II.34. (a) Conductivité à température ambiante σ_{298}, **(b)** l'énergie d'activation E_σ pour le système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$ en fonction de la fraction Ag_2S r=Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S). (•) Données obtenues lors de ce travail et (•) données obtenues lors d'études réalisées précédemment au laboratoire.

Les facteurs pré-exponentiels présentés à **la figure II.35** ne montrent pas de variation significative pour **0.0≤r≤0.8**. Les valeurs de σ_0 sont presque constantes autour de **≈10^5 S cm^{-1} K**. Le point pour **r = 0.9** a une valeur plus basse (**≈30.9 S cm^{-1} K**) ce qui peut être expliqué par la limite du domaine de vitrification pour cette composition. En effet, la diminution du facteur pré-exponentiel est liée à l'augmentation de la distance et /ou de la fréquence de saut (**équation II.10**). Le passage de l'état vitreux à l'état partiellement cristallisé change les valeurs de ces paramètres.

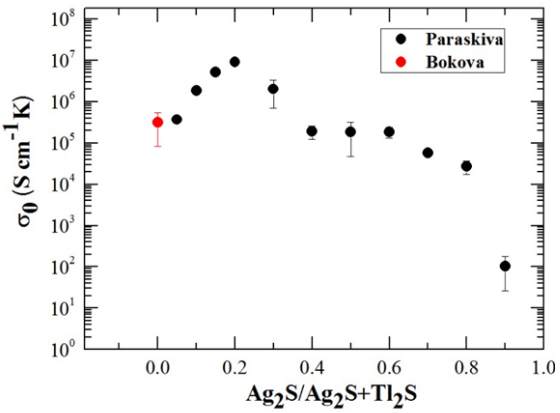


Figure II.35. Le facteur pré-exponentiel σ_0 pour le système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$ en fonction de la fraction Ag_2S r=Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S). (•) Données obtenues lors de ce travail et (•) données obtenues lors d'études réalisées précédemment au laboratoire.

II.3.3.3 Conductivité du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$

La figure II.36 présente des tracés typiques d'impédance Cole-Cole pour les verres **(a)** pauvres en Ag_2S (x = 5 mol.%) à **473 K** et **(b)** riches en Ag_2S (x = 30 mol.%) à **473 K** du

système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$. Les dépendances typiques de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour les verres sont montrées à la **figure II.37**.

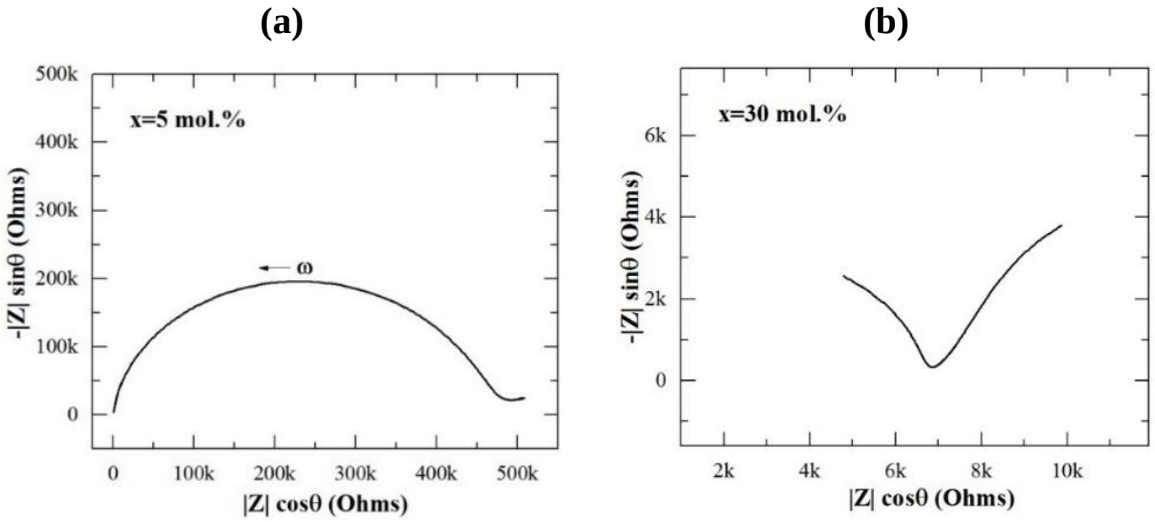


Figure II.36. Tracés typiques d'impédance **Cole-Cole** pour des verres **(a)** pauvres en Ag_2S (x = 5 mol.%) à 473 K et **(b)** riches en Ag_2S (x = 30 mol.%) à 473 K du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$, mesurée dans une cellule électrochimique **Au|verre|Au**.

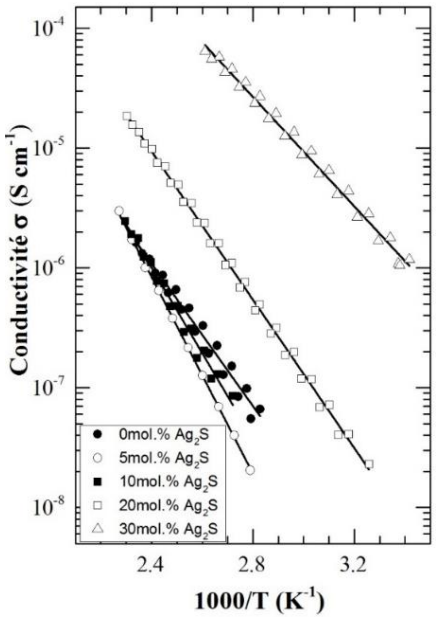


Figure II.37. Conductivité électrique totale σ du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$ en fonction de ***1000/T*.** Les lignes solides représentent un ajustement des moindres carrés des données obtenues à partir de **l'équation (II.11)**

Les résultats sur la série $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$ sont présentés dans **le tableau II.7** et montrent que la conductivité augmente lorsque Tl_2S est substitué par Ag_2S (**figure II.38(a)**). On observe une augmentation de la conductivité de $\mathbf{1.6*10^{-9}\ S\ cm^{-1}}$ pour le verre $(Tl_2S)_{40}(GeS_2)_{60}$ à $\mathbf{1.86*10^{-4}\ S\ cm^{-1}}$ pour l'échantillon $(Ag_2S)_{40}(GeS_2)_{60}$ qui a la plus haute conductivité mesurée dans ce système.

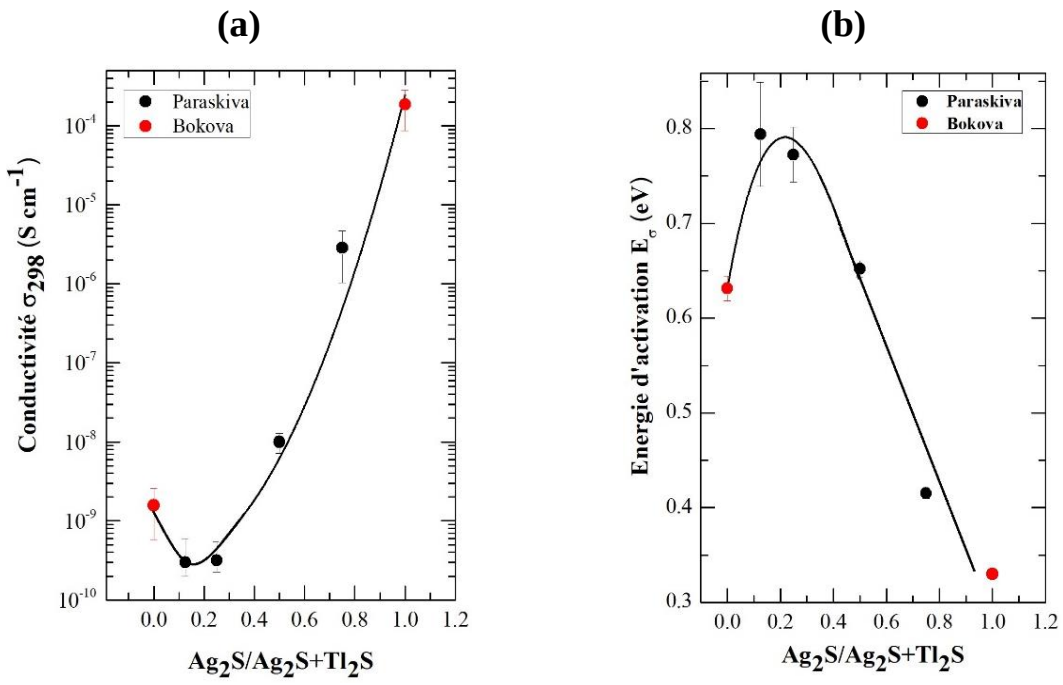


Figure II.38. (a) Conductivité à température ambiante σ_{298}, **(b)** l'énergie d'activation E_{σ}, pour le système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$ en fonction de la fraction Ag_2S r=$Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)$. (•) Données obtenues lors de ce travail, (•) données obtenues lors d'études réalisées précédemment au laboratoire.

Tableau II.7. Paramètres de la conductivité obtenues lors de ce travail pour les verres du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$: la conductivité à température ambiante σ_{298}, l'énergie d'activation E_{σ} et le facteur pré-exponentiel σ_0

Concentration		**log σ_{298}**	**E_{σ}**	**log σ_0**
x	***r*=**	(S cm^{-1})	(eV)	(S cm^{-1} K)
mol.%	**$Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)$**			
5	0.125	-9.67(3)	0.79(6)	6.21(11)
10	0.25	-9.56(4)	0.77(2)	5.97(10)
20	0.5	-8.01(1)	0.65(1)	5.48(2)
30	0.75	-5.61(2)	0.42(1)	4.82(4)

L'énergie d'activation varie de **0.63 eV** à **0.33 eV**. Cependant il est important de remarquer le changement non-monotone de la conductivité et de l'énergie d'activation du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$ qui est typique de l'effet de cations mixtes.

La figure II.39 montre que les valeurs de σ_0 sont presque constantes autour de **10^5 S cm^{-1} K** sauf dans le domaine **$0.1 \leq r \leq 0.25$** qui est marqué par une forte déviation de l'additivité pour la conductivité et l'énergie de l'activation.

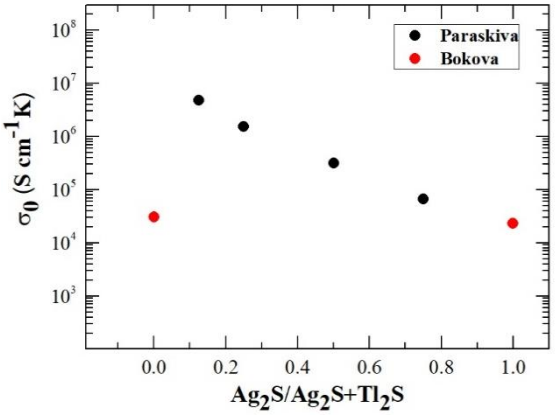


Figure II.39. Le facteur pré-exponentiel σ_0 pour le système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$ en fonction de la fraction Ag_2S r=$Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)$. (•) Données obtenues lors de ce travail, (•) données obtenues lors d'études réalisées précédemment au laboratoire.

II.3.3.4 L'effet de cations mixtes dans les verres Ag-Tl-Ge-S

La propriété qui montre le plus large effet de cations mixtes est la conductivité électrique comme on a noté dans **le chapitre I** et au début **du chapitre II**. **Les figures II.30(a,b), II.34(a,b) et II.38(a,b)** présentent la manifestation claire de cet effet dans les systèmes $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$, $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$, $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$ respectivement : la conductivité à température ambiante σ_{298} présente un minimum tandis que l'énergie d'activation E_σ présente un maximum.

L'effet de cation mixte a été rapporté pour beaucoup de systèmes des verres d'oxydes, par exemple le silicate **[72],** le phosphate **[73], [74]**, le borate **[75]** cependant on n'a effectué pas beaucoup d'études de ce phénomène pour les verres chalcogénures. Cet effet a été étudié profondément dans les systèmes **$0.56(Na,Rb)_2S$-$0.44SiS_2$ [76]**, **$0.5[(1-x)Li_2S$-$xNa_2S]$-$0.5SiS_2$ [60]** et **$0.5[(1-x)Rb_2S$-$xAg_2S]$-$0.5GeS_2$ [59].**

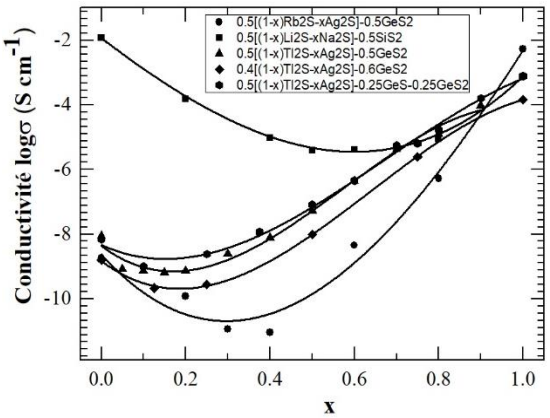


Figure II.40. Conductivité σ pour les systèmes **$0.5[(1-x)Rb_2S$-$xAg_2S]$-$0.5GeS_2$** (20°C) **[59], $0.5[(1-x)Li_2S$-$xNa_2S]$-$0.5SiS_2$ [60], $0.5[(1-x)Tl_2S$-$xAg_2S]$-$0.5GeS_2$** (25°C)**, $0.4[(1-x)Tl_2S$-$xAg_2S]$-$0.6GeS_2$**(25°C)**, $0.5[(1-x)Tl_2S$-$xAg_2S]$-$0.25GeS$-$0.25GeS_2$**(25°C)**.**

La figure II.40 présente les différents résultats pour la conductivité de **5** systèmes de verres chalogénures ayant un effet de cation mixte : **Na/Li [60], Ag/Tl et Ag/Rb [59]**. On peut voir le minimum de conductivité pour chaque système cependant il est important noter que ce minimum se manifeste pour différents ratios de cation :

- **Na/(Na+Li) ≈0.5** ;
- **0.2<Rb/(Ag+Rb)<0.4** ;
- **0.05<Ag/(Tl+Ag)<0.3** .

Il est aussi nécessaire remarquer que le minimum de conductivité des verres avec le ratio **Na/(Na+Li)** est plus élevé de plusieurs ordres de grandeur que celui des systèmes avec les ratios de cation **Ag/(Tl+Ag) et Rb/(Ag+Rb).** Cela peut être expliqué par la différence significative des tailles des cations. Les verres avec une prédominance des petits cations (**Li^+, Na^+, Ag^+**) révèlent une conductivité plus forte que celle des cations plus grands (**Rb^+, Tl^+**).

II.3.4 Système $(NaX)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$, X=$Cl^-$,$Br^-$,$I^-$

II.3.4.1 Conductivité du système $(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$

La conductivité électrique totale a été mesurée par la méthode de l'impédance complexe (σ**>10^{-7} S cm^{-1}**) ou les mesures de la résistivité (σ**<10^{-7} S cm^{-1}**). Les tracés typiques d'impédance Cole-Cole à **368 K** pour les verres **$(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$** riches de sodium sont présentés à la **figure II.41**.

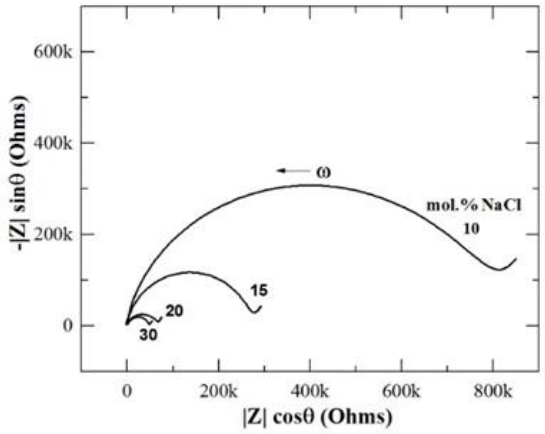


Figure II.41. Tracés typiques d'impédance **Cole-Cole** à 368 K pour des verres **$(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$** mesurés dans une cellule électrochimique **Au|verre|Au**. La flèche sur la figure montre la fréquence de mesure ω croissante.

Les dépendances typiques en fonction des températures pour la conductivité σ des échantillons du verre **$(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$** sont présentés à la **figure II.42**. La conductivité obéit à **la loi d'Arrhenius** (**équation II.11**). Les résultats sont listés dans le **tableau II.8** et montrés à **la figure II.43 (a et b).** Les paramètres de la conductivité obtenus pour les échantillons de verre concentré, **x>0.5**, sont en conformité avec les résultats précédents des systèmes de verres similaires **[77], [78], [79], [80].**

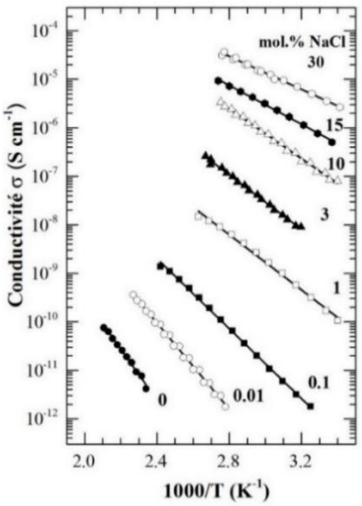


Figure II.42. Conductivité électrique totale σ du système $(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ en fonction de ***1000/T***. Les lignes solides représentent un ajustement des moindres carrés des données obtenues à partir de **l'équation (II.11)**

Tableau II.8. Paramètres de la conductivité pour le système $(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$: la conductivité à température ambiante σ_{298}, l'énergie d'activation E_σ et le facteur pré-exponentiel σ_0

Concentration		**log σ_{298}** (S cm^{-1})	**E_σ** (eV)	**log σ_0** (S cm^{-1} K)
x **mol.%NaCl**	***y*** **(at.%Na)**			
0	0	-16.17(10)	0.99 (2)	3.13 (25)
0.001	0.0002941	-14.40(7)	0.85(2)	2.35(23)
0.003	0.000882	-13.75(6)	0.84(2)	2.86(19)
0.01	0.0029	-13.54(4)	0.86(1)	3.51(14)
0.03	0.0088	-12.95 (3)	0.78 (1)	2.69 (12)
0.1	0.0294	-12.16 (2)	0.76 (1)	3.08 (7)
0.3	0.0883	-11,04 (3)	0.70 (1)	3.31 (12)
1	0.295	-9.80 (5)	0.61 (1)	2.96 (15)
3	0.893	-8.55 (2)	0.59 (1)	3.96 (9)
10	3.067	-6.99 (1)	0.53 (1)	4.44 (1)
15	4.702	-6.13 (1)	0.49 (1)	4.56 (3)
20	6.41	-5.72 (1)	0.47 (1)	4.70 (4)
25	8.197	-5.46 (4)	0.42 (1)	4.08 (11)
30	10.067	-5.46 (2)	0.35 (1)	2.97 (7)

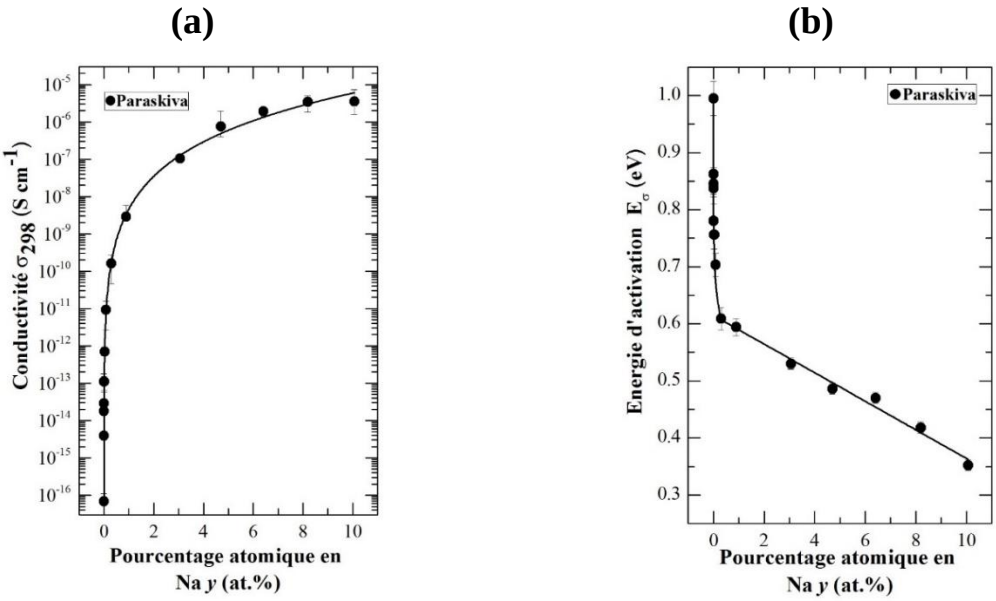


Figure II.43. (a) Conductivité à température ambiante σ_{298} σ_{298}, **(b)** l'énergie d'activation E_σ, pour le système $(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ en fonction du pourcentage atomique de **Na**.

La conductivité à température ambiante σ_{298}, **la figure II.43(a)**, augmente à **11** ordres de grandeur avec l'augmentation du contenu de sodium de 10^{-7} **S cm**$^{-1}$ pour la matrice **0.2Ga$_2$S$_3$-0.8GeS$_2$** à 10^{-6} **S cm**$^{-1}$ pour les verres riches en **NaCl**.

Quant à l'énergie d'activation (**figure II.43(b)**), elle subit une diminution de **0.99** (y=0 at.%) à **0.35 eV** (y= 10.067 at%). Les courbes de **la figure II.43(a et b)** permettent de distinguer deux régions avec des variations différentes des paramètres de la conductivité : une teneur en chlorure de sodium faible et forte. Dans le premier cas (y<≈2 at.%) l'augmentation de la conductivité est beaucoup plus élevée par rapport à la conductivité de la deuxième région (y>≈2 at.%) Cette différence est liée avec l'apparition de la saturation de la conductivité pour les fortes teneurs en **NaCl**.

La figure II.44 montre que le facteur pré-exponentiel σ_0 ne change pas significativement pour toute la gamme de la composition. Les valeurs de $\sigma_0$sont autour 10^3 **S cm**$^{-1}$ **K**.

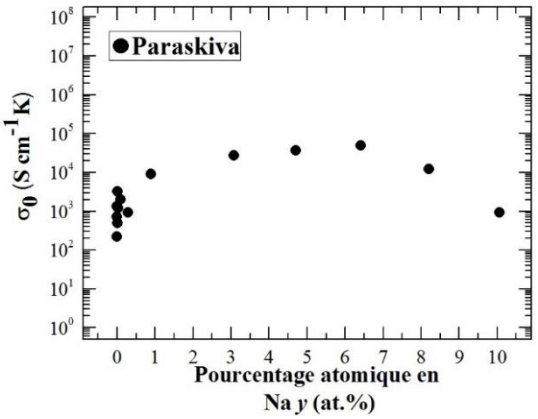


Figure II.44. Le facteur pré-exponentiel σ_0 pour le système **(NaCl)$_x$(Ga$_2$S$_3$)$_{20-0.2x}$(GeS$_2$)$_{80-0.8x}$** en fonction du pourcentage atomique de **Na**.

II.3.4.2 Différents mécanismes de transport dans les verres des systèmes (NaCl)$_x$(Ga$_2$S$_3$)$_{20-0.2x}$(GeS$_2$)$_{80-0.8x}$

Pendant ce travail on a étudié les différents régimes de transport en fonction de la concentration de **Na$^+$** dans le système **(NaCl)$_x$(Ga$_2$S$_3$)$_{20-0.2x}$(GeS$_2$)$_{80-0.8x}$**. Deux régions de concentration de sodium avec les variations nettement différentes des paramètres de conductivité ont été découvertes et sont présentées **à la figure II.43(a et b).**

Les différentes variations de la conductivité de la composition peuvent également être observées lorsque l'isotherme de conductivité est tracée sur une échelle bilogarithmique **(figure II.45(a)).** Dans ce cas, à faible concentration de sodium (y≤≈2 at.%), on peut remarquer un ajustement presque linéaire sur **≈3** ordres de grandeur de la concentration et environ **8** ordres de grandeur de la conductivité à température ambiante. Une tendance similaire est répétée à la température **373K** avec une pente ***t(T)*** plus inclinée. La linéarité

observée indique que la conductivité pour les basses teneur en chlorure de sodium correspond au régime de percolation critique et obéit la loi de puissance (power-law) **[46], [81]** :

$$\sigma_i(y,T) = \sigma_i(i,T)y^{t(T)} \qquad \textbf{(II.25)}$$

où $\sigma_i(i,T)$ est la conductivité ionique d'une phase hypothétique contrôlée par la percolation à $y=1$, $t(T)$ est un exposant de la loi de puissance dépendant de la température.

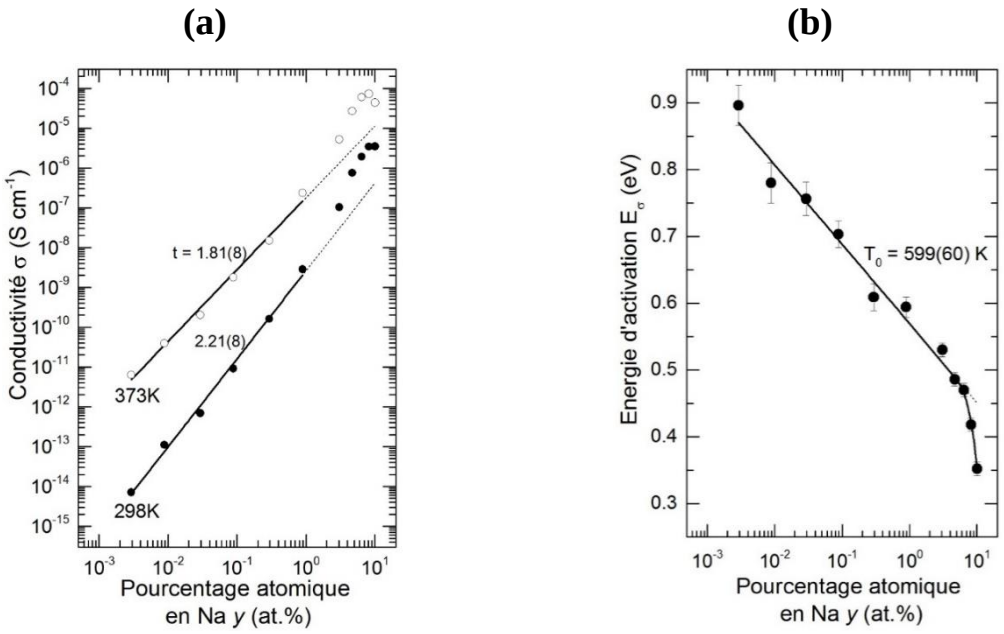


Figure II.45. (a) Les isothermes de la conductivité aux températures **298 K** et **373 K** tracées à une échelle log-log et **(b)** l'énergie d'activation E_σ tracée à une échelle semi-logarithmique pour le système $(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$

La dépendance observée de l'exposant critique à la température peut être écrite comme

$$t(T) \approx t_0 + T_0/T, \qquad \textbf{(II.26)}$$

où t_0 est un exposant critique pour $T=\infty$, T_0 est la température critique. Le paramètre t_0 est petit et peut être négligé dans **l'équation II.26**. L'énergie d'activation $E(y)$ dépend aussi de T_0:

$$E(y) = E_0 - kT_0 \ln\left(\frac{y}{y_c}\right) \qquad \textbf{(II.27)}$$

où E_0 est l'énergie d'activation au seuil de percolation y_c. La diminution linéaire de l'énergie d'activation E_σ tracée à une échelle semi-logarithmique, **figure II.45(b)**, est compatible avec **l'équation II.27**. L'exposant critique $t(T)$ a été calculé en utilisant les isothermes de la conductivité prises dans la gamme de température de **25** à **200°C**. Les résultats sont présentés à **la figure II.46.** Il est possible de voir que l'exposant critique obéit **l'équation II.26** et diminue linéairement avec l'augmentation de la température.

La température critique T_0 peut être déterminée en utilisant les isothermes de la conductivité tracées avec une échelle log-log, **figures II.45(a)** et **II.46**, ou $E(y)$ est en fonction de la composition à une échelle semi-logarithmique, **figure II.45(b)**. Les analyses des

isothermes de la conductivité donnent T_0=660±24K tandis que la température critique T_0=599±60K a été obtenue grâce aux données de l'énergie d'activation. Ainsi ces deux méthodes présentent les résultats compatibles. Il faut d'ailleurs remarquer que la température critique T_0 est comparable avec la température de transition vitreuse pour la matrice hôte 699±5K (**tableau I.15**). Des résultats similaires pour des verres contenant des ions d'argent et de cuivre ont été rapportés précédemment **[82].**

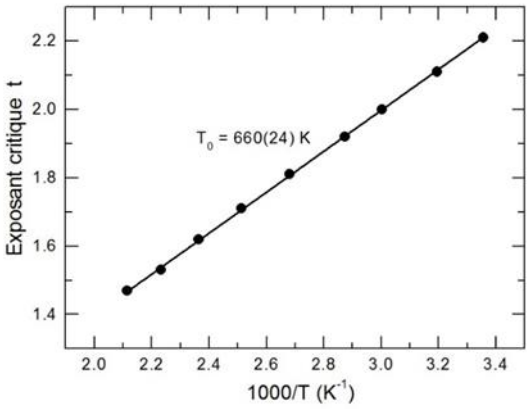


Figure II.46. L'exposant critique ***t(T)*** du système $(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ en fonction de ***1000/T***.

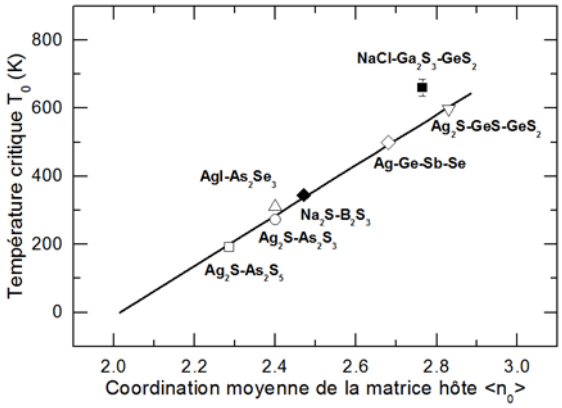


Figure II.47. Température critique T_0 pour certain verre de chalcogénure en fonction de la coordination moyenne de la matrice hôte

De plus on a trouvé que la température critique est liée avec la coordination moyenne de réseau hôte :

$$\langle n_0 \rangle = \Sigma y_i N_i \qquad \textbf{(II.28)}$$

où y_i et N_i sont la fraction atomique et le numéro de coordination locale des espaces atomiques i dans la matrice hôte. En traçant la température critique T_0 en fonction de la coordination moyenne $\langle n_0 \rangle$ pour le système $(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ et les verres chalcogénures à base d'argent, on obtient une droite de T_0 décroissante et linéaire avec la diminution de $\langle n_0 \rangle$ (**Figure II.47**). Il est possible d'en déduire l'absence de transport par la percolation ($T_0 \approx 0$) pour les structures sous forme de chaînes ayant un nombre de coordination égale à **2** ($\langle n_0 \rangle = 2$). Une telle prédiction est identique à l'absence de percolation dans les modèles classiques des réseaux ***1D*** **[83].** On peut dire que le régime de la percolation critique et des paramètres dérivés sont très similaires pour les réseaux hôtes avec les ions dopants Na^+ et Ag^+.

Le mécanisme de transport dans les verres avec une teneur élevée en sodium (y> 1-3 mol.%) peut être nommé comme le régime contrôlé par le modificateur. Dans ce domaine les paramètres de transport dépendent essentiellement du modificateur Na^+ et sont plutôt liés avec la connectivité des chemins préférentiels de conduction qu'avec l'organisation structurale de la matrice hôte **[84].**

II.3.4.3 Conductivité des systèmes $(NaI)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ et $(NaBr)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$

La méthode d'impédance complexe a été utilisée pour la mesure de la conductivité électrique totale dans les échantillons des verres chalcogénures de deux systèmes : $(NaI)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ (x=10,20,30 mol.%) et $(NaBr)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ (x=10,20,30 mol.%). **Les figure II.48(a,b)** présentent les tracés typiques d'impédance Cole-Cole à **333ºC** pour les verres $(NaI)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ et à **378°C** pour les verres $(NaBr)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$.

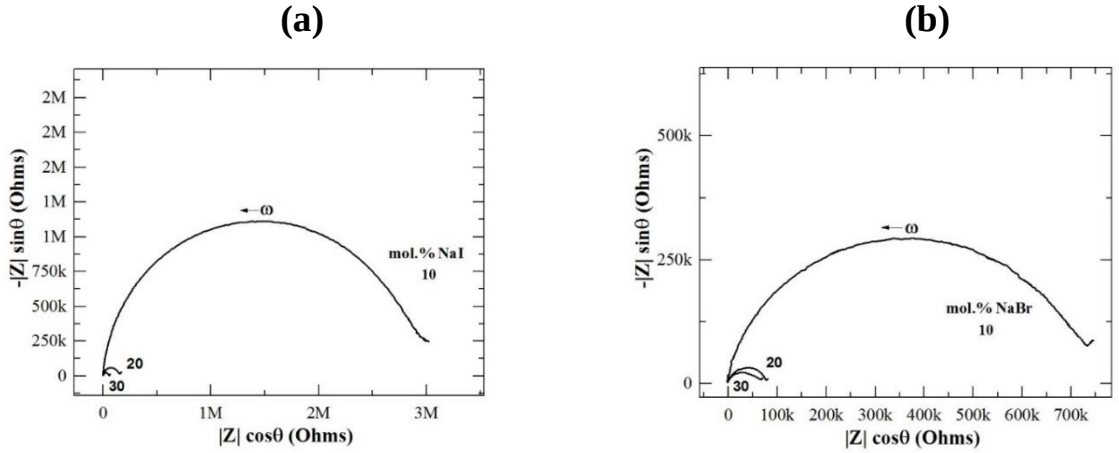


Figure II.48. Tracés typiques d'impédance Cole-Cole à 333ºC **(a)** pour des verres $(NaI)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ et à 378°C **(b)** pour des verres $(NaBr)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ mesurés dans une cellule électrochimique **Au|verre|Au**. La flèche sur la figure montre la fréquence de mesure ω croissante

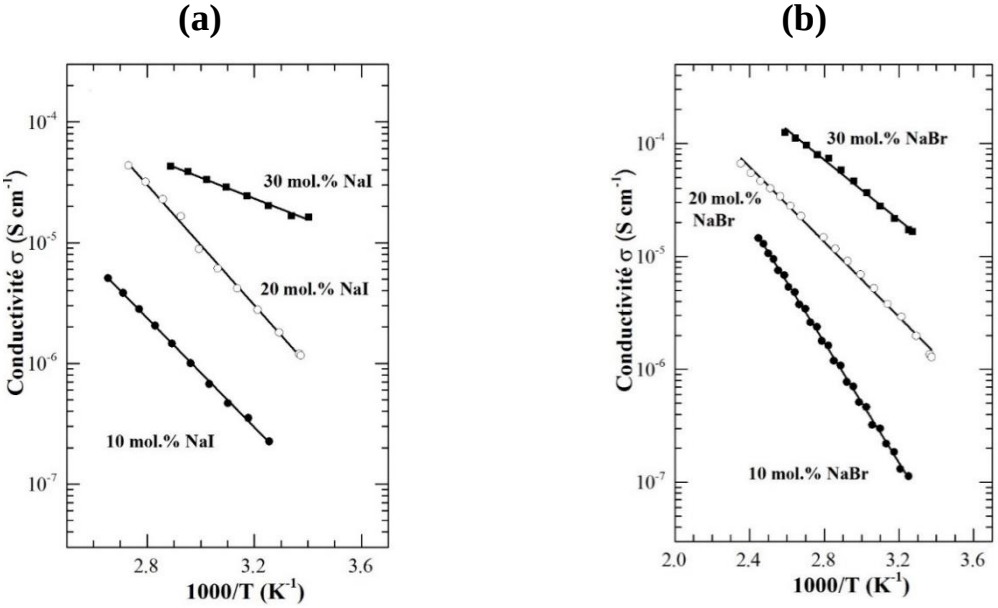


Figure II.49. Conductivité électrique totale σ du système (**a**) $(NaI)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ et (**b**) $(NaBr)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ en fonction de 1000/T. Les lignes solides représentent un ajustement des moindres carrés des données obtenues à partir de **l'équation (II.11)**

La **figure II.49(a,b)** montre les dépendances typiques de la conductivité en fonction de la température pour les verres de deux systèmes. Ils ne montrent pas d'effets d'hystérésis

significatifs, obéissent à **la loi d'Arrhenius** et les paramètres σ_{298}, E_σ et σ_0 ont été calculés à l'aide de **l'équation (II.11).** Le **tableau II.9** et la **figure II.50(a,b)** présentent les résultats obtenus. On peut noter que les échantillons de verre de ces deux systèmes ternaires montrent presque la même tendance d'augmentation de la conductivité à température ambiante et de diminution de l'énergie d'activation : de **$3.84*10^{-8}$** à **$1.84*10^{-5}$ S cm^{-1}** pour les verres avec **NaI** et de **$5.21*10^{-8}$** à **$1.27*10^{-5}$ S cm^{-1}** pour les verres avec **NaBr**. L'énergie d'activation varie respectivement de **0.48** à **0.23 eV** et de **0.55** à **0.30 eV**.

Tableau II.9. Paramètres de la conductivité pour les systèmes $(NaI)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ et $(NaBr)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$: la conductivité à température ambiante σ_{298}, l'énergie d'activation E_σ et le facteur pré-exponentiel σ_0

Concentration		log σ_{298} (S cm^{-1})	E_σ (eV)	log σ_0 (S cm^{-1} K)
x **mol.%NaI**	***y*** **(at.%Na)**			
10	3.07	-7.42(8)	0.48(1)	3.03(26)
20	6.41	-5.89(1)	0.37(1)	3.33(7)
30	10.07	-4.74(9)	0.23(5)	2.75(9)
Concentration		**log σ_{298}** (S cm^{-1})	***E_σ*** (eV)	**log σ_0** (S cm^{-1} K)
x **mol.%NaBr**	***y*** **(at.%Na)**			
10	3.07	-7.28(1)	0.55(1)	4.57(3)
20	6.41	-5.83(3)	0.39(1)	3.24(10)
30	10.07	-4.89(3)	0.30(1)	2.31(12)

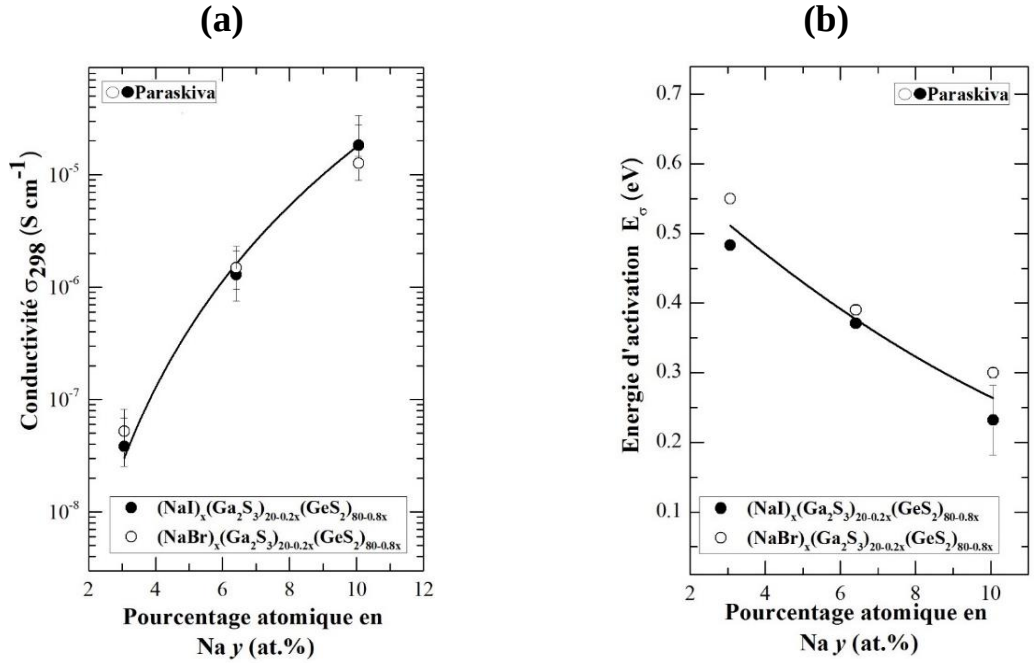


Figure II.50. (a) Conductivité à température ambiante σ_{298}, **(b)** l'énergie d'activation E_σ, pour les systèmes $(NaI)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ et $(NaBr)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ en fonction du pourcentage atomique de **Na**.

Les facteurs pré-exponentiels présentés à **la figure II.51** ne montrent pas de grosse variation pour le système $(NaI)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$: ceux-ci restent aux alentours de **10^2-10^3 S cm^{-1} K.** Quant au système $(NaBr)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$, ce paramètre diminue de **10^4** à **10^2 S cm-1 K**.

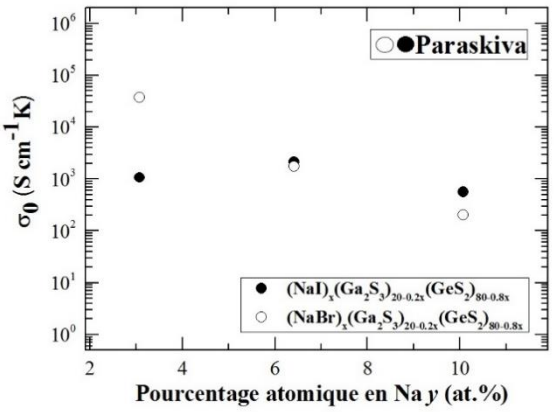


Figure II.51. Le facteur pré-exponentiel σ_0 pour les systèmes $(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ et $(NaBr)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ en fonction du pourcentage atomique de **Na**.

II.3.4.4 L'influence des halogénures sur la conductivité des systèmes $(NaX)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ (X=Cl^-, Br^-, I^-).

On a effectué la mesure de la conductivité des verres pour les systèmes $(NaX)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ (X=**Cl^-, Br^-, I^-**). **La figure II.52** présente les résultats de cette analyse pour les verres avec un pourcentage molaire **NaX** de **x=0** à **x=30 mol.%**. Il est possible constater l'augmentation de la conductivité pour ces trois systèmes ternaires. Il faut remarquer que la matrice hôte **Ga_2S_3-GeS_2** de chaque système ternaire contient un cation identique **Na^+** mais des anions d'halogénures **Cl^-**, **Br^-** ou **I^-** dont les tailles diffèrent. Dans ce cas on peut conclure que cette différence n'a aucune influence sur la conductivité de ces verres.

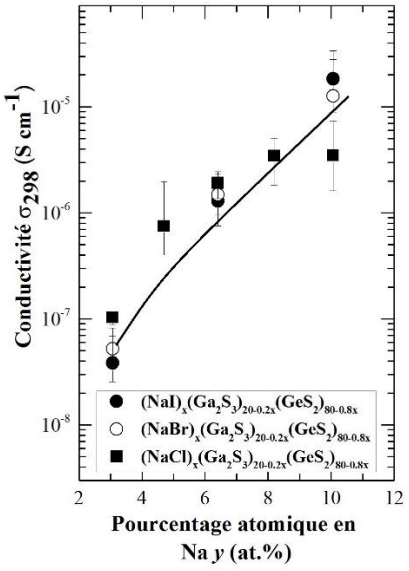


Figure II.52. Conductivité à température ambiante σ_{298} pour les systèmes $(NaX)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$ **(X=Cl^-, Br^-,I^-)** en fonction du pourcentage atomique de **Na**.

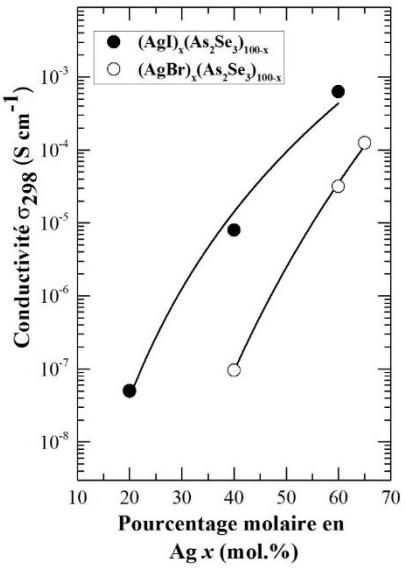


Figure II.53. Conductivité à température ambiante σ_{298} pour les systèmes $(AgX)_x(As_2Se_3)_{100-x}$ **(X= Br^-,I^-)** en fonction du pourcentage molaire de **Ag [85], [86]**.

Cependant il est nécessaire dire que cette indépendance de la conductivité avec le changement des halogénures n'est pas typique. Il existe les systèmes vitreux comme par exemple **$(AgX)_x(As_2Se_3)_{100-x}$ (X= Br^-,I^-) [86], [85], $LiPO_3$-LiX (X=I^-, Br^-,Cl^-) [87], AgX-$AgPO_3$ (X=I^-, Br^-, Cl^-) [88]** dont la conductivité augmente avec l'accroissement du rayon ionique de l'halogénure **(figure II.53).** On a effectué la mesure des spectres de Raman des verres à base de **$AgPO_3$** dont les résultats ne présentent pas de modifications avec les variations de composition. Cela signifie que la structure du verre demeure inchangée et que les halogénures ne s'insèrent pas dans les chaines polyphosphates mais constituent un « sous réseau » dans la matrice vitreuse **[87]**. Cela provoque l'apparition de deux types d'ions **Ag^+** de mobilités différentes :

1. Les ions **Ag^+** du support vitreux coordonnés à des atomes d'oxygènes et d'halogène ;
2. Les ions **Ag^+** dont l'environnement n'est constitué que par des atomes d'halogène.

Les ions **Ag^+** du deuxième type sont plus mobiles que ceux du premier type. Puisque le rayon de l'iode est plus grand que celui du chlore ou du brome, il est possible de dire que dans le sous réseau **AgI**, l'argent est plus isolé des atomes d'oxygène. Ainsi plus la taille de l'ion d'halogène est grand, plus l'isolation de **Ag^+** contre l'oxygène dans le réseau est efficace. Cela est la cause de l'augmentation de la conductivité ionique dans ces verres.

Dans notre cas nous avons une autre situation. Dans le **chapitre I (paragraphe I.6.2)** on a noté le changement de la structure des verres **$(NaX)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$** (X=**$Cl^-$, Br^-, I^-**) à cause de l'apparition des halogénures dans la composition. Cela signifie l'absence de « sous réseau » et par conséquent la présence d'un seul type de **Na^+** responsable de la conductivité dans ces systèmes.

II.4 Conclusion

Les caractéristiques électriques des verres des systèmes avec un seul cation mobile **$(Tl_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$**, **$(Ag_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$** et **$(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$** ont été étudiées afin d'analyser l'influence de la nature et de la concentration du cation ainsi que du rapport **GeS/GeS_2** dans la matrice sur les propriétés de transport. Il a été montré que la conductivité augmente avec la teneur en cation mobile. De plus, la taille des cations est le facteur principal pour le transport rapide des ions. Le système **$(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}$** montre une variation de la conductivité non-monotone ce qui est liée avec le soufre non-pontant avec un doublet non liant (**LP**).

L'effet de cations mixtes a été trouvé dans les systèmes **$(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$, $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS_2)_{50}$ et $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{40-x}(GeS_2)_{60}$:** la conductivité à

température ambiante σ_{298} montre un minimum tandis que l'énergie d'activation E_σ montre un maximum pour la fraction **r = $Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)$** comprise entre **0.05** et **0.25**.

Le système **$(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}$** a été étudié dans la gamme de composition très large où la teneur en sodium varie de **3.5** ordres de grandeur. Deux différents régimes de transport ont été trouvés pour les verres pauvres en **NaCl** (**y ≤ 1-3 at.%**) et pour ceux riches en chlorure de sodium (**y > 1-3 at.%**). Les verres dilués en sodium montrent les caractéristiques du régime de la percolation critique détecté précédemment pour les verres contenant les cations Ag^+ quand la conductivité dépend de l'organisation structurale de la matrice hôte. Le mécanisme de transport dans les verres avec une teneur élevée en sodium (**y> 1-3 at.%**) peut être nommé comme le régime contrôlé par le modificateur. Dans ce domaine les paramètres de transport dépendent essentiellement de modificateur Na^+ et sont plutôt liés avec la connectivité de chemins préférentiels de conduction.

Références

[1] Anthony R. West , La chimie des matériaux solides. La théorie et les applications, Moscou, „MIR“, 1988.

[2] N. F. Mott, E. A. Davis, Electronic processes in non-crystalline materials, Oxford University Press, 2012.

[3] P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, pp. 109 (1958) 1492-1505.

[4] A. I. Gubanov, Quantum Electron Theory of Amorphous Conductors, Springer US, 278 pp. (1965).

[5] L. Banyai, A. Aldea, *Phys. Rev.*, pp. 143 (1966) 652-656.

[6] N.F.Mott, *Adv. Phys.*, pp. 16 (1967) 49-144.

[7] M. H. Cohen, H. Fritzsche, S. R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.*, 22 (1969) 1065-1068.

[8] M. V. Minaev, Glassy Semiconducting Alloys, Met. Mosc., 1991.

[9] Z. Borisova, «Structure, physico-chemical properties and applications of non-crystalline,» 10 (1980) 55–61.

[10] A. Feltz, Éditions Mir (Moscou), 1986.

[11] V.S.Minaev, Alliages vitreux et semiconducteurs, “Métallurgie”, Moscou, 1991.

[12] B. Bilen, Y. Skarlatos, G. Aktas, «Frequency-dependent conductivity in As2Se3 and As2Te3 thin films,» *J. Non-Cryst. Solids,* 351(27-29) (2005) 2153-2158.

[13] A. Giridhar, S. Mahadevan, « Silver as a dopant and as a constituent in As-Ag-Te glasses: electrical conductivity,» *J. Non-Cryst. Solids,* 197(2-3) (1996) 228-234.

[14] Ribes, A. Pradel et M., «Lithium chalcogenide conductive glasses,» *Mater. Chem. Phys.,* 23 (1-2) (1989) 121-142.

[15] E. Robinel, B. Carette,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,* 57(1) (1983) 49-58.

[16] B.B.Damaskin, O.A.Petrii, Les fondements de l'électrochimie théorique, Moscou, "Vischaia chkola", 1978.

[17] Déportes Ch., Duclot M., Fabry P., Fouletier J., Hammou A., Kleitz M., Siebert E., Souquet J.-L. , Electrochimie des solides, Presses Universitaires de Grenoble, 1994.

[18] E. Warburg, «Sodium ions migration through glass,» *Wiedemann Ann Phys,* 21 (1884) 622-24 .

[19] Y. Kawamoto, N. Nagura, S. Tsuchihashi,, « Dc Conductivity of Ge-S-Ag and As-S-Ag Glasses,» *J. Am. Ceram. Soc.,* 57(11) (1974) 489–491.

[20] P. Süptitz, I. Willert, «Diffusion of gold and silver in amorphous As2Se3,» *Phys. Status Solidi*, 28(1) (1975) 223–226.

[21] A. Hayashi, M. Tatsumisago, T. Minami, «Electrochemical Properties for the Lithium Ion Conductive (100-x) (0.6Li2 S · 0.4SiS2) · xLi4SiO4 Oxysulfide Glasses,» *J. Electrochem. Soc.*, 146(9) (1999) 3472-3475.

[22] M. Ribes, B. Barrau, J. Souquet, *J. Non-Cryst. Solids*, 38-39(1) (1980) 271-276.

[23] J. P. Malugani, G. Robert , «Preparation and electrical properties of the 0,37Li2S0,18P2S5-0,45LiI glass,» *Solid State Ionics*, 1(5-6) (1980) 519-523.

[24] J. H. Kennedy, Y. Yang, *J. Solid State Chem.*, 69(2) (1987) 252-257.

[25] Y. G. Vlasov, E. A. Bychkov, «ION-SELECTIVE CHALCOGENIDE GLASS ELECTRODES,» *Ion-Sel. Electrode Rev.*, 9(1) (1987) 5-93.

[26] E. Bychkov, Y. Tveryanovich, et Y. Vlasov, « Chapter 3 Ion conductivity and sensors », in Semiconductors and Semimetals, vol. Volume 80, Robert Fairman and Boris Ushkov, Éd. Elsevier, 2004, p. 103-168.

[27] P. Knauth, H. L. Tuller, «Solid-State Ionics: Roots, Status, and Future Prospects,» *J. Am. Ceram. Soc.*, 85(7) (2002) 1654–1680.

[28] R. H. Doremus, J. D. Mackenzie, Modern aspects of the vitreous state, Vol 2Butterworths Lond., p. 1, 1962.

[29] G. H. Frischat, Ionic diffusion in oxide glasses, Trans Tech Publications, 1975.

[30] H. Tuller, D.Button, D.Uhlmann, «Fast ion transport in oxide glasses,» *J. NonCryst. Solids*, 40 (1-3) (1980) 93-118.

[31] D. Button, R.Tandon, H.Tuller, D. Uhlmann, «Fast Li+ ion conduction in chloroborate glasses,» *J. Non-Cryst. Solids*, 42(1-3) (1980) 297-306.

[32] F. A. Fusco, H. L. Tuller, D. P. Button , «Lithium, sodium and potassium transport in fast ion conducting glasses: trends and models,» *Mater. Sci. Eng. B*, 13(2) (1992) 157-164.

[33] G.-A. N. C.Julien, Solid State Batteries: Materials Design and Optimization, 1994.

[34] O.L. Anderson, D.A. Stuart, *J. Am. Ceram. Soc., 37, 573 (1954).*

[35] S.W. Martin, C.A. Angell, «Solid State Ionics,» 83 (1986) 185-207.

[36] D. Ravaine, J.L. Souquet, *Physics Chem. Glass, 18, (2), 27 (1977).*

[37] D. Ravaine, J.L. Souquet, *Physics Chem. Glass, 19, (5), 115 (1978).*

[38] A.Tiwari, S.Valyukh, "Advanced energy materials", Scrivener Publishing, 2014.

[39] N. F. Mott, «The increase in the conductivity of chalcogenide glasses by the addition of certain impurities,» *Philos. Mag.*, 34(6) (1976) 1101-1108.

[40] K. Shimakawa, S. Nitta, M. Mori, «Influence of silver additive on electronic and ionic

natures in amorphous As2Se3,» *Phys. Rev. B,* 18(8) (1978) 4348-4354.

[41] E. Bychkov, V. Tsegelnik, Y. Vlasov, A. Pradel, M. Ribes, «Percolation transition in Agdoped germanium chalcogenide-based glasses: conductivity and silver diffusion results,» *J. Non-Cryst. Solids,* 208(1-2) (1996) 1-20.

[42] M. Kawasaki, J. Kawamura, Y. Nakamura, M. Aniya, «Ionic conductivity of Agx(GeSe3)1−x (0≤x≤0.571) glasses,» *Solid State Ionics,* 123 (1-4) (1999) 259-269.

[43] E. Bychkov, « Tracer diffusion studies of ion-conducting chalcogenide glasses,» *Solid State Ionics,* 136-137 (2000) 1111-1118.

[44] E. Bychkov, D. L. Price, 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,* 293-295 (2001) 211-219.

[45] E. Bychkov, D. Price, C.Benmore, A.Hannon, «Ion transport regimes in chalcogenide and chalcohalide glasses: from the host to the cation-related network connectivity,» *Solid State Ionics,* 154-155 (2002) 349-359.

[46] E. Bychkov, V. Tsegelnik, Y. Vlasov, A. Pradel, M. Ribes, *J. Non-Cryst. Solids,* 208 (1996) 1–20.

[47] E. Bychkov, «Superionic and ion-conducting chalcogenide glasses: Transport regimes and structural features,» *Solid State Ionics,* 180(6) (2009) 510-516.

[48] H.K. Patel, S.W. Martin, *Phys. Rev. B 45 (1992) 10292-10300.*

[49] H. Patel, *Ph. D. Thesis (Iowa State University, Ames, Iowa, 1993).*

[50] E. Bychkov, A. Bolotov, V. Tsegelnik, Yu. Grushko, Yu. Vlasov, «Defect Diff. Forum 194-199 (2001) 919-924».

[51] M. Bokova, I. Alekseev, D. Kalyagin, V. Tsegelnik, Yu. Ermolenko, E. Bychkov, *Solid State Ionics 253 (2013) 101-109.*

[52] E. Bychkov, *The Glass & Optical Materials Division and the Deutsche Glastechnische Gesellschaft Annual Meeting, May 17-21, Hilton Miami Downtown, 2015.*

[53] D. E. Day, «Mixed alkali glasses — Their properties and uses,» *J. Non-Cryst. Solids,* 21(3) (1976) 343-372.

[54] M. D. Ingram, «The mixed alkali effect revisited - a new look at an old problem,» *Glas. Berichte,* 67(6) (1994) 151-155.

[55] M. Tatsumisago, Y. Akamatsu and T. Minami, *Solid State Ionics* , 31 (1988) 41.

[56] B.V.R. Chowdari and R. Gopalakrishnam, *J. Non-Cryst. Solids,* 105 (1988) 269.

[57] K. Shigh, G. Chiodelli and A. Magistris, *Solid State Ionics,* 40/41 (1990) 714.

[58] N.Machida, M.Kawachi, A.Ueda, T.Shigematsu, N.Nakanishi, M.Takahashi, T.Minami , *Solid State Ionics* , 79 (1995) 273-278 .

[59] C. Rau, P. Armand, A. Pradel, C. P. E. Varsamis, E. I. Kamitsos, D. Granier, A. Ibanez,

E. Philippot, *Physical Review B,* 6318(18) (2001) 9.

[60] A. Pradel and M. Ribes, *Journal of Non-Crystalline Solids* , 172 (1994) 1315–1323.

[61] Y. G. Vlasov, E. A. Bychkov, « Ionic and electronic conductivity in the copper-silverarsenic-selenium glasses,» *Solid State Ionics,* 14(4) (1984) 329-335.

[62] A. Bolotov, E. Bychkov, Y. Gavrilov, Y. Grushko, A. Pradel, M. Ribes, V. Tsegelnik, et Y. Vlasov, «Degenerated mixed cation effect in CuI–AgI–As2Se3 glasses: 64Cu and 110Ag tracer diffusion studies,» *Solid State Ionics,* 113-115 (1998) 697-701.

[63] J. Bauerle, *J.Phys.Chem. Solids,* 30 (1969) 2657.

[64] J.L.Souquet, E.Robinel, B.Barrau, M.Ribes, «Glass Formation and ionic conduction in the glss M2S-GeS2 (M=Li, Na, Ag) systems,» *Solid Stte Ionics,* ¾ (1981) 317-321.

[65] F. Salam, J. Ch. Giuntin, S. Sh. Soulayman, J. V. Zanchetta , «Electrical conductivity of (Ag2S)x(GeS2) 1-x glasses,» *Appl. Phys. A,* 60 (1995) 309-312 .

[66] F. Salam, S.Sh. Soulayman, J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta, «Frequency-dependent ionic conductivity in (Ag2S)x (GeS2)l-x glasses,» *Solid State Ionics,* 83 (1996) 235-243 .

[67] C.R.Nelson, S.A.Poling, S.W.Martin, *Journal of Non-Crystalline Solids* , 337 (2004) 78–85.

[68] M. Bokova, *unpublished results.*

[69] W. Meyer and H. Neldel, *Z. Tech. Phys. 18, No. 12, 588 (1937).*

[70] R. Metselaar, G. Oversluizen, *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY 55, 320-326 (1984)* .

[71] Z.Cernosek, *Silikáty,* 40 (4) 145-148 (1996).

[72] R. M. Hakim and D. R. Uhlmann, *Physics and Chemistry of Glasses,* 8 (1967) 174–177.

[73] R. Chen, R. Yang, B. Durand, A. Pradel and M. Ribes, *Solid State Ionics,* 53 (1992) 1194–1199.

[74] P. W. S. K. Bandaranayake, C. T. Imrie and M. D. Ingram, *Physical Chemistry Chemical Physics* , 4 (2002) 3209–3213.

[75] S. Voss, A. W. imre and H. Mehrer , *Physical Chemistry Chemical Physics,* 6 (2004) 3669–3675.

[76] M. P. Thomas, N. L. Peterson and E. Hutchinson, *Journal of the American Ceramic Society,* 68 (1985) 99–104.

[77]] Z.U. Borisova, E.A. Bychkov, Yu.S. Tver'yanovich, Interaction of Metals with Chalcogenide Glasses, Leningrad State University, Leningrad, 1991.

[78] Y.S. Tver'yanovich, V.V. Aleksandrov, I.V. Murin, E.G. Nedoshovenko, *J. Non-Cryst. Solids,* 256– 257 (1999) 237–241.

[79] A. Bréhault, S. Cozic, R. Boidin, L. Calvez, E. Bychkov, P. Masselin, X. Zhang, D. Le

Coq, *J. Solid State Chem*, 220 (2014) 238-244.

[80] C. Lin, L. Calvez, B. Bureau, T. Haizheng, M. Allix, Z. Hao, V. Seznec, X. Zhang, X. Zhao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* , 12 (2010) 3780–3787.

[81] Y. Drugov, V. Tsegelnik, A. Bolotov, Y. Vlasov, E. Bychkov, *Solid State Ionics,* 136-137 (2000) 1091–1096.

[82] E. Bychkov, D.L. Price, A. Lapp, *J. Non-Cryst. Solids* , 293-295 (2001) 211–219.

[83] S. Kirkpatrick, Rev. Mod. Phys. 45 (1973) 574; S. Kirkpatrick, in: R. Balian, R. Maynard, G. Toulouse (Eds.), Ill-Condensed Matter,North-Holland, Amsterdam 1979, p. 321.

[84] E.Bychkov, *Solide State Ionics* , 180 (2009) 510-516.

[85] T. Usuki , S. Saito, K. Nakajima, O. Uemura, Y. Kameda, T. Kamiyama, M. Sakurai, *J.of Non-Cryst. Solids* , p. 312–314 (2002) 570–574.

[86] Y.Onodera, T.Furukawa, S.Hashimoto, T.Usuki, Y.Amo, Y.Kameda, *Solid State Ionics* , p. 177 (2006) 2597–2599.

[87] J.P.Mlugani, G.Robert, *Mater.Res.Bull*, pp. 14 (1979) 1075-1081.

[88] Y.M.Moustafa, *J.of materials science: materials in electronics*, pp. 6 (1995) 135-139.

Chapitre III

DIFFUSION DE TRACEURS RADIOACTIFS ^{108m}Ag et ^{204}Tl DANS LE SYSTEME $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$

III.1 Introduction

La mesure de diffusion de traceur est une technique expérimentale très performante pour étudier les phénomènes de transport ionique dans les solides en raison de sa complémentarité avec les mesures de conductivité traditionnelles, la relaxation **RMN**, la diffusion de neutrons et autres méthodes permettant d'obtenir des informations sur le mouvement des ions à l'échelle locale.

Les expériences de diffusion par traceur ont été largement utilisées dans le passé pour étudier le transport d'ions dans les verres d'oxyde **[1], [2], [3], [4], [5], [6].** Parmi les phénomènes ou résultats les plus importants découverts à cette époque on peut mentionner de façon non exhaustive :

1. Coefficients de diffusion des cations alcalins nettement plus élevés que ceux des ions alcalino-terreux, oxydes ou encore des formateurs de verres (Si, Al, …);
2. Diffusivité « **cross-over** » dans les verres alcalins mixtes;
3. Grande variation du rapport de **Haven** H_R en fonction de la teneur en ions mobiles.

Plus précisément, concernant ce dernier point, les valeurs de H_R diminuent avec l'augmentation des ions mobiles de $H_R \approx 1$ qui est caractéristique du déplacement d'ions non corrélés, vers $H_R \approx 0.2$ correspondant au déplacement des ions corrélés. Deux approches ont alors été proposées pour expliquer l'évolution systématique de H_R. La première est basée sur un modèle multi-diffusion **[7],** populaire dans les années soixante et soixante-dix, qui était fondé sur une valeur unique de H_R pour un mécanisme donné de diffusion se traduisant par des changements dans le mécanisme de diffusion avec l'augmentation de x. La seconde est quant à elle basée sur un modèle de diffusion unique **[8]** qui introduit des interactions ion-ion et/ou défaut-ion dans la dynamique de l'ion et du traceur, tandis que le mécanisme de diffusion lui-même est considéré comme unique. Aucune de ces approches n'a été vérifiée expérimentalement.

D'ailleurs, jusqu'à récemment, les mesures de diffusion dans les verres chalcogénures étaient plutôt rares **[9], [10], [11].** Néanmoins, au cours de la dernière décennie, de nombreux résultats de diffusion ont été présentés au travers d'exemples intéressants d'études combinées de conductivité électrique et de diffusion par traceur radioactif D^* permettant ainsi de mettre en évidence des phénomènes que les mesures électriques seules ne pouvaient souligner. Par exemple, les expériences combinées de diffusion par traceur ^{110m}**Ag** et de mesures électriques, effectuées sur un certain nombre de verres chalcogénures homogènes sur une gamme de compositions très larges en concentration d'argent x (couvrant dans certains cas près de cinq ordres de grandeur), montrent clairement au moins trois régimes de transport distincts **[12], [13], [14], [15] :**

- au-dessous du seuil de percolation x_c ($x < x_c$ avec $x_c \approx$ **30 ppm Ag**). Les verres sont des isolants électroniques, le nombre de transport d'ions argent est faible, le coefficient de diffusion du traceur d'argent est indépendant de la teneur en argent et très semblable à celui du verre d'accueil (**figure III.1 (c)**);

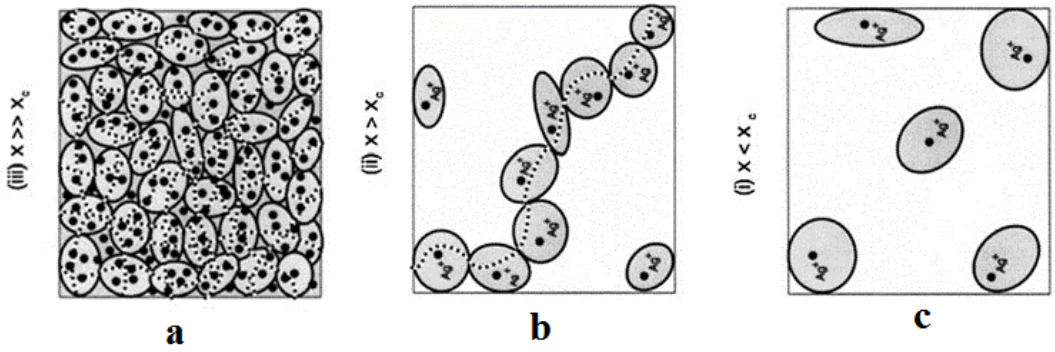


Figure III.1. Explication du phénomène de percolation.

- juste au-dessus seuil de percolation avec une concentration x faible ($x_c \leq x \leq$ **1-3 at.% Ag**). C'est ce qu'on appelle le régime de percolation critique. Les verres deviennent conducteurs ioniques et leur conductivité ionique et coefficient de diffusion dépendent de la teneur en argent et de la connectivité de la matrice d'accueil (**figure III.1 (b)**);
- au-dessus du seuil de percolation, correspondant à un régime de modificateur contrôlé avec une concentration en x élevée où les paramètres de transport d'ions dépendent essentiellement de la teneur en argent et non plus de l'organisation de la matrice hôte d'un point de vue microstructural (**figure III.1 (a)**);

L'intérêt de la diffusion par traceurs radioactifs a également été mis en évidence au travers d'expériences menées à partir du traceur ^{204}**Tl** dans les verres **Tl_2S-GeS-GeS_2 [16],[17].** Les résultats ont révélé que le transport ionique devient prédominant pour les concentrations en thallium supérieures à **≈ 16 at.% Tl**. L'étude des verres pauvres en thallium montre l'existence de deux régimes de transport différent : **(i)** la percolation critique au-dessous de **≈ 5 at. %Tl**, et **(ii)** le régime de modificateur contrôlé pour les concentrations plus élevées en thallium. Le rapport de Haven, $H_R \approx 1$, montre le déplacement d'ions non corrélés jusqu'à **16.7 at.% Tl**, contrairement aux ions Ag^+ pour lesquels le déplacement d'ions non corrélés a été observé seulement pour les verres **Ag_2S-GeS-GeS_2** pauvres en argent au-dessous de **0.1 at.% Ag [12].** La mobilité plus faible d'ions Tl^+ (5 ordres de grandeur par rapport aux espèces ioniques Ag^+) peut expliquer les interactions électrodynamiques plus faibles impliquant l'insensibilité relative de H_R jusqu'à **16.7 at.% Tl [16].**

Dans ce chapitre on présente les caractéristiques du transport ionique dans le système **$(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$** qui ont été établies sur la base des mesures de la diffusion ionique en utilisant des traceurs radioactifs ^{108m}**Ag** et ^{204}**Tl**. Ce système quasi-ternaire a été choisi pour l'étude d'effet des cations mixtes **argent/thallium** car il est possible d'obtenir les verres homogènes sur une gamme de compositions très larges pour les verres mixtes aussi

bien que pour les verres mono-cationiques correspondants. Ces verres présentent un système-modèle très attractif pour l'étude de l'effet de cations mixtes grâce à la différence significative dans la taille cationique entre l'argent et le thallium et donc la grande différence dans leur mobilité ionique **[18].** Les résultats sont également discutés en utilisant les expériences de conductivité présentées dans le chapitre précédent.

III.2 Principe

Les coefficients de diffusion, ne sont pas accessibles par l'expérience sur un matériau à l'équilibre, mais peuvent être déterminés par la méthode des traceurs. En pratique, on utilise fréquemment des atomes ***M**** isotopes de ***M***, dénommé « traceurs », souvent radioactifs et facilement repérables et les profils de pénétration de diffusion de ***M**** dans les verres M-chalcogénures nous permettent d'obtenir le coefficient de diffusion du traceur ***D****. Aussi, les mesures de conductivités particulaires et la relation de **Nernst-Einstein** permettent d'obtenir, dans les mêmes conditions expérimentales, D_σ

$$D_\sigma = \frac{kT\sigma_i}{N(Ze)^2} \qquad \textbf{(III.1)}$$

où D_σ est le coefficient de diffusion de conductivité calculé à partir de la conductivité ionique σ_i en utilisant la relation de **Nernst-Einstein**, N est la concentration des espèces mobiles, z_e est la charge électrique de l'ion transporteur, et k et T sont la constante de **Boltzmann** et la température absolue respectivement.

Le rapport de **Haven** H_R **[19], [20]** est un paramètre expérimental simple facilement accessible soit à partir d'une expérience combinée (diffusion de traceur et conductivité ionique) soit à partir d'une simple électro-diffusion ou d'une mesure de Chemla. Il est généralement défini par :

$$H_R = \frac{D^*}{D_\sigma} \qquad \textbf{(III.2)}$$

où D_σ et D^* gardent la même définition que précédemment. Dans un cas très simple (porteurs de charge non-interagissant dans les cristaux ioniques), le rapport de **Haven** peut être associé à un facteur de corrélation du traceur **Bardeen-Herring** f **[20]** reflétant des aspects géométriques de sauts atomiques successifs dans le réseau

$$H_R \cong f = 1 + 2\left\langle \sum_{j=1}^{\infty} \theta_{1,1+j} \right\rangle \qquad \textbf{(III.3)}$$

où $\theta_{1,1+j}$ est le cosinus de l'angle entre le premier saut et le $j+1^{ème}$ saut. Les valeurs classées de f sont accessibles dans des revues sur la diffusion **[21], [22].** Habituellement, ils couvrent la gamme comprise entre 1 et 1/3, et ne dépendent que de la symétrie du réseau et le mécanisme de diffusion. Dans les systèmes avec des interactions interioniques, le rapport de **Haven** peut être représenté par **[20]**

$$H_R = \frac{f}{f_I} \quad \textbf{(III.4)}$$

où f_I est le facteur de corrélation physique ou celui de conductivité reflétant des interactions ion-ion ou défaut-ion.

III.3 Conditions expérimentales

III.3.1 Synthèse des verres

Dans ce chapitre, nous allons étudier le système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$ à base de germanium et de soufre à partir des mesures de diffusion par traceurs. Les échantillons sont préparés selon la méthode décrite au **chapitre I**. Pour cette étude, les verres ternaires $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS)_{25}$ avec x **= 0.0, 5, 12.5, 25, 37.5, 45, 50 mol.%** ont été préparés. Les mesures classiques de propriétés physico-chimiques et de conductivité ont été réalisées afin d'assurer la compatibilité de ces synthèses avec les autres et d'éviter l'entraînement d'erreurs stœchiométriques qui pourraient être gênantes lors de l'interprétation des résultats.

III.3.2 Préparation du traceur ^{108m}Ag

Une cible métallique d'argent (**15 mg**, de pureté chimique 99.99%) a été irradiée dans un réacteur de recherche nucléaire de l'institut de physique nucléaire de **Saint-Pétersbourg**. La cible irradiée a ensuite été dissoute dans **3 mL** d'acide nitrique HNO_3 à **2 mol.L^{-1}**. La solution de $^{108m}AgNO_3$ utilisée pour les mesures de traceur, a en plus été traitée par dilution de la solution principale à l'aide de HNO_3 à **0.04 mol.L^{-1}**. La teneur typique en argent dans la dernière solution était inférieure à **100 μg.mL^{-1}**.

III.3.3 Préparation du traceur ^{204}Tl

Le traceur ^{204}Tl avec un temps de demi-vie $t_{½}$ **= 3.783 ans** a été préparé en utilisant la réaction nucléaire $^{203}Tl(n,\gamma)^{203}Tl$. La cible de $TlNO_3$ (**144 mg**, avec une pureté chimique 99.9%) a été irradiée dans le réacteur de recherche nucléaire de l'institut de physique nucléaire de Saint-Pétersbourg en utilisant des neutrons thermiques avec un flux moyen de **8.0(2) × 10^{13} n.cm^{-2}.s^{-1}**. Après irradiation, l'activité gamma finale et spécifique de ^{204}Tl a été mesurée égale à **0.3 mCi.mg^{-1}** avec une pureté radiochimique de 99.9%. La cible irradiée a ensuite été dissoute dans **5 mL** d'acide nitrique HNO_3 à **2 mol.L^{-1}**. La solution de $^{204}TlNO_3$ utilisée pour les mesures de traceur, a en plus été traitée par dilution de la solution principale à l'aide de HNO_3 à **0.04 mol.L^{-1}**. La teneur typique en thallium dans la solution finale était inférieure à **300 μg.mL^{-1}**.

III.3.4 Mesures de diffusion des traceurs

Les échantillons de verres, préparés sous la forme des plaques rectangulaires, ont été utilisés pour des mesures de diffusion des traceurs. Les mesures ont été effectuées en utilisant la géométrie en couche mince. Une goutte de solution radioactive de nitrate d'argent $^{108m}AgN0_3$ ou de nitrate de thallium $^{204}TlNO_3$ a été déposée sur une face de l'échantillon, puis maintenue pendant **2 h**, avant d'être essuyée avec un papier filtre, lavée à l'aide d'eau distillée et d'alcool éthylique et puis séchée. L'échantillon a alors été enveloppé dans du papier aluminium et encapsulé dans un tube en **Pyrex**. Les recuits de diffusion ont été effectués à des températures comprises entre **20** et **180 °C** dans un four à température constante à **+/- 2°C** sur une longue période. La durée de chaque recuit est un paramètre qui dépend directement de la valeur du coefficient de diffusion. En pratique, elle a varié de quelques heures à **36 jours** pour le traceur ^{108m}Ag et de **23 jours** à **17 mois** pour le traceur ^{204}Tl. La température de l'échantillon a été déterminée à l'aide d'un thermocouple étalonné. Les recuits de diffusion ont été stoppés par une trempe des échantillons dans l'air. Les côtés de l'échantillon parallèles à la direction de la diffusion ont été rectifiés pour éliminer les effets de diffusion de surface. L'échantillon a ensuite été sectionné sur un rectifieur. L'épaisseur de chaque section a été déterminée à partir soit de la densité, la section transversale et le changement de poids de l'échantillon, soit par des mesures directes d'épaisseur. Dans ce dernier cas, l'incertitude sur l'épaisseur était de **± 5 μm**.

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 ^{109}Cd, ^{152}Eu et ^{241}Am. L'activité gamma des échantillons avec le traceur ^{108m}Ag a été déterminée à l'aide de photopics caractéristiques de ^{108m}Ag dans la gamme d'énergie **433-722 eV**, dont l'efficacité quantique était supérieure à **10%** (**tableau III.1**). Les photopics caractéristiques de ^{204}Hg dans la gamme d'énergie **60-80 keV**, dont l'efficacité quantique était **0.095-0.789%** (**figure III.2**), ont été utilisés pour déterminer l'activité gamma des échantillons avec le traceur ^{204}Tl. 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. D'autres détails concernant les mesures de diffusion par traceur ont été publiés ailleurs **[12], [16], [23], [24].**

Tableau III.1. Photopics caractéristiques du ^{108m}**Ag** utilisés pour l'analyse des données d'activité gamma

Energie (keV)	Efficacité quantique (%)
433.9	90.5
614.3	89.8
722.9	90.8

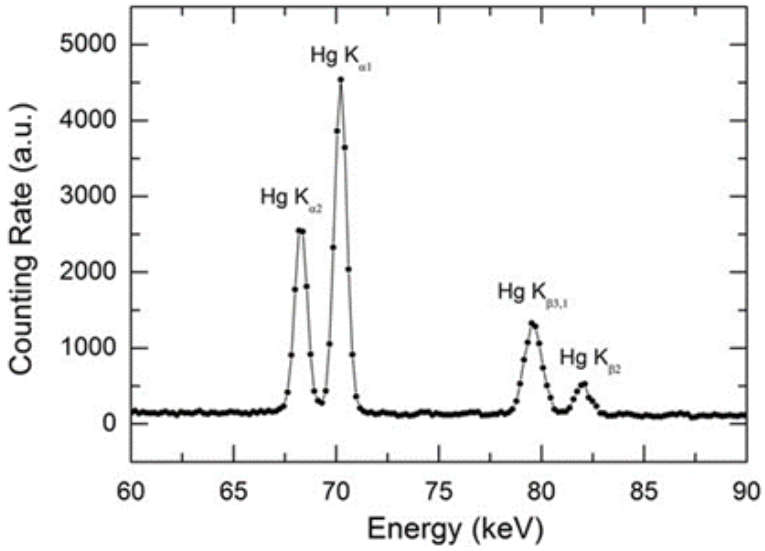


Figure III.2. Spectre de fluorescence X typique des échantillons contenant ^{204}**Tl**.

III.4 Résultats expérimentaux

Les profils de pénétration de diffusion des traceurs ^{108m}**Ag** et ^{204}**Tl** dans les verres $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$ obéissent **la loi de Fick** pour un dépôt infiniment mince d'isotope radioactif sur un support semi-infini **[4]**

$$1 - \frac{A(a,t)}{A_0} = \mathbf{erf}(q) \qquad \textbf{(III.5)}$$

où

$$q = \frac{a}{2\sqrt{D_M t}} \qquad \textbf{(III.6)}$$

$A(a,t)$ est l'activité résiduelle de l'échantillon après enlèvement d'une épaisseur a, t est le temps de recuit de diffusion, A_0 est l'activité résiduelle initiale, D_M est le coefficient de diffusion de traceur et **erf(*q*)** est la fonction d'erreur de Gauss. Les valeurs déterminées expérimentalement de $A(a,t)$ et A_0 donnent des valeurs q qui, lorsqu'elles sont tracées par rapport à a, forment une droite passant par l'origine. **La figure III.3** présente les profils typiques des traceurs de diffusion ^{204}**Tl** et ^{108m}**Ag** des verres $(Ag_2S)_5(Tl_2S)_{45}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$ et $(Ag_2S)_{45}(Tl_2S)_5(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$ recuits à **135 °C** et à **90 °C**, respectivement. Les cercles pleins correspondent à la profondeur de pénétration calculée en utilisant les variations de poids, les carrés pleins représentent les mesures directes d'épaisseur. Les lignes continues

représentent un ajustement des moindres carrés des données expérimentales obtenues à partir de l'équation (**III.6**).

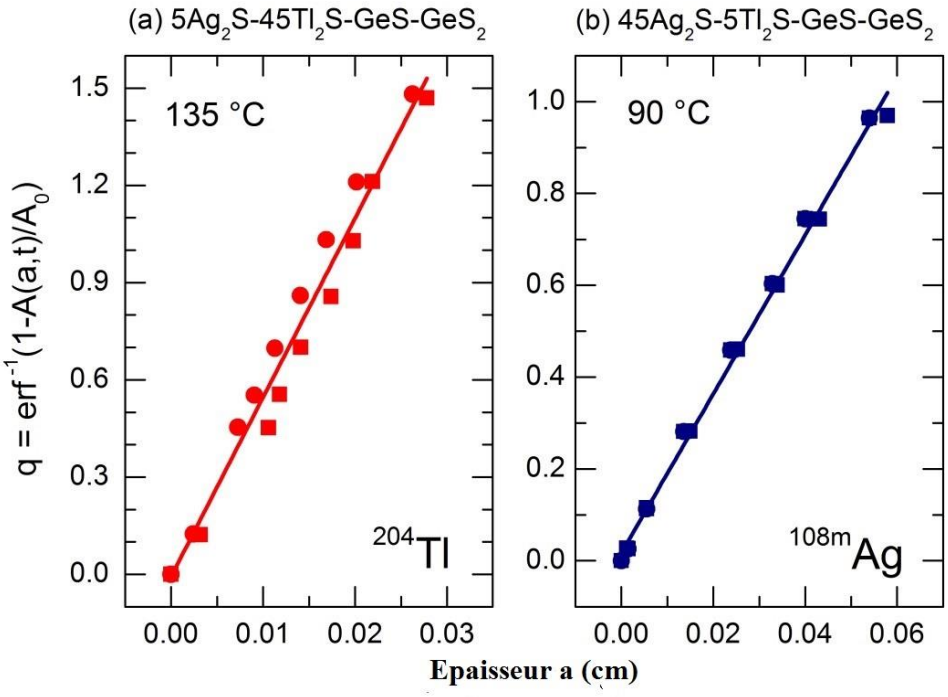


Figure III.3. Profils typiques des traceurs de diffusion **(a)^{204}Tl** et **(b)^{108m}Ag** des verres **$(Ag_2S)_5(Tl_2S)_{45}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$** et **$(Ag_2S)_{45}(Tl_2S)_5(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$** recuits à **135 °C** et à **90 °C**, respectivement.

Les coefficients de diffusion de traceur d'argent $\boldsymbol{D_{Ag}}$, déterminés à partir de la pente des profils de pénétration, sont données à **la figure III.4**, qui présente le log $\boldsymbol{D_{Ag}}$ en fonction de **T^{-1}**. La **figure III.4** montre que la dépendance en température du coefficient de diffusion de traceur est en bon accord avec une **loi de type Arrhenius** :

$$\boldsymbol{D_M(T) = D_0\, exp(-\frac{E_d}{kT})} \qquad \textbf{(III.7)}$$

où $\boldsymbol{D_M}$ est le coefficient de diffusion de traceur **M** (**^{204}Tl** ou **^{108m}Ag**), $\boldsymbol{D_0}$ est le facteur pré-exponentiel, $\boldsymbol{E_d}$ est l'énergie d'activation de diffusion, $\boldsymbol{k}$ est la constante de Boltzmann, et $\boldsymbol{T}$ est la température.

Les paramètres dérivés tels que le coefficient de diffusion à **25°C** $\boldsymbol{D_{25}}$, $\boldsymbol{E_d}$ et $\boldsymbol{D_0}$ ont été calculés à partir d'un ajustement des moindres carrés des données de l'équation **(III.7)**. Les résultats pour le traceur d'argent **^{108m}Ag** sont donnés dans le **tableau III.2**. Comme prévu, les coefficients de diffusion $\boldsymbol{D_{Ag}(T)}$ augmentent avec la teneur correspondant en argent accompagnés par la diminution de l'énergie d'activation $\boldsymbol{E_d}$.

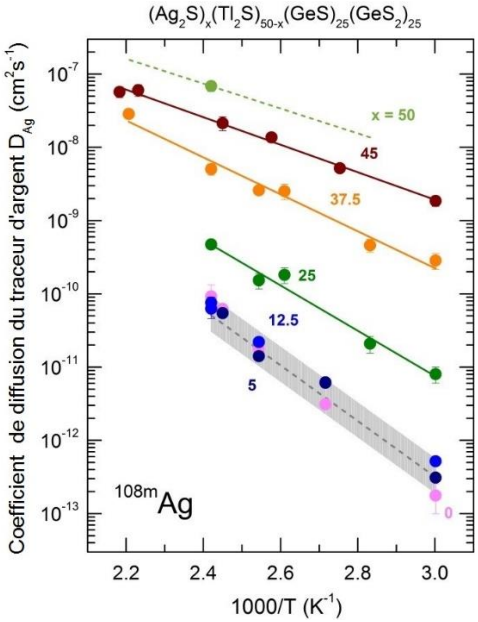


Figure III.4. Coefficient de diffusion par traceur d'argent des verre du système $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$ tracé en fonction de **1000/T**. Les lignes solides représentent un ajustement des moindres carrés des données de l'équation **(III.7).** La ligne pointillée passante par le seul point pour le verre avec $x = 50$ a été calculée en utilisant les paramètres de conductivité d'ion Ag^+, la relation de **Nernst-Einstein (III.9)** et le rapport de **Haven** H_R expérimental. Pour les verres pauvres en argent, $0 \leq x \leq 12.5$, la dépendance moyenne $D_{Ag}(T)$ est représentée.

Tableau III.2. Caractéristiques de diffusion des verres $(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}$ par les traceurs ^{108m}**Ag** à température ambiante.

x (mol.%)	r= Ag/(Ag+Tl)	log D_{25} (cm^2s^{-1})	E_d (eV)	log D_0 (cm^2s^{-1})	Rapport de Haven, H_R
0	0	-14.42(18)	0.919(30)	1.11(40)	-
5	0.1	-13.84(52)	0.771(77)	-0.81(104)	0.42(13)
12.5	0.25	-13.56(11)	0.72(19)	-1.39(25)	0.403(14)
25	0.5	-12.22(33)	0.615(54)	-1.82(74)	0.396(18)
37.5	0.75	-10.54(20)	0.500(38)	-2.1(50)	0.310(37)
45	0.9	-9.38(9)	0.373(17)	-3.07(22)	0.255(14)
50	1	-	-	-	0.262(43)

L'étude de diffusion par les traceurs de thallium ^{204}**Tl** à basses températures demande un temps de recuit de plusieurs mois ou plus. C'est la raison pour laquelle la gamme des températures pour les expériences a été limitée notamment pour les verres pauvres en thallium. La température optimale de **170°C** a été choisie pour estimer les valeurs des coefficients de diffusion par les traceurs ^{204}**Tl** présentés dans **le tableau III.3**. Les données de diffusion du thallium à **170°C** pour les verres riches en argent, $0.5 \leq r \leq 1.0$, ont été mesurées directement car leur température de transition vitreuse T_g est assez élevée $T_g \leq 232$ **°C**. Les

données de diffusion pour les verres riches en thallium, $\mathbf{0 \leq r \leq 0.25}$, ont été obtenues par extrapolation à partir des températures plus basses **(20-140°C)** à cause de leur stabilité thermique insuffisante, $\mathbf{155\ °C \leq T_g \leq 160\ °C}$.

Tableau III. 3. Caractéristiques de diffusion des verres $\mathbf{(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}}$ par les traceurs ^{204}**Tl** à **170°C**.

x (mol. %)	***r*= Ag/(Ag+Tl)**	**log D_{170} (cm^2s^{-1})**	**Rapport de Haven, H_R**
0	0	-9.96	0.36(5)
5	0.1	-10.24	0.42(6)
12.5	0.25	-10.72	0.41(5)
25	0.5	-10.94	-
37.5	0.75	-11.30	-
50	1	-11.90	-

III.5 Discussion

Les isothermes de diffusion des traceurs ^{108m}**Ag** et ^{204}**Tl** pour les verres $\mathbf{(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}}$ mesurés à **140** et à **170 °C** respectivement, présentés sur la **figure III.5**, montrent l'effet de cations mixtes typique pour ce système avec le **"diffusivity crossover'** décalé dans le domaine du cation moins mobile, $\boldsymbol{r < 0.2}$. Ce comportement est caractéristique pour les paires des cations lent /rapide **[18], [25]**. Le coefficient de diffusion du thallium à **170°C** montre une diminution quasi-exponentielle de deux ordres de grandeur avec l'augmentation de $\boldsymbol{r}$, lors que $\boldsymbol{D_{Ag}}$ est multiplié par le facteur de **1000** à **140°C**. Il faut noter que les verres riches en thallium, $\boldsymbol{r \in [0.0;0.25]}$, sont caractérisés par les valeurs de $\boldsymbol{D_{Ag}}$ très similaires.

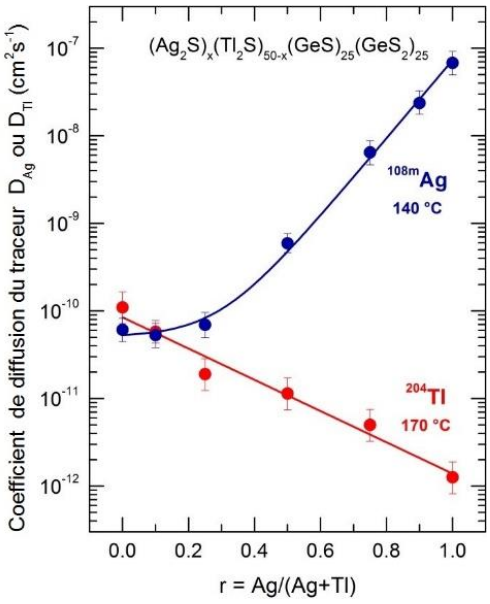


Figure III.5. Isothermes de diffusion des traceurs ^{108m}**Ag** et ^{204}**Tl** pour les verres $\mathbf{(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}}$ mesurés à **140** et à **170 °C** respectivement.

La comparaison des coefficients de diffusion de **Tl** et **Ag** dans les verres mixtes et dans ceux contenant un seul cation est montrée sur **les figures III.6** et **III.7**. Les cations lents de thallium dans les verres mixtes **Ag/Tl** se déplacent très différemment par rapport à leurs homologues dans les verres à un seul cation **Tl-Ge-S**. De plus, cette différence est observée dans un domaine de compositions très large, étendu à partir des concentrations très déliées jusqu'à celles suffisamment riches en thallium. Seulement dans la gamme très étroite, **26 ≤ Tl ≤ 37 at.%**, les coefficients de diffusion **^{204}Tl** dans les verres mixtes et mono-cationiques sont similaires. En revanche, le comportement des ions rapides **Ag^+** presque identique est observé dans les verres mixtes et ceux contenants un cation dans une gamme de compositions très large, à l'exception des verres très dilués en argent, **[Ag] ≤ 2 at.%**

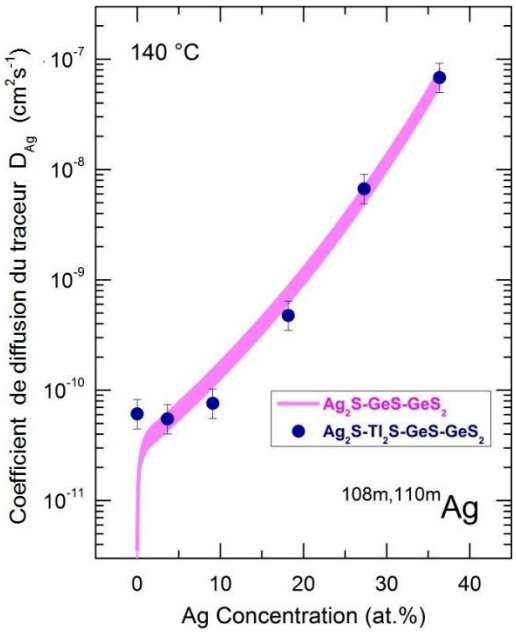


Figure III.6. Isothermes de diffusion des traceurs **^{108m}Ag/^{110m}Ag** pour les verres mono- cationiques **Ag_2S-GeS-GeS_2 [12]** et les verres mixtes **Ag_2S-Tl_2S-GeS-GeS_2** (ce travail) à **140°C**.

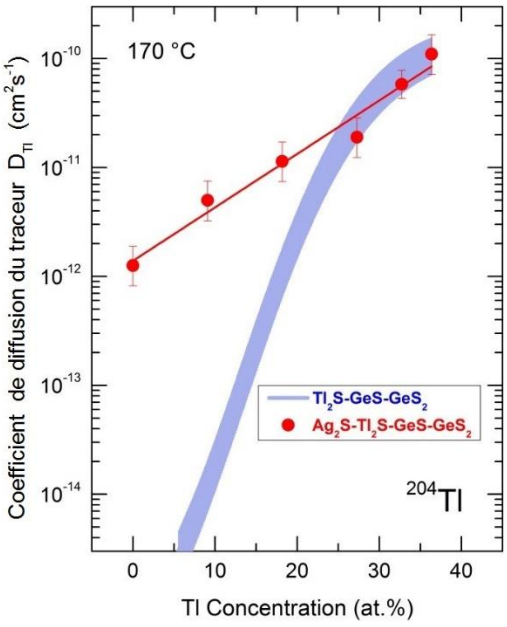


Figure III.7. Isothermes de diffusion des traceurs **^{204}Tl** pour les verres **Tl_2S-GeS-GeS_2 [16]** et les verres mixtes **Ag_2S-Tl_2S-GeS-GeS_2** (ce travail) à **170 °C**.

La différence notable observée entre les coefficients de diffusion des traceurs **^{204}Tl** dans les verres mixtes et à cation unique permet de supposer que les ions lents **Tl^+** dans les verres mixtes se déplacent en utilisant les chemins de conduction extrinsèques de l'argent dans une gamme de compositions très large ce qui permet d'augmenter la mobilité ionique de **Tl^+** par un facteur de **10** à **1000** pour **$0.5 \leq r \leq 0.9$**. Au contraire, les cations rapides **Ag^+** dans les verres mixtes utilisent essentiellement leurs propres chemins de conduction à l'exception des verres dilués en argent pour **$r < 0.1$**. Nous supposons l'absence de chemin de conduction préférentielle pour **Ag^+** dans le domaine de compositions similaires pour les verres à cation unique, où les cations mobiles sont distribués d'une façon aléatoire, l'agglomération des

unités structurales liées à l'argent n'est pas encore atteinte et le régime de percolation critique fonctionne **[12].** Seulement dans ce cas particulier, les ions rapides $\mathbf{Ag^+}$ peuvent migrer à travers le sous-réseau de thallium et présentent une mobilité plus élevée, au moins par facteur de **10** à **30**, par rapport aux verres à cation unique dilués en argent.

L'utilisation des chemins de conduction extrinsèques par les deux types des cations mobiles (sous-réseau lié à l'argent utilisé par $\mathbf{Tl^+}$ et les chemins associés à thallium utilisés par les ions $\mathbf{Ag^+}$) assume les effets de la corrélation mutuelle dans le mouvement des ions. Par conséquent, le rapport de **Haven** spécifique à chaque cation, $\boldsymbol{H_R}(\mathbf{Tl})$ et $\boldsymbol{H_R}(\mathbf{Ag})$, est supposé indiquer les effets de corrélation des ions secondaires sur les ions primaires. Les calculs de rapport de **Haven** pour les derniers membres des systèmes mono-cationiques, $\boldsymbol{r = 0}$ et $\boldsymbol{r = 1}$, aussi bien que les calculs de $\boldsymbol{H_R}(\mathbf{Ag})$ pour $\boldsymbol{r \geq 0.5}$ sont assez simples. En effet, la conductivité des ions $\mathbf{Tl^+}$ ou $\mathbf{Ag^+}$ est la seule possibilité de transport ionique pour les verres avec $\boldsymbol{r = 0}$ et $\boldsymbol{r = 1}$, mais la conductivité partielle des ions d'argent $\boldsymbol{\sigma_{Ag^+}}$ est significativement plus élevée par rapport à celle des ions de thallium $\boldsymbol{\sigma_{Tl^+}}$, c'est-à-dire $\boldsymbol{\sigma_{Ag^+} \gg \sigma_{Tl^+}}$ pour les verres mixtes riches en argent:

$$\boldsymbol{H_R}(\mathbf{M}) = \frac{\boldsymbol{D_M}}{\boldsymbol{D_{\sigma_{M^+}}}}, \qquad \textbf{(III.8)}$$

où le coefficient de conductivité $\boldsymbol{D_{\sigma_{M^+}}}$ est déduit en utilisant la relation de **Nernst-Einstein**

$$\boldsymbol{D_{\sigma_{M^+}}} = \frac{\boldsymbol{kT}}{\boldsymbol{N_M e^2}}\, \boldsymbol{\sigma_{M^+}}, \qquad \textbf{(III.9)}$$

où $\boldsymbol{N_M}$ est la concentration de cation, $\boldsymbol{e}$ est la charge d'un électron, $\boldsymbol{k}$ et $\boldsymbol{T}$ ont leur signification habituelle. La conductivité totale mesurée $\boldsymbol{\sigma_{tot}}$ dans ce cas particulier correspond presque exclusivement soit à $\boldsymbol{\sigma_{Tl^+}}$ $\boldsymbol{(r = 0)}$ soit à $\boldsymbol{\sigma_{Ag^+}}$ $\boldsymbol{(0.5 \leq r \leq 1)}$.

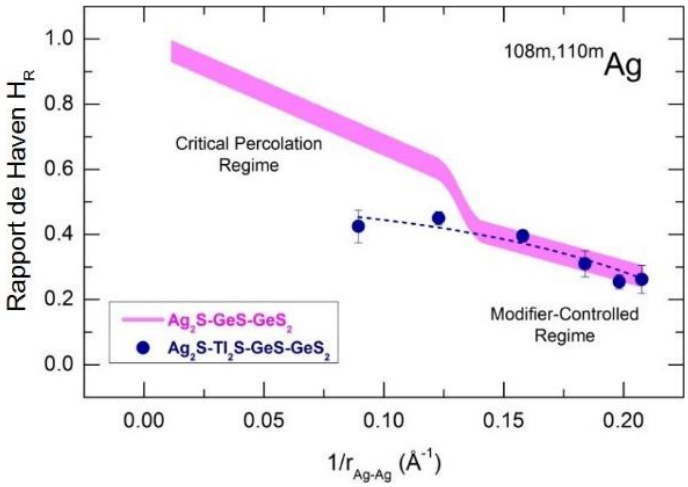


Figure III.8. Le rapport de Haven spécifique au cation d'argent $\boldsymbol{H_R}(\mathbf{Ag})$ dans les verres $\mathbf{Ag_2S\text{-}GeS\text{-}GeS_2}$ **[12]** et $\mathbf{Ag_2S\text{-}Tl_2S\text{-}GeS\text{-}GeS_2}$ tracé en fonction de la distance réciproque entre les ions d'argent, calculé en supposant la distribution d'une façon aléatoire des sites d'argent et dans l'approximation sphérique.

Le rapport de **Haven** spécifique au cation d'argent $H_R(Ag)$ pour $r \in [0.5;1]$ semble d'être identique au rapport de **Haven** pour les verres mono-cationiques Ag_2S-GeS-GeS_2, tracé sur la **figure III.8** en fonction de la distance réciproque entre les ions d'argent, $1/r_{Ag-Ag}$, et calculé en supposant une distribution d'une façon aléatoire des sites d'argent. Pour les verres avec $r < 0.5$ où $1/r_{Ag-Ag} < 0.15$ Å^{-1}, les calculs de $H_R(Tl)$ et $H_R(Ag)$ sont plus compliqués.

La question de la séparation des contributions des ions Tl^+ et Ag^+ quand $\sigma_{Tl^+} \approx \sigma_{Ag^+}$ dans le cas des verres riches en thallium, r = **0.1-0.25**, reste difficile. La solution peut être suivante :

(1) Quelle que soit la température, la conductivité totale σ_{tot} est la somme des quatre contributions :

$$\sigma_{tot}(T) = \sigma_{Tl^+}(T) + \sigma_{Ag^+}(T) + \sigma_n(T) + \sigma_p(T), \quad \textbf{(III.10)}$$

où σ_n et σ_p sont les conductivités électroniques de type n et p respectivement. Les deux n- et p-types de contributions électroniques sont négligeables devant σ_{Tl^+} and σ_{Ag^+} pour les verres de sulfures riches en cation mobile **[16]**. Par conséquent, nous pouvons relier $\sigma_{tot}(T)$ aux coefficients de diffusion des traceurs de thallium, $D_{Tl}(T)$, et d'argent, $D_{Ag}(T)$, en utilisant la relation de **Nernst-Einstein** et le rapport de **Haven** spécifique à chaque cation $H_R(Tl)$ et $H_R(Ag)$

$$\sigma_{tot}(T) = \frac{e^2}{kT}\,[N_{Tl}D_{Tl}(T)/H_R(Tl) + N_{Ag}D_{Ag}(T)/H_R(Ag)]. \quad \textbf{(III.11)}$$

D'habitude dans ce cas on suppose que les rapports de **Haven** spécifiques à chaque cation sont similaires pour les deux processus de transport ionique (Tl^+ et Ag^+) **[12], [16].**

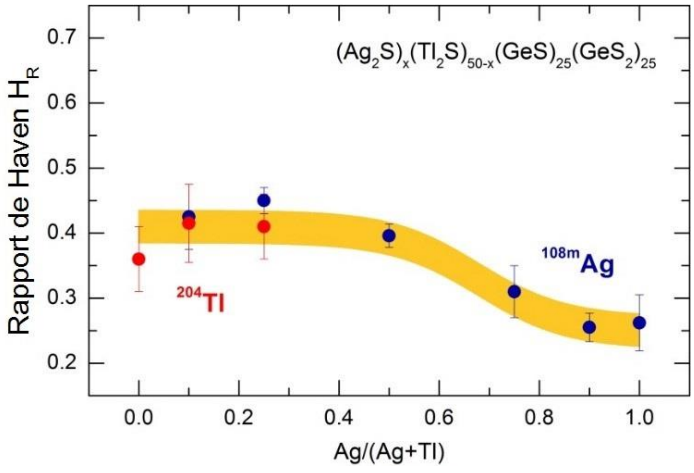


Figure III.9. Le rapport de **Haven** spécifique au cation d'argent $H_R(Ag)$ et de thallium $H_R(Tl)$ dans les verres Ag_2S-Tl_2S-GeS-GeS_2.

(2) D'un autre côté, l'estimation de $\sigma_{Tl^+}(T)$ et $\sigma_{Ag^+}(T)$ peut être effectuée pour les verres avec r = **0.1** et **0.25** en utilisant **(i)** les extrapolations des isothermes de la conductivité totale avec la conduction ionique prédominante par les ions Ag^+ ($r \geq 0.25$) et Tl^+ ($r \leq 0.1$), suivi par **(ii)** les tendances de composition des isothermes de diffusion par traceur de thallium

et d'argent, **figure III.5 et III.6**. Les valeurs estimées de $\boldsymbol{\sigma_{Tl^+}(T)}$ and $\boldsymbol{\sigma_{Ag^+}(T)}$ ont été ensuite utilisées pour calculer $\boldsymbol{H_R(Tl)}$ and $\boldsymbol{H_R(Ag)}$. Une supposition supplémentaire a été ajoutée que le rapport de **Haven** soit invariant en fonction de la température, qui a été observé expérimentalement pour les deux systèmes des verres des sulfures conducteurs de $\mathbf{Tl^+}$ and $\mathbf{Ag^+}$ (**figure III.9**) **[12], [16].**

Les deux approches **(1)** et **(2)** donnent les résultats similaires et leur combinaison permet de déduire les paramètres de transport cohérents et durables.

III.6 Conclusion

L'effet de cations mixtes a été observé pour les coefficients de diffusion par traceurs radioactifs $\mathbf{^{108m}Ag}$ et $\mathbf{^{204}Tl}$ dans les verres $\mathbf{(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}}$ avec le 'diffusivity crossover' décalé dans le domaine du cation moins mobile, $\boldsymbol{x < 10}$. Le coefficient de diffusion d'argent $\boldsymbol{D_{Ag}}$ augmente de quatre ordres de grandeur à température ambiante lorsque $\boldsymbol{x}$ augmente, en variant de $\mathbf{3.8*10^{-15}\ cm^2s^{-1}}$ **(*x*=0)** à $\mathbf{4.2*10^{-10}\ cm^2s^{-1}}$ **(*x*=50)**. Le coefficient de diffusion de thallium $\boldsymbol{D_{Tl}}$ à **170°C** montre la diminution quasi-exponentielle de deux ordres de grandeur avec l'augmentation de la concentration en argent, en variant de $\mathbf{1.1*10^{-10}\ cm^2s^{-1}}$ **(*x*=0)** à $\mathbf{1.3*10^{-12}\ cm^2s^{-1}}$ **(*x*=50)**.

Les cations lents de thallium dans les verres mixtes **Ag/Tl** se déplacent très différemment par rapport à leurs homologues dans les verres à un seul cation **Tl-Ge-S** à l'exception des compositions riches en thallium, **26 ≤ Tl ≤ 37 at.%**. Cette différence permet de supposer que les ions $\mathbf{Tl^+}$ utilisent les chemins de conduction extrinsèques de l'argent dans les verres mixtes ce qui permet d'augmenter la mobilité ionique de $\mathbf{Tl^+}$ par le facteur de **10** à **1000**. En revanche, le comportement des ions rapides $\mathbf{Ag^+}$ presque identique est observé dans les verres mixtes et ceux contenant un cation dans une gamme des compositions très large. Donc, les cations rapides $\mathbf{Ag^+}$ dans les verres mixtes utilisent essentiellement leurs propres chemins de conduction à l'exception des verres dilués en argent, **[Ag] ≤ 2 at. %**, où les ions $\mathbf{Ag^+}$ peuvent migrer à travers le sous-réseau de thallium et présentent la mobilité plus élevée, d'au moins un facteur de **10** à **30**, par rapport aux verres à cation unique. Cela montre la corrélation mutuelle dans le mouvement des ions où le déplacement de chaque cation est affecté aussi bien par les cations du même type que par les cations d'autre type. Le rapport de Haven spécifique à chaque cation, $\boldsymbol{H_R(Tl)}$ et $\boldsymbol{H_R(Ag)}$, indique les effets de corrélation des ions secondaires sur les ions primaires, en variant de **0.4** à **0.3** lorsque $\boldsymbol{x}$ augmente.

Références

[1] R.H. Doremus, in: J.D. Mackenzie (Ed.), Modern Aspects of the Vitreous State, Vol. 2, Butterworths, London, 1962.

[2] K.K. Evstropiev, Diffusion processes in glasses, Stroiizdat Science, Leningrad, 1970.

[3] R. Terai, R. Hayami, *J. Non-Cryst. Solids* , 18 (1975) 217.

[4] G.H. Frischat, Ionic Diffusion in Oxide Glases (TransTech, Aedermannsdorf, 1975).

[5] J.E. Kelly, M. Tomozawa, *J. Non-Cryst. Solids*, 51 (1982) 345.

[6] M.P. Thomas, N.L. Peterson, *Solid State Ionics* , 14 (1984) 297.

[7] Y. Haven, B. Verkerk, *Phys. Chem. Glasses,* 6 (1965) 38.

[8] H. Jain, N.L. Peterson, H.L. Downing, *J. Non-Cryst. Solids* , 55 (1983) 283.

[9] Y. Kawamoto, M. Nishida, *Phys. Chem. Glasses,* 18 (1977) 19–23.

[10] E.A. Kazakova, Ph.D. Thesis, Leningrad University, Leningrad, 1980.

[11] M.P. Thomas, N.L. Peterson, E. Hutchinson, *J. Am. Ceram. Soc,* 68 (1985) 99.

[12] E. Bychkov,V. Tsegelnik, Yu. Vlasov, A. Pradel, M. Ribes, *J. Non-Cryst. Solids,* 208 (1996) 1.

[13] E. Bychkov, A. Bychkov, A. Pradel, M. Ribes, *Solid State Ionics,* 113–115 (1998) 691.

[14] Yu. Drugov, V. Tsegelnik, A. Bolotov, Yu. Vlasov, E. Bychkov, *Solid State Ionics* , 136–137 (2000) 1091.

[15] E. Bychkov, A. Bolotov, V. Tsegelnik, Yu. Grushko, Yu. Vlasov, *Defect Diffus. Forum,* 194–199 (2001) 919.

[16] M.Bokova,I.Alekseev,D.Kalyagin,V.Tsegelnik,Y.Ermolenko,E. Bychkov , *Solid State Ionics,* 253, 101 (2013) .

[17] M. Bokova, I. Alekseev, E. Bychkov, *Journal of Electroceramics,* 34 (2015) 63-68.

[18] M.Bokova, I.Alekseev, E.Bychkov, *Solid State Ionics,* 273 (2015) 55-58.

[19] K. Compaan, Y. Haven, *Trans. Faraday Soc.,* 52 (1956) 786; ibid, 54 (1958) 1498.

[20] G. Murch, *Solid State Ionics,* 7 (1982) 177.

[21] A.D. Le Claire, in: H. Eyring, D. Henderson, W. Jost (Eds.), Physical Chemistry – An advanced Treatise, vol. 10, Academic Press, NY, 1970, p. 261.

[22] J.R. Manning, Diffusion kinetics for atoms in crystals, van Nostrand, Princeton, NJ, 1968.

[23] E. Bychkov, A. Bolotov, Yu. Grushko, Yu. Vlasov, G. Wortmann, *Solid State Ionics,* 90

(1996) 289–294.

[24] I. Alekseev, M. Kassem, D. Le Coq, M. Bokova, M. Fourmentin, E. Bychkov, *Solid State Ionics*, 181 (2010) 1467.

[25] C. Rau, P. Armand, A. Pradel, C.P.E. Varsamis, E.I. Kamitsos, D. Granier, A. Ibanez, E. Philippot, Phys. Rev. B ., *Phys. Rev. B* , 63 (2001) 184204.

Chapitre IV

ETUDES STRUCTURALES PAR HE-XRD DES SYSTEMES Tl_2S-GeS_2, Ag_2S-GeS_2, Tl_2S-Ag_2S-GeS_2, NaX-Ga_2S_3-GeS_2 ($X=Cl^-$, Br^-, I^-)

IV.1 Introduction

Les études structurales de matériaux désordonnés sont d'une grande importance puisque la connaissance détaillée de l'organisation des réseaux vitreux à courtes et moyennes distances permet d'anticiper certaines propriétés macroscopiques des verres. Le principal problème vient du fait que ces composés amorphes manquent de symétrie et de périodicité. Autrement dit, les méthodes structurales efficaces de type Rietveld ne peuvent pas être utilisées. 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 spalliation. Les méthodes spectroscopiques avancées telles que l'**EXAFS** « Extended X-ray Absorption Fine Structure » **[1], [2], [3]**, la Résonance Magnétique Nucléaire (**RMN**) **[4], [5], [6]**, la Résonance Quadripolaire Nucléaire (**RQN**) **[7], [8]**, la spectroscopie **Mössbauer [9], [10], [11], [12]** et la spectroscopie **Raman [13], [14], [15], [16]** 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 **[17], [18], [19], [20].**

Pendant ce travail, nous avons étudié la structure **Tl_2S-GeS_2, Ag_2S-GeS_2, Tl_2S-Ag_2S-GeS_2, NaX-Ga_2S_3-GeS_2** (**X=Cl^-, Br^-, I^-**) à l'aide de la spectroscopie Raman puis nous complèteront ces études à l'aide de la diffraction des rayons X à haute énergie et de la diffusion de neutrons qui donnent en plus des informations sur la première sphère de coordinance des informations sur la structure plus éloignée.

IV.2 Spectroscopie Raman

IV.2.1 Principe expérimental

La spectroscopie Raman est une technique optique non destructive qui représente avec la spectroscopie infrarouge et la diffusion inélastique, une des branches de la spectroscopie de vibration. Cette technique est basée sur l'**effet Raman** qui résulte de l'interaction de photons issus d'une source de lumière monochromatique avec les molécules de l'échantillon **[21]**. L'un des avantages de la spectroscopie Raman est le fait qu'elle ne nécessite qu'un très faible volume d'échantillon.

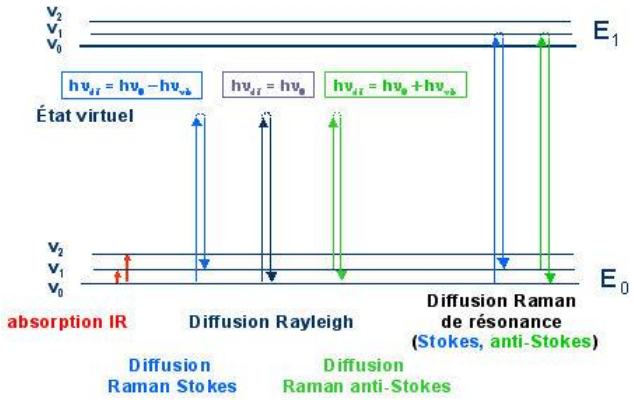


Figure IV.1. Diagramme des niveaux d'énergie impliqués à la spectroscopie infrarouge, la diffusion Rayleigh et la diffusion Raman.

Lorsque l'échantillon est irradié par une source laser de longueur d'onde

$$\boldsymbol{\lambda_0 = \frac{c}{\nu_0}} \qquad \textbf{(IV.1)}$$

où $\boldsymbol{c}$ est la célérité de la lumière et $\boldsymbol{\lambda_0}$ est la longueur d'onde du rayonnement, une fraction des photons est réfléchie ou absorbée et une fraction bien plus faible est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Généralement la plupart des photons diffusés ont la même fréquence $\boldsymbol{\nu_0}$ que le rayonnement incident. Ce processus de diffusion sans changement de fréquence est celui de la **diffusion Rayleigh**. Quand la diffusion des photons s'accompagne d'un changement de leur fréquence, elle correspond à **l'effet Raman**. Soit $\boldsymbol{\nu_d}$ la fréquence des photons ainsi diffusés, deux cas peuvent se présenter comme schématisé à **la figure IV.1** :

- La diffusion Raman Stokes : $\boldsymbol{\nu_d = \nu_0 - \nu_t}$
- La diffusion Raman anti-Stokes : $\boldsymbol{\nu_d = \nu_0 + \nu_t}$

Dans les deux cas, les écarts de fréquence $\boldsymbol{\nu_t}$ sont égaux aux fréquences de vibration, actives en Raman, de la molécule considérée.

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

$$\bar{\upsilon} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \qquad \textbf{(IV.2)}$$

Dans un spectre Raman, chaque 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.

IV.2.2 Modélisations DFT

En physique du solide, les calculs *ab initio* cherchent à prédire les propriétés structurales, électroniques et optiques des systèmes étudiés **[22]** par la résolution des équations de la mécanique quantique. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés afin d'interpréter les mesures et de prévoir de nouveaux effets ou de concevoir des nouveaux matériaux. La **DFT** ou (**Density Functional Theory**) est parmi les techniques de modélisation utilisées. 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. **Hohenberg** et **Kohn [23]** ont développé la théorie de la **DFT** et démontrèrent que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système de **N** particules en interaction sont déterminées à partir de sa densité électronique. La réutilisation de ces résultats permet à **Kohn** et **Sham [24]** de déterminer une méthode de calcul de la densité électronique et également de l'énergie totale d'un système de **N** particules en interaction, ainsi introduisant les fonctionnelles d'échange-corrélation modélisant la corrélation électronique. Actuellement, la **DFT** est la méthode de calcul de propriétés chimiques la plus utilisée en chimie théorique, parce qu'elle permet de traiter la corrélation de systèmes contenant un nombre important d'électrons.

IV.2.3 Instruments

Le système d'acquisition est un spectromètre **Raman LABRAM Dilor spectrometer** 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. 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 **RenishawWiRe 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 de notre système est de **632.8** nm et le spectre est enregistré dans la gamme spectrale de **80** à **1200 cm^{-1}**. Pour éviter la cristallisation des échantillons vitreux, la puissance du laser a été réglée à **0.1mW** et le temps d'acquisition varié entre **60** et **150 s**. La résolution du spectromètre était de **1 cm^{-1}**. Deux à quatre spectres ont été enregistrés pour chaque échantillon en différentes positions afin de vérifier l'homogénéité de l'échantillon et l'absence de phénomènes photo-induits.

Les calculs **DFT** ont été réalisés à l'aide d'un logiciel **Gaussian® 09** en association avec son interface graphique **GaussView® 03**. L'optimisation des calculs DFT des fréquences a été réalisée à l'aide de la fonctionnelle hybride échange-corrélation de Becke **[25]** à 3

paramètres et de la fonction de corrélation **Lee-Yang-Parr [26] (B3LYP)** associés avec le dispositif de base **6-311G ++ (3df,2p)**. Nous avons choisi de modéliser un certain nombre de clusters de taille modérée types **[27]** 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.

IV.3 Techniques de diffusion

On a choisi d'utiliser deux techniques de diffraction, la diffraction des rayons X à haute énergie et la diffusion neutronique, car ceux sont des techniques ayant une certaine complémentarité. En effet, 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 **(figure IV.2)**.

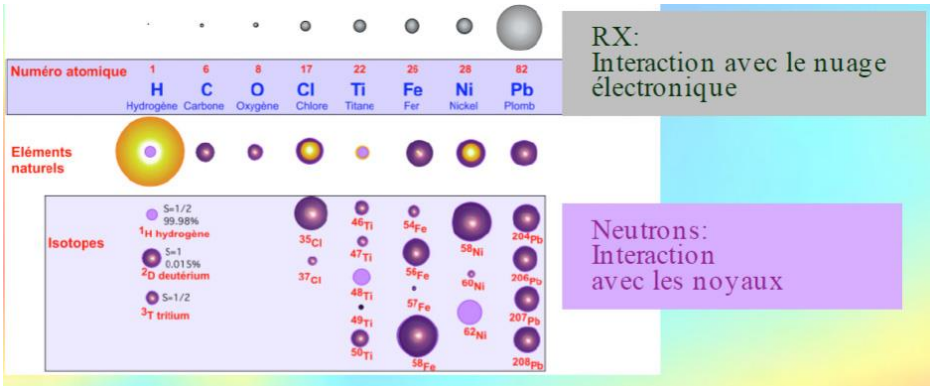


Figure IV.2. Comparaison des sensibilités de certains éléments aux rayons X et aux neutrons

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 se sont des neutrons qui sont diffractés et dans l'autre ce sont des électrons.

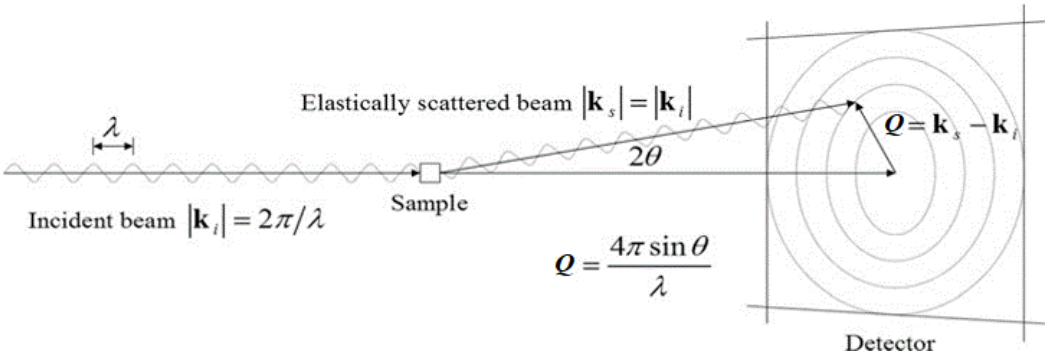


Figure IV.3. Schéma de principe de la diffraction.

Grâce à ces deux méthodes on a accès à un large domaine de vecteurs de diffusion ***Q***:

$$Q = \frac{4\pi sin\theta}{\lambda} \quad \textbf{(IV.3)}$$

où θ représente l'angle de diffraction et λ la longueur d'onde de la radiation (**figure IV.3**). Plus le domaine de Q disponible est grand et plus la résolution dans l'espace réel sera élevée. Les neutrons pulsés (λ_{min} **= 0.05-0.1 Å)** et les rayons **X** durs **(0.05 Å ≤ λ ≤ 0.2 Å)** permettent justement d'atteindre des valeurs de Q d'environ **40 Å^{-1}**, ce qui est très avantageux comparé aux **≈ 10 Å^{-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 **[28]**. Nous faisons ici un court 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 [29],** le facteur de structure est relié à l'intensité cohérente diffractée par l'équation suivante :

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

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 $f_i = f_i^0(Q) + f_i'(E) + if_i''(E)$. $\langle\ \rangle$ 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 [30]** et les facteurs de dispersion anomale f' et f'' sont tirés des tables de **Henke [31]** ou de **Sasaki [32].**

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 [33]**. Selon cette méthode, l'intensité diffusée s'écrit :

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

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 [34]** et l'intensité de diffusion **Compton** est calculée en utilisant les valeurs tabulées par **Balyuzi [35].**

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 :

$$S(Q) = \sum_{i,j} W_{ij} S_{ij}(Q) \qquad (\mathbf{IV.6})$$

où 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 :

$$W_{ij} = \frac{c_i c_j f_i(Q) f_j^*(Q)}{|\langle f(Q)\rangle|^2} \qquad (\mathbf{IV.7})$$

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

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

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 $S(Q)$.

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

où $\boldsymbol{\rho}$ 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 $\boldsymbol{Q}$, la transformée de **Fourrier** 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 $\boldsymbol{Q_{max}}$. La fonction de modification généralement utilisée est la fonction **Lorch [36]:**

$$\boldsymbol{M(Q)} = \begin{cases} \dfrac{\sin(\boldsymbol{Q\pi}/\boldsymbol{Q_{max}})}{\boldsymbol{Q\pi}/\boldsymbol{Q_{max}}}, \boldsymbol{Q \leq Q_{max}} \\ \boldsymbol{0}, \boldsymbol{Q \geq Q_{max}} \end{cases} \quad (\mathbf{IV.9})$$

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)***) :

$$N(r)=4\pi r^2 \rho g(r) \quad \textbf{(IV.10)}$$

où ***N(r)dr*** a une interprétation physique directe, définie comme le nombre d'atomes se trouvant dans une gamme **(r, r + dr)** de n'importe quel atome donné **[37], [38]**. Le nombre d'atomes (coordinence) $\boldsymbol{C}$ existants entre les distances $\boldsymbol{r_1}$ et $\boldsymbol{r_2}$ est donc :

$$\boldsymbol{C} = \int_{\boldsymbol{r_1}}^{\boldsymbol{r_2}} \boldsymbol{N(r)d(r)} \quad (\mathbf{IV.11})$$

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

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

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

$$\boldsymbol{C} = \bar{r} \int_{\mathbf{r_1}}^{\mathbf{r_2}} \boldsymbol{T(r)dr} \quad (\mathbf{IV.13})$$

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

IV.3.1 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 une 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, cohérente et énergétique.

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_α 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, porte 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 IV.1**. 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 IV.1. 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 (ΔE/E)	**$5*10^{-3}$**
Flux (photons/sec)	**$1*10^{12}$ @115 keV**
Taille du faisceau (HxV) Non facalisé	**0.2mm x 0.2mm**

IV.3.1.1 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 (**3500×3500** ou **2048×2048**). 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 **CeO_2.** 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.

IV.3.1.2 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 **[39]**. 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 IV.4.**

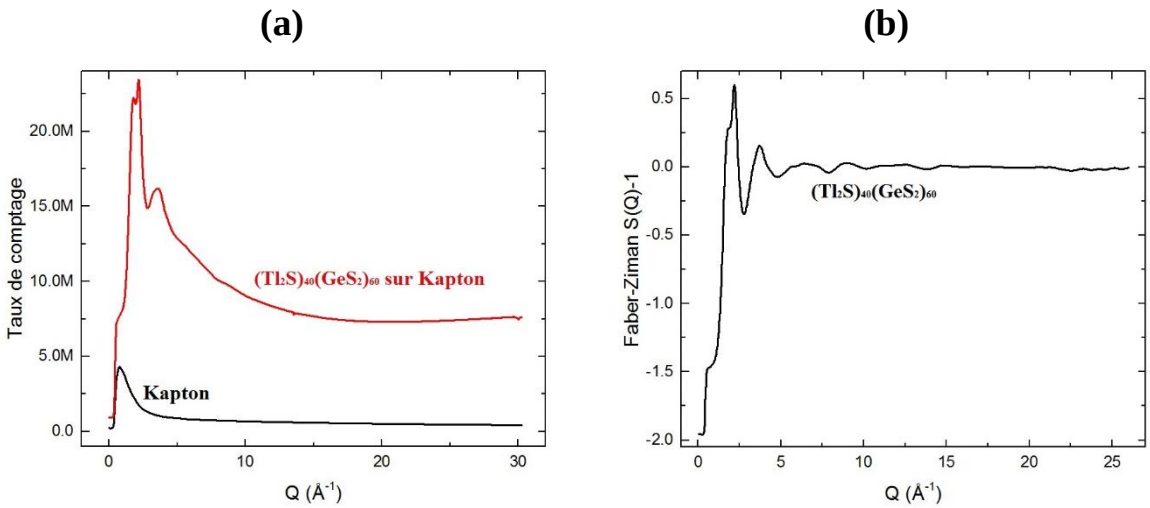


Figure IV.4. **(a)** Intensité des photons moyennée radialement et **(b)** facteur de structure (**Faber-Ziman**) du verre **$(Tl_2S)_{40}(GeS_2)_{60}$**

IV.3.2 Diffusion de neutrons – Mode opératoire

Les deux principales sources de neutrons sont les réacteurs nucléaires et les sources de spallation. Dans le premier cas, les neutrons sont produits par des procédés de fission en continu de noyaux radioactifs. Dans le deuxième cas, un faisceau de neutrons pulsés (typiquement à **25** ou **50 Hz** de fréquence) est généré par collision de protons de haute énergie avec des atomes lourds. Le réacteur à haut flux (**RHF**) situé à l'**Institut Laue-Langevin** à **Grenoble** est le réacteur le plus puissant en Europe. Trois sources de spallation existent dans le monde :

- **ISIS** situé à Rutherford Appleton Laboratory on the Harwell Science and Innovation Campus à Oxfordshire, United Kingdom;
- Spallation neutron Source (**SNS**) à OAK RIDGE national laboratory aux Etats Unis;
- Japan Proton Accelerator Research Complex (**J-PARC**) sont adaptés aux études par diffusion.

Les spectromètres à temps de vol (time-of-flight) sont utilisés sur les instruments pour analyser la quantité des neutrons qui arrive sur le détecteur. La vitesse des neutrons froids (~ **1000 - 2000 m/s**) permet la mesure de leur temps de parcours sur des distances de quelques mètres avec une précision suffisante pour en déduire un spectre en énergie. Le

diffractogramme obtenu consiste en la superposition de plusieurs réflexions produites par des longueurs d'onde différentes. Cette méthode donne l'avantage d'utiliser la totalité du faisceau incident à la sortie du réacteur : le fait de ne sélectionner qu'une seule longueur d'onde conduit en effet à une perte considérable en intensité de faisceau, augmentant la durée des expériences.

Les instruments **GEM** et **SANDALS** ont été utilisé pour les mesures neutroniques. Les expériences de diffraction neutronique ont été effectuées sur la source de spallation **ISIS** en **Angleterre (figure IV.5)**.

Figure IV.5. ISIS, Rutherford Appleton Laboratory, Oxfordshire, UK

Cet instrument mesure le temps de vol, il est dédié aux expériences de diffraction sur les liquides, les matériaux amorphes et les matériaux contenant les éléments légers comme l'hydrogène. En utilisant **SANDALS** on peut mesurer le facteur de structure statique ***S(Q)*** dans une gamme très large du vecteur de diffusion. Cela est possible grâce à la combinaison de la source pulsée des neutrons avec un nombre important de détecteurs qui couvrent une gamme angulaire entre **3.8º** et **39º**. Les détecteurs au sulfure de zinc, au nombre total de **1180**, sont réunis dans **18** groupes. Le modérateur utilisé est du méthane maintenu à **100 K**. Les longueurs d'ondes possibles varient de **0.05 Å** au **4.5 Å**. Les paramètres du diffractomètre **SANDALS** figurent dans **le tableau IV.2.**

Tableau IV.2. Paramètres de l'instrument **SANDALS**

Incident Wavelength	**0.05 to 4.95 Å**
Q-range	**0.1 to 50 Å**
Moderator	**Liquid methane at 110 K**
Incident Flight Path	**11 m**
Final Flight Paths	**0.75 m to 4.0 m**
Detectors	**633 ZnS scintillators**

Le faisceau est circulaire de **3.2 cm** de diamètre. Cela peut être ajusté en fonction de l'expérience. Il existe deux possibilités. On peut soit garder le faisceau circulaire et réduire le diamètre jusqu'au 1 cm ou le transformer en une forme rectangulaire. Dans le deuxième cas

au total il y a **5** tailles différentes : **0.7x3.0**, **1.1x3.0**, **1.8x1.8**, **2.2x2.4** ou **1.7x2.7 cm^2**. Pour cela des fentes (jaws) en **B4C** sont utilisées. En conséquence, avec ces paramètres le vecteur de diffusion peut atteindre des valeurs avoisinant **50 Å^{-1}**. Cela nous permet d'obtenir une excellente résolution dans l'espace direct.

IV.4 Les systèmes Tl_2S-GeS_2, Ag_2S-GeS_2, Tl_2S-Ag_2S-GeS_2

IV.4.1 Les cristaux Tl_2S-GeS_2.

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 les modes caractéristiques et les configurations de liaisons spécifiques qui aident à décrypter la structure de systèmes multi-composants complexes.

Avant de commencer l'analyse structurale des verres quasi-binaires stœchiométriques du thiogermanate de thallium nous avons effectué la synthèse et les mesures par spectroscopie **Raman** sur les composés cristallisés déjà connus dans le système **Tl_2S-GeS_2**. L'information spectroscopique obtenue parait utile pour mieux comprendre les caractéristiques structurales des verres.

Trois composés ternaires sont connus dans le système **$(Tl_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$ [40], [41], [42]** en plus de deux membres binaires d'extrémités **GeS_2** and **Tl_2S** (**figure IV.6**). Contrairement aux réseaux **3D** à basse température ou **2D** à haute température des polymorphes de **α-** et **β-GeS_2**, **figure IV.6(d) [43] , [44]**, les thiogermanates de thallium cristallins montrent des anions isolés de **Ge-S** liés ensemble par les espèces du thallium. **$Tl_4Ge_4S_{10}$ (x = ⅓)** monoclinique pauvre en thallium, groupe d'espace $C2/c$, cristallise dans une structure du type adamantane qui comporte des unités tétraédriques **Ge_4S_{10}** hautement symétriques (groupe T_d), **figure IV.6(c) [40].** Les tétraèdres **CS-$GeSS_{3/2}$** (**CS** – pour corner-sharing) dans les unités d'adamantane partagent leur coins et montrent deux types de distances **Ge-S** pour les atomes de soufre pontants S_p et terminaux S_t: $r(Ge-S_p)$ = **2.26±0.05 Å** et $r(Ge-S_t)$ = **2.141±0.012 Å**. La distance moyenne **Ge-Ge** entre les **CS-$GeSS_{3/2}$** voisins est de **3.58±0.02 Å**.

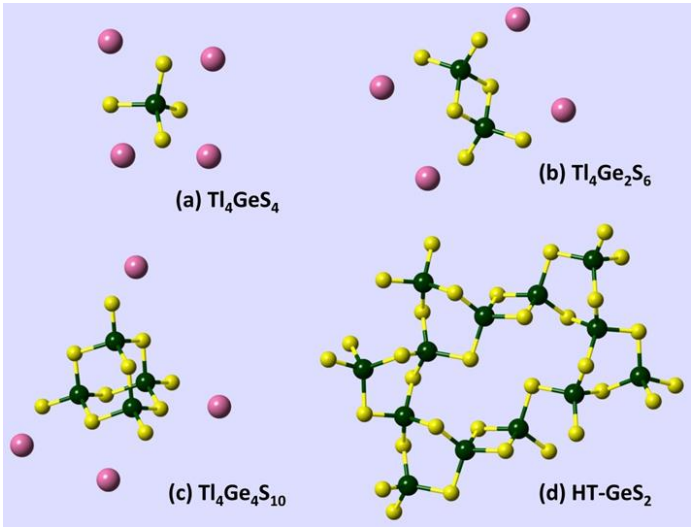


Figure IV.6.Des motifs structuraux dans le système **Tl_2S-GeS_2 [40], [41], [42]** : **(a) Tl_4GeS_4** (x = ⅔) monoclinique riche en thallium, groupe d'espace $\boldsymbol{Cc}$, **(b) $Tl_4Ge_2S_6$** ($x = \frac{1}{2}$) équimolaire triclinique, groupe d'espace $\boldsymbol{P\bar{1}}$, et **(c) $Tl_4Ge_4S_{10}$** (x = ⅓) monoclinique pauvre en thallium, groupe d'espace $\boldsymbol{C2/c}$. **(d)** La structure caractéristique en couche dans la modification monoclinique de **β-GeS_2** stable à haute température, groupe d'espace $\boldsymbol{P2_1/c}$ **[43].** Les atomes de thallium, de germanium et de sulfure sont présentés par les couleurs rose, vert et jaune respectivement.

Des motifs structuraux du type adamantane sont largement adoptés par les thio- et selenogermanates et silicates analogues des alcalines (voir, par exemple, **[45], [46], [47]** et les références dedans). Dans le composé équimolaire, **$Tl_4Ge_2S_6$** ($x = \frac{1}{2}$) triclinique, groupe d'espace $\boldsymbol{P\bar{1}}$, les dimères isolés de **ES-Ge_2S_6** (**ES** – pour edge-sharing) ont été trouvés, **figure IV.6(b)**. Les distances **Ge-S** sont également différentes pour les espèces $\boldsymbol{S_p}$ et $\boldsymbol{S_t}$: $\boldsymbol{r(Ge-S_p)}$ **= 2.274±0.003 Å** et $\boldsymbol{r(Ge-S_t)}$ **= 2.16±0.02 Å**. La distance **Ge-Ge** dans le dimère **ES-Ge_2S_6** est de **3.074±0.003 Å**. Finalement, dans **Tl_4GeS_4** (x = ⅔) monoclinique riche en thallium, groupe d'espace $\boldsymbol{Cc}$, les tétraèdres isolés de **GeS_4** sont liés ensemble par les ions de thallium, **figure IV.6(a)**. La distance moyenne interatomique **Ge-S** est $\boldsymbol{r(Ge-S_t)}$ **= 2.216±0.025 Å**. Dans tous les trois composés cristallins **Tl_2S-GeS_2** la coordination du thallium est élevée, **6(Tl_4GeS_4)** $\leq \boldsymbol{N_{Tl-S}} \leq$ **9($Tl_4Ge_4S_{10}$)**, et diminue avec $\boldsymbol{x}$. La distance interatomique moyenne **Tl-S** dépend également de la teneur en thallium $\boldsymbol{x}$: **3.44±0.27 Å** (x = ⅓) → **3.11±0.07 Å** ($x = \frac{1}{2}$) → **3.02±0.10 Å** (x = ⅔).

IV.4.2 Synthèse $Tl_4Ge_4S_{10}$, $Tl_4Ge_2S_6$, Tl_4GeS_4 et les mesures par la diffraction de rayons X (DRX)

Les trois composés cristallins **$Tl_4Ge_4S_{10}$**, **$Tl_4Ge_2S_6$** et **Tl_4GeS_4** ont été synthétisés à partir de thallium (Fluka, 99.99%), de germanium (Aldrich, 99.999%) et de soufre (Aldrich, 99.999%). Les éléments de départ ont été pesés dans les proportions stœchiométriques et placés dans un tube en silice. Après la mise sous vide et scellage, l'ampoule de silice

contenant les différents éléments était placée dans un four et était chauffé lentement pour éviter la formation rapide de vapeurs et l'explosion du tube. Pour tous les composés cristallins, dans un premier temps, l'ampoule était chauffée jusqu'à la température **700°C** et laissée à cette température pendant deux jours avec une agitation régulière du mélange pour assurer une bonne homogénéisation. Puis, le bain fondu était refroidi jusqu'à la température **530°C** et recuit pendant **10** jours. Finalement, le composé était refroidi lentement jusqu'à la température ambiante pendant **3** jours.

La pureté des cristaux a été testée par la diffraction de rayons X (**DRX**). En effet, cette analyse a été réalisée par un diffractomètre **BRÜKER D8** Advance à température ambiante. Ce diffractomètre est équipé d'une anticathode en cuivre émettant la radiation K_α, d'un détecteur **LinxEye**, d'un goniomètre et d'un porte échantillon tournant (pour éviter les orientations préférentielles). Les conditions générales d'acquisition correspondent à une plage angulaire en 2θ allant de **5** à **80°** avec un pas de **0.02°** et un temps de comptage d'une seconde.

L'analyse **DRX** (**figure IV.7**) confirme que les composés synthétisés dans le système **Tl_2S-GeS_2** correspondent aux références respectives **[40], [41], [42]**.

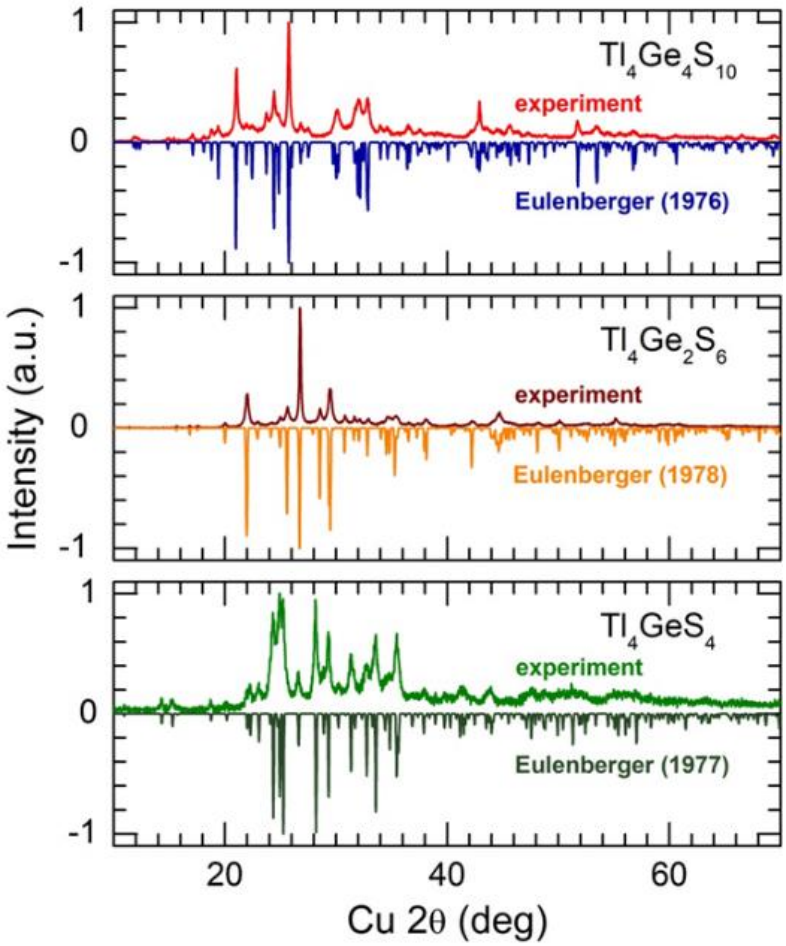


Figure IV.7. Courbes **DRX** des composés cristallins dans le système **Tl_2S-GeS_2** synthétisés dans ce travaille et dans les références respectives : **$Tl_4Ge_4S_{10}$ [40]**, **$Tl_4Ge_2S_6$ [41]** et **Tl_4GeS_4 [42].**

IV.4.3 Spectres Raman expérimentaux et modélisés des cristaux Tl_2S-GeS_2

Les spectres Raman expérimentaux des composés cristallins dans le système **Tl_2S-GeS_2** sont présentés sur la **figure IV.9(a)**. Il faut noter que ni les spectres IR ni les spectres Raman des thiogermanates de thallium cristallins n'était décrits dans la littérature. Par conséquent, nous pouvons seulement comparer les spectres obtenus avec les cristaux similaires des thiogermanates des alcalins et effectuer la modélisation **DFT** des clusters de **Tl-Ge-S** représentant les motifs structuraux dans le système **Tl_2S-GeS_2** (**figure IV.8**).

Les géométries optimisées des clusters **GeS_4Tl_4**, **$Ge_2S_6Tl_4$** et **$Ge_4S_{10}Tl_4$** (des distances interatomiques et des angles des liaisons) sont récapitulées dans le **tableau IV.3** et comparées avec des résultats cristallographiques **[40] ,[41], [42].** Les modélisations **DFT** montrent un bon accord avec la structure cristalline.

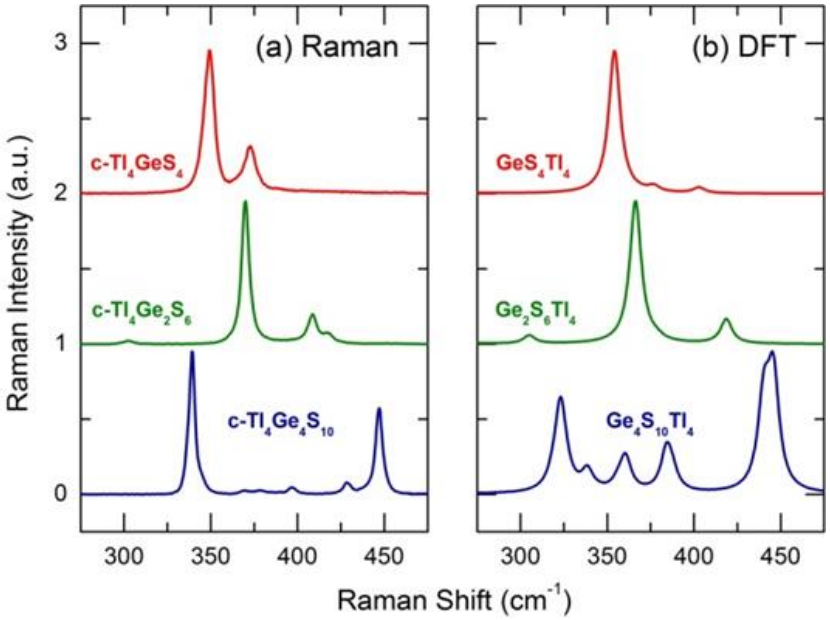


Figure IV.9. **(a)** Spectres Raman expérimentaux des composés cristallins de référence **$Tl_4Ge_4S_{10}$** (x = ⅓), **$Tl_4Ge_2S_6$** ($x = \frac{1}{2}$), et **Tl_4GeS_4** (x = ⅔) dans le domaine spectral d'élongation de **Ge-S**, et **(b) DFT** spectres Raman des clusters de **Tl-Ge-S** respectifs.

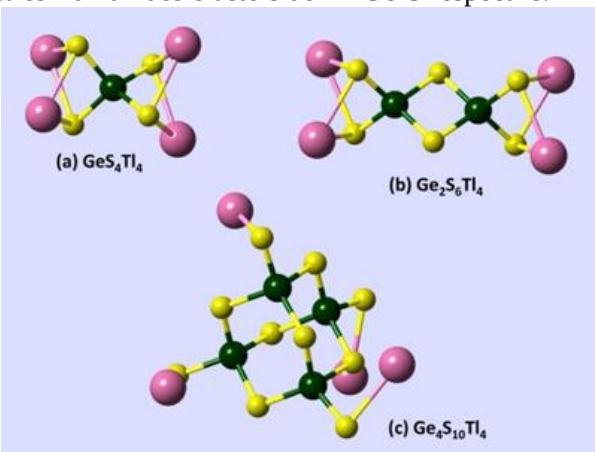


Figure IV.8. Géométrie optimisée des clusters de **Tl-Ge-S** : **(a) GeS_4Tl_4**, **(b) $Ge_2S_6Tl_4$**, et **(c) $Ge_4S_{10}Tl_4$**, en utilisant la modélisation **DFT** du spectre vibrationnel des composés cristallins de référence **Tl_4GeS_4**, **$Tl_4Ge_2S_6$**, et **$Tl_4Ge_4S_{10}$**, respectivement.

IV.4.3.1 Le cristal $Tl_4Ge_4S_{10}$

Le spectre Raman du cristal pauvre en thallium dans le domaine d'élongation de **Ge-S** **($\approx 300 \leq \nu \leq \approx 450\ cm^{-1}$)** montre deux caractéristiques intenses de vibration à **339** and **447cm^{-1}** **(figure IV.9)**. Les spectres similaires ont été observés pour des cristaux des thiogermanates des alcalins **$M_4Ge_4S_{10}$** (M = **K, Rb, Cs**) **[47]** ; les caractéristiques intenses ont été attribuées aux modes de vibration $\boldsymbol{A_1}$ représentant l'élongation de la liaison **Ge-S** avec des atomes de soufre pontants et non-pontants, respectivement. Nos modélisations **DFT** reproduisent assez bien les caractéristiques **Raman** de **$Tl_4Ge_4S_{10}$** (**figure IV.8(c))**. Les positions des deux modes $\boldsymbol{A_1}$ les plus intenses sont cohérentes avec les résultats expérimentaux. Le mode à **339 cm^{-1}** correspond au mode de respiration en phase des clusters tétraédriques **Ge_4S_{10}**. La caractéristique à haute fréquence à **447 cm^{-1}** est attribuée à l'élongation symétrique en phase des atomes de soufre terminaux. Une contradiction évidente est observée pour les amplitudes des modes d'élongation asymétrique multiple tandis que leurs positions reflètent les caractéristiques expérimentales. Cela mérite d'être signalé que les intensités calculées par **DFT** sont similaires à celles dans des alcalins lourds analogues aux composés de thallium, c'est-à-dire **$Cs_4Ge_4S_{10}$** or **$Rb_4Ge_4S_{10}$ [47].** Comme prévu, les vibrations liées au thallium apparaissent aux basses fréquences, **$\nu < 100\ cm^{-1}$**.

Tableau IV.3. Paramètres de géométrie optimisée (distances interatomiques **Ge-S** et **Tl-S**, angles de liaison **S-Ge-S**, **Ge-S-Ge**, **S-Tl-S** et **Tl-S-Tl**) des clusters de **Tl-Ge-S** utilisés pour la modélisation **DFT** des spectres vibrationnels en comparaison avec les résultats cristallographiques **[40] [41] [42].**

	Ge-S (Å)	S-Ge-S (deg)	Ge-S-Ge(deg)	Tl-S (Å)	S-Tl-S (deg)	Tl-S-Tl (deg)
GeS_4Tl_4	2.241	110(6)	–	2.956	72.6	90.9
c-Tl_4GeS_4 [42]	2.22(3)	109(2)	–	3.02(10)[a]	73.4(7)	119(14)
$Ge_2S_6Tl_4$	2.25(2)	110(9)	84.4	2.938	72.0	85.4
c-$Tl_4Ge_2S_6$ [41]	2.22(5)	109(7)	85.0	3.11(7)[a]	75(2)	130(31)
$Ge_4S_{10}Tl_4$	2.25(7)	109(5)	108(3)	2.826	–	–
c-$Tl_4Ge_4S_{10}$ [40]	2.22(7)	109(3)	107(2)	3.07(4)[a]	72.0(10)	83.8(4)

[a] Les distances interatomiques **Tl-S** les plus courtes.
Les incertitudes sur le(s) dernier(s) chiffre(s) indiquées entre parenthèses correspondent à l'écart quadratique moyenne (**EQM**) des valeurs expérimentales moyennes ou des valeurs calculées. Les **EQM** manquants pour les paramètres de géométrie calculée signifient soit la valeur calculée unique soit la différence négligeable entre plusieurs paramètres de géométrie presque identiques.

IV.4.3.2 Le cristal $Tl_4Ge_2S_6$

La concordance entre les spectres Raman obtenues par la modélisation **DFT** et les spectres expérimentaux est meilleure pour la composition équimolaire de **$Tl_4Ge_2S_6$** aussi bien dans les positions des pics que dans les amplitudes. La caractéristique la plus intense à **370cm^{-1}** correspond au mode de respiration en phase des dimères **ES-Ge_2S_6** (**ES** – pour edge-sharing) de symétrie $\boldsymbol{A_1}$. Le mode à haute fréquence à **409 cm^{-1}** est attribué à l'élongation

asymétrique en phase, B_1, des atomes de soufres pontants et non-pontants. Les vibrations de **Ge-S** de flexion et de déformation sont observées au-dessous de **200 cm^{-1}**, similaires à celles dans les unités de l'adamantane. Les caractéristiques liées au thallium apparaissent au-dessous de **100 cm^{-1}**, comme dans **$Tl_4Ge_4S_{10}$**. Il n'y pas de données Raman disponibles pour les thiogermanates similaires des alcalins. La seule exception semble d'être **$Na_4Ge_2S_6$** monoclinique avec une structure cristalline différente qui comporte les chaines infinies de **$(CS\text{-}GeS_2S_{2/2})_\infty$** au lieu de dimères isolés **$ES\text{-}Ge_2S_6$ [48]**. Par conséquent, son spectre Raman **[49]** est différent de celui de **$Tl_4Ge_2S_6$**.

IV.4.3.3 Le cristal Tl_4GeS_4

Finalement, les cristaux de **Tl_4GeS_4** riches en thallium montrent aussi une bonne concordance avec la modélisation **DFT**. La caractéristique spectroscopique la plus intense à **349 cm^{-1}** correspond au mode A_1 de respiration de tétraèdres **Ge_4S_{10}** isolés tandis que les modes d'élongation asymétrique et de flexion/déformation sont observés aux fréquences plus élevées et au-dessous de **230 cm^{-1}**, respectivement. Comme prévu, les modes liées au thallium apparaissent au-dessous de **100 cm^{-1}**.

En résumé, nous observons une cohérence excellente entre la structure cristalline des composés **$Tl_2S\text{-}GeS_2$**, leurs spectres **Raman** expérimentaux et la modélisation **DFT**.

IV.4.4 Caractéristiques vibrationnelles des verres $Tl_2S\text{-}GeS_2$

Avant de discuter l'évolution des caractéristiques **Raman** dans le système quasi-binaire, il parait judicieux de rappeler les motifs structuraux principaux dans **g-GeS_2** vitreux, qui sont reflétés par leurs modes caractéristiques de vibration et leurs répliques **DFT [50]**, montrés sur la **figure IV.10**.

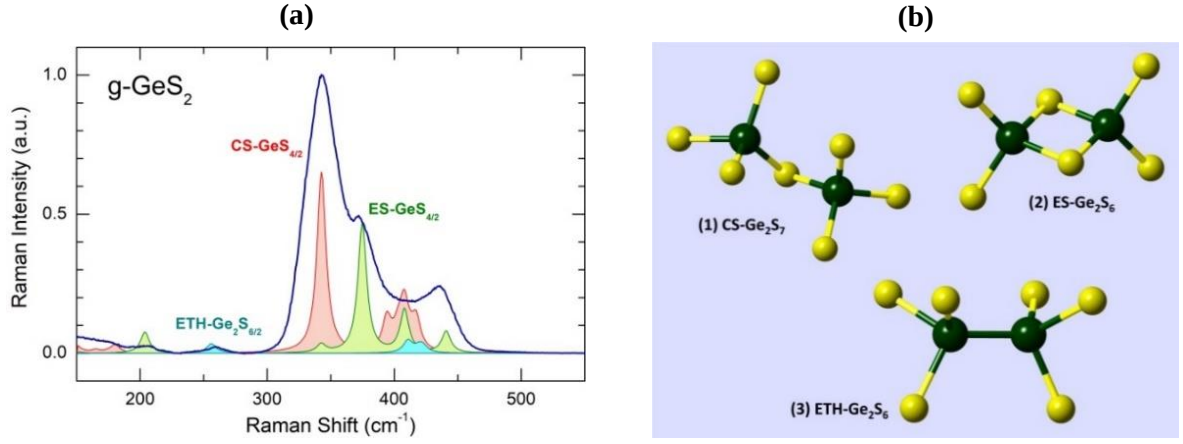


Figure IV.10. **(a)** Spectre **Raman** expérimental de **GeS_2** vitreux et spectre **Raman DFT** des tétraèdres partageant leurs coins **CS-$GeS_{4/2}$** et des tétraèdres partageant leurs arrêts **ES-$GeS_{4/2}$**, aussi bien que les unités du type éthane **ETH-$Ge_2S_{6/2}$ [50], (b)** représentation schématique des clusters de **(1) CS-Ge_2S_7**, **(2) ES-Ge_2S_6**, et **(3) ETH-Ge_2S_6** utilisés pour la modélisation par **DFT**. Les espèces d'hydrogène terminal ne sont pas montrées et les modes de vibration liées aux **H** sont éliminés du spectre **DFT**.

Le verre stœchiométrique **GeS_2** présente les caractéristiques spectroscopiques bien connues qui sont cohérentes avec les résultats de diffusion de neutrons et de diffraction de rayons X (voir, par exemple **[51], [52], [53]** et ses références dedans). La raie la plus intense à **344 cm^{-1}** correspond au mode ***A_1*** de respiration en phase symétrique de tétraèdres **CS-$GeS_{4/2}$ [54]**, **[55]**, **[56]** qui est accompagnée par une raie compagnon ***A_{1c}*** à **372 cm^{-1} [57]** liée à la respiration symétrique des unités **ES-$GeS_{4/2}$** . La caractéristique asymétrique large à **259 cm^{-1}** provient de l'élongation **Ge-Ge** dans les unités du type éthane **ETH-$Ge_2S_{6/2}$ [57]**, **[58]**, **[59]**. Des calculs ***ab initio*** récents **[59], [60], [50]** ont montré que la caractéristique large mal résolue autour **400 cm^{-1}** contient les contributions des tétraèdres **CS** et **ES** ainsi que des unités **ETH** mais le pic à **436 cm^{-1}** est entièrement due au mode ***F_2*** le plus élevé dans les tétraèdres **ES-$GeS_{4/2}$ [50], [60].**

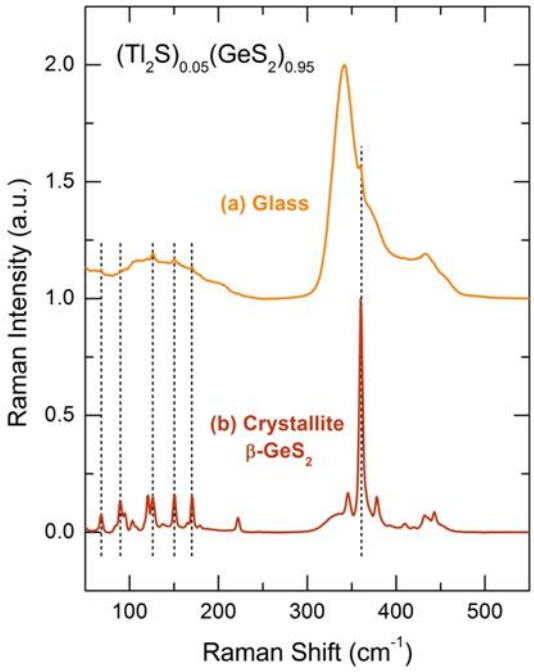


Figure IV.11. Spectre Raman du verre **(a) $(Tl_2S)_{0.05}(GeS_2)_{0.95}$** et **(b)** des impuretés cristallines de haute température **β-GeS_2** trouvé sur la surface de l'échantillon **x=0.05**.

Comme on a mentionné précédemment (**chapitre I**), les verres pauvres en **Tl (0.05≤x≤0.15)** peuvent être difficilement obtenus sans impuretés cristallines à haute température **β-GeS_2.** Les mesures de spectroscopie Raman (**figure IV.11**) confirment les résultats de la diffraction de rayons X. Notamment, il a été possible de trouver des cristallites **β-GeS_2** à la surface du verre avec ces compositions et d'obtenir des spectres de bonne qualité (**figure IV.11(b)**). La raison de ce comportement semble être la différence dans la structure du cristal **β-GeS_2** et **$Tl_4Ge_4S_{10}$** (x=1/3) qui est pauvre en **Tl** (**figure IV.6**). Le polymorphe à haute température **β-GeS_2** est constitué de couches **2D** composés par des tétraèdres **CS-** et **ES-$GeS_{4/2}$** formant des cycles à deux, trois et huit membres. La structure cristalline de **β-GeS_2** parait être le principal motif structural du verre **GeS_2 [50]- [60]**. En revanche, **$Tl_4Ge_4S_{10}$**

monoclinique est constitué des unités d'adamantane isolées **Ge_4S_{10}** liées par des atomes de thallium, c'est-à-dire que son ordre local et intermédiaire est radicalement différent par rapport à celui de **β-GeS_2** et **GeS_2** vitreux. Par conséquent, l'incompatibilité spatiale des motifs de structure conduit au renforcement de la capacité de cristallisation des verres pauvres en **Tl**.

Les spectres Raman expérimentaux des verres **$(Tl_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$** sont présentés sur la **figure IV.12**. Deux tendances différentes en fonction de la composition sont observées pour les verres de semi-conducteurs (**$x \leq 0.3$**) et les verre de conduction ionique (**$x > 0.3$**) qui sont cohérents avec les limites de composition des composés **$(Tl_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$**.

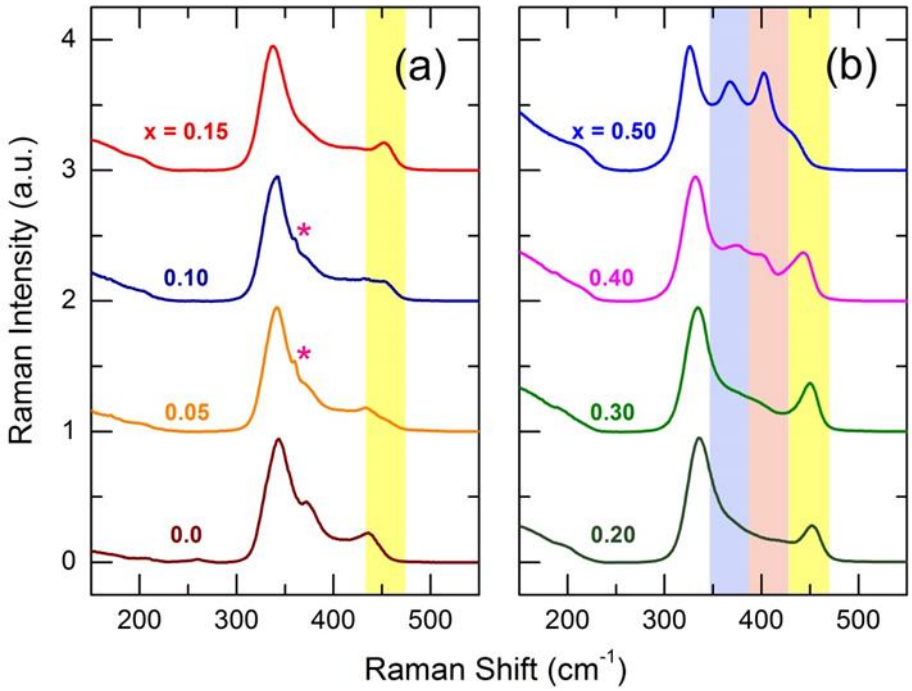


Figure IV.12. Spectres Raman expérimentaux des verres **$(Tl_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$** : **(a) $0 \leq x \leq 0.15$** et **(b) $0.2 \leq x \leq 0.5$**. Les caractéristiques spectrales des unités d'adamantane, des oligomères **CS-Ge_mS_n** et des dimères **ES-Ge_2S_6** sont soulignés en jaune, rouge et bleu, respectivement. La mode ***A_1*** des impuretés cristallines à haute température **β-GeS_2** à ≈**361 cm^{-1}**,observé dans les verres pauvres en **Tl** (x=**0.05** et **0.1**), est indiqué par une étoile de magenta.

Les spectres Raman des verres **$(Tl_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$** à **$x \leq 0.3$** présentent des changements caractéristiques avec l'augmentation de **x**:

1. On observe l'apparition et la croissance d'un nouveau mode à **450 cm^{-1}** qui est similaire au mode ***A_1*** dans les unités d'adamantane **Ge_4S_{10}** correspondant à l'élongation en phase **Ge-S_t** ;
2. Le mode ***A_1*** symétrique d'élongation **Ge-S** dans le tétraèdre **CS-$GeS_{4/2}$** à **344 cm^{-1}** se déplacent aux fréquences plus basses ;
3. Les modes ***A_1*** symétriques (**372 cm^{-1}**) et ***F_2*** asymétriques (**435 cm^{-1}**) dans le tétraèdre **ES-$GeS_{4/2}$** disparaissent avec l'augmentation de **x**.

Ces changements indiquent une transformation graduelle du réseau continu **g-GeS_2** en une structure désordonnée de fragments qui consiste en des unités isolées de type adamantane

et connectées par des espèces **Tl**. Une tendance similaire a été rapportée précédemment pour les verres thiogermanate d'alcalin **[47], [49].**

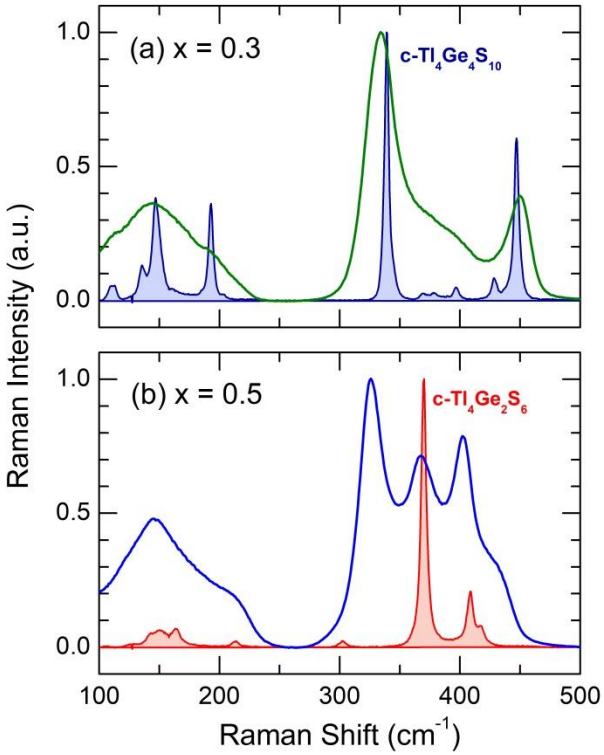


Figure IV.13. Spectres Raman expérimentaux des verres $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$ en comparaison avec des composés cristallins : **(a)** x = **0.3** et **c-$Tl_4Ge_4S_{10}$** (x = ⅓); **(b)** x = **0.5** et **c-$Tl_4Ge_2S_6$** ($x = \frac{1}{2}$).

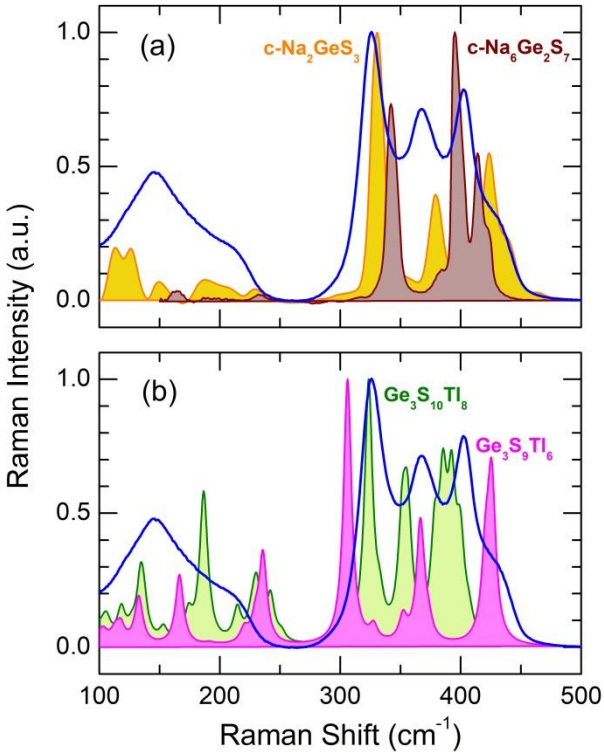


Figure IV.14. Spectres Raman expérimentaux du verre x=0.5 et **(a)** les références cristallines c-**Na_2GeS_3** et **c-$Na_6Ge_2S_7$ [49]**; **(b)** spectre Raman de **DFT** des clusters de **$Ge_3S_{10}Tl_8$** and **$Ge_3S_9Tl_6$**

Le verre x=**0.3** a une composition presque identique à celle de cristal **$Tl_4Ge_4S_{10}$** monoclinique (x = ⅓) et montre un spectre Raman similaire avec une différence importante : une population significative de modes **Ge-S** d'élongation entre **350** et **420 cm^{-1}** (**figure IV.13 (a)**). Les changements dans cette région spectrale deviennent prédominants pour les verres **$(Tl_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$** à **x > 0.3.**

Le verre riche en **Tl** x=**0.5** a la même composition que le cristal **$Tl_4Ge_2S_6$** triclinique (x = 1/2). Néanmoins, les deux matériaux présentent les spectres Raman tout à fait différents (**figure IV.13(b)**). Le mode ***A_1*** de respiration des dimères **ES-Ge_2S_6** à **370 cm^{-1}** est présent dans les verres à conduction ionique (**figure IV.12(b)**). Cependant ce mode n'est pas le plus intense même pour l'alliage vitreux **x=0.5**, contrairement à son équivalent cristallin. La respiration ***A_1*** en phase des unités tétraédriques **CS** à **325 cm^{-1}** reste la caractéristique spectrale prédominante pour les verres à conduction ionique **$(Tl_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$**. Autrement dit, le motif structural de **$Tl_4Ge_2S_6$** triclinique, c'est-à-dire les dimères **ES-Ge_2S_6**, ne détermine pas l'ordre local et intermédiaire des verres riches en **Tl** à x > **0.3**. En outre, la seconde caractéristique la plus intense à **400 cm^{-1}** (x=**0.5**) n'a pas d'analogue cristallin dans le système

Tl_2S-GeS_2 (**figure IV.9(a)**) suggérant un nouveau modèle de liaison pour les verres à conduction ionique.

Le système **Na_2S-GeS_2** à conduction ionique rapide **[49]** permet de résoudre le puzzle structurel. Deux composés cristallins dans ce système, **Na_2GeS_3** monoclinique, de groupe spatial ***$P2_1/c$*** **[48]**, et **$Na_6Ge_2S_7$** monoclinique, de groupe spatial ***C2/c*** **[61]**, révèlent les différentes structures cristallines comparables aux thiogermanates d'alcali lourd et de thallium. Les spectres Raman de ces deux cristaux monocliniques **[49]** montrent quelques ressemblances avec des caractéristiques spectrales non identifiées dans les verres de thiogermanate qui sont riches en **Tl** (**figure IV.14(a)**).

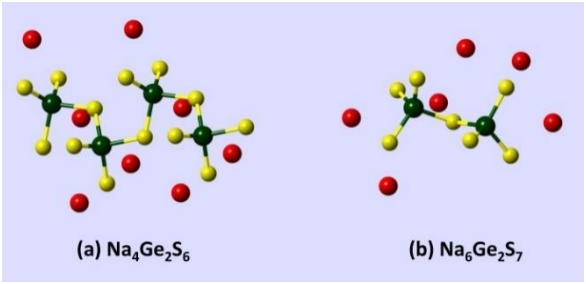


Figure IV.15. Structure cristallin de **(a)** **Na_2GeS_3** = **$Na_4Ge_2S_6$** monoclinique, le groupe spatial ***$P2_1/c$*** **[48]**, et **(b)** **$Na_6Ge_2S_7$** monoclinique, le groupe spatial ***C2/c*** **[61]**

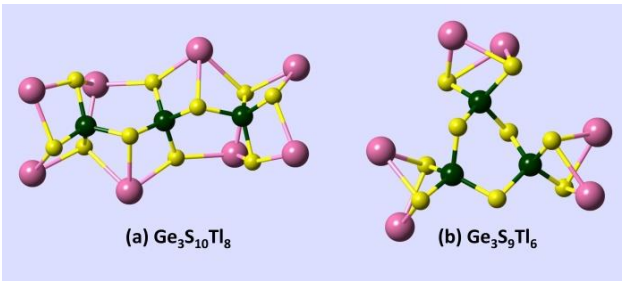


Figure IV.16. Structure optimisée des clusters oligomères connectés par sommet commun **CS** utilisés pour la modélisation **DFT** : **(a)** le trimère **CS-$Ge_3S_{10}Tl_8$** et **(b)** l'anneau **CS-$Ge_3S_9Tl_6$**.

Les deux cristaux **Na_2S-GeS_2** sont constitués de tétraèdres **CS-$GeS_{4/2}$** (**figure IV.15**). Les tétraèdres forment des chaînes infinies dans **Na_2GeS_3** monoclinique, **$(CS\text{-}GeS_2S_{2/2})_\infty$**, tandis que **$Na_6Ge_2S_7$** est construit par des dimères **CS-Ge_2S_7**. Les deux motifs structuraux **Ge-S** sont liés par des espèces de sodium. Les fréquences d'élongation des modes ***A_1*** en phase de respiration des unités **CS** pour les deux cristaux montrent un décalage vers le bleu, **+6 cm^{-1}** (**Na_2GeS_3**) ou **+17 cm^{-1}** (**$Na_6Ge_2S_7$**), cohérent avec la masse moyenne plus petite des oscillateurs dans les cristaux de sodium par rapport aux verres de thiogermanate de **Tl**. Les fréquences d'élongation **Ge-S_t** symétriques et asymétriques impliquant le soufre terminal s'identifient mieux une caractéristique bimodale mal résolue à haute fréquence à **400** et **435 cm^{-1}** pour le verre x = **0.5** (**figure IV.14(a)**). La modélisation préliminaire **DFT** de plusieurs clusters oligomères **CS-$Ge_mS_nTl_k$** (**figure IV.16**) montre un accord général avec les spectres Raman expérimentaux (**figure IV.14 (b)**) mais il est nécessaire continuer à préciser la stœchiométrie exacte des unités **CS** oligomères.

IV.4.5 Les cristaux Ag_2S-GeS_2

Les cristaux connus dans le système **Ag_2S-GeS_2** sont présentés sur la **figure IV.17**. L'argyrodite **Ag_8GeS_6** (**$4Ag_2S$:$1GeS_2$**) est le seul composé à fusion congruente dans le système pseudo-binaire **Ag_2S-GeS_2** (**figure IV.18**) **[62], [63]**. La phase à haute température qui existe au-dessus de **215-223°C** est un cubique à face centrée **γ-Ag_8GeS_6**, le groupe

d'espace $F\bar{4}3m$ **[62], [63]**. Le polymorphe à basse température, l'orthorhombique **α''-Ag_8GeS_6**, le groupe d'espace $Pna2_1$ **[64]**, est constitué de tétraèdres **GeS_4** qui sont faiblement déformés et isolés, et de deux espèces supplémentaires de soufre sans liaison avec **Ge**. Les tétraèdres **GeS_4** et les atomes de soufre sont connectés par les atomes **Ag** en formant un réseau **3D** (**la figure IV.17 (a)**).

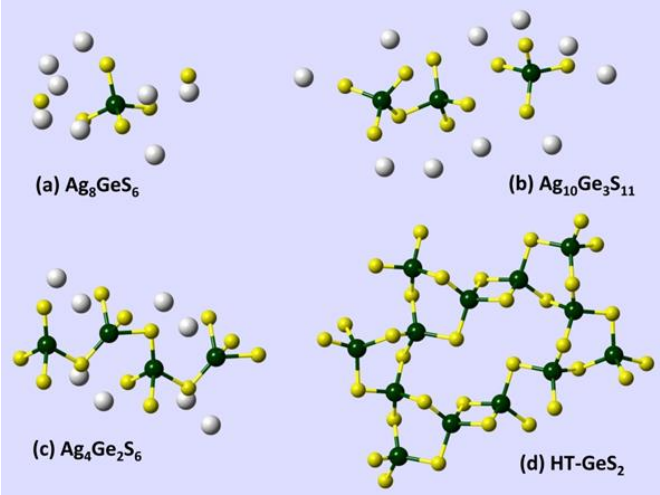


Figure IV.17. Composés cristallins connus dans le système **Ag_2S-GeS_2**: **(a) Ag_8GeS_6, (b) $Ag_{10}Ge_3S_{11}$, (c) Ag_2GeS_3, (d) HT-GeS_2.**

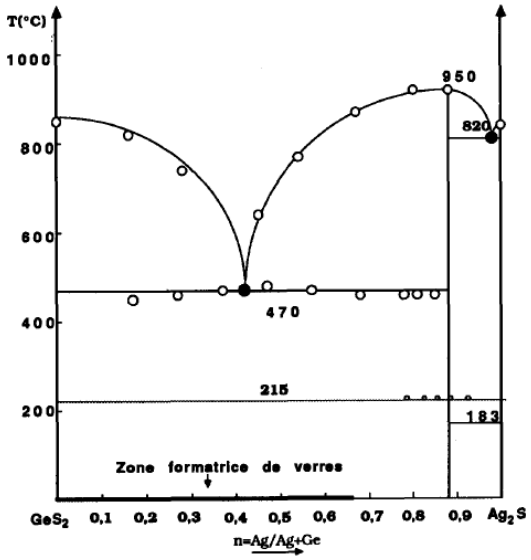


Figure IV.18. Diagramme de phase du système **Ag_2S-GeS_2 [63]**

Deux autres composés **$Ag_{10}Ge_3S_{11}$** (**$5Ag_2S:3GeS_2$**) et **Ag_2GeS_3** (**$1Ag_2S:1GeS_2$**) ne peuvent pas être obtenus à partir de la fonte. **Ag_2GeS_3** orthorhombique, de groupe d'espace $Cmc2_1$, est un composé intermédiaire métastable qui apparait pendant la formation de **Ag_8GeS_6** à partir de **Ag_2S** et **GeS_2 [65]** suite à la réaction à l'état solide à **600-650°C** et se décompose rapidement au-dessus de **650°C**. **Ag_2GeS_3** est constitué de chaînes de thiogermanate connectés par sommet commun **$(CS\text{-}GeS_2S_2/2)_\infty$** liées par des atomes **Ag** (**figure IV.17(c)**). Les distances ***Ge-S_t*, 2.264±0.003 Å**, semblent être intermédiaires entre les séparations ***Ge-S_b*** courtes, **2.149±0.003 Å**, et longues, **2.357±0.003 Å**. Par conséquent, les atomes de soufre terminaux ne peuvent pas être distingués des atomes pontants en se basant sur la géométrie puisque la longueur moyenne de la liaison **<Ge-S> = 2.26±0.08 Å**.

Il y a eu plusieurs tentatives pour synthétiser **$Ag_{10}Ge_3S_{11}$ [65], [66] [67].** Récemment, **$Ag_{10}Ge_3S_{11}$** monoclinique, de groupe d'espace C_c, a été caractérisé et il a été caractérisé qu'il est constitué de tétraèdres **GeS_4** isolés et de dimères **$CS\text{-}Ge_2S_7$** liés par des atomes **Ag** (**figure IV.17(b)**) **[67]**. Les distances interatomiques ***Ge-S_t*** et ***Ge-S_p*** dans les dimères sont respectivement de **2.23 ± 0.04** et **2.28 ± 0.04**. Les distances ***Ge-S_t*** sont similaires à celles des tétraèdres isolés, **2.22 ± 0.03**.

IV.4.6 Synthèse Ag_8GeS_6, $Ag_{10}Ge_3S_{11}$, Ag_2GeS_3 et les mesures par la diffraction de rayons X (DRX)

Les deux composés cristallins **Ag_8GeS_6**, **$Ag_{10}Ge_3S_{11}$** ont été synthétisés à partir d'argent (Neyco, 99.999%), de germanium (Aldrich, 99.999%) et de soufre (Aldrich, 99.999%). Les éléments de départ ont été pesés dans les proportions stœchiométriques et placés dans le tube en silice. Après la mise sous vide et scellage, l'ampoule de silice contenant les différents éléments était placée dans un four et était chauffée lentement pour éviter la formation rapide de vapeurs et l'explosion du tube. Pour les deux composés cristallins, dans un premier temps, l'ampoule était chauffée jusqu'à une température de **900°C** avec une agitation régulière du mélange pour assurer une bonne homogénéisation.

La synthèse d'argyrodite **Ag_8GeS_6** était ensuite effectuée selon la méthode décrite par **Eulenberger [68]** avec de légères modifications. Le mélange était laissé à **900°C** pendant **10** jours avec une agitation régulière de l'ampoule. Puis, le bain fondu a été refroidi lentement jusqu'à la température ambiante pendant **2** jours. La synthèse de **$Ag_{10}Ge_3S_{11}$** était réalisée en suivant la méthode décrite récemment dans **[67].** Le bain fondu a été laissé à **900°C** pendant **6** heures avec une agitation régulière du mélange, puis refroidi jusqu'à **400°C**, recuit pendant **10** jours à cette température et refroidi lentement jusqu'à la température ambiante dans le four éteint.

Le composé **Ag_2GeS_3** était obtenu à partir d'un verre **$(Ag_2S)_{0.5}(GeS_2)_{0.5}$** par un recuit à **400°C** pendant **7** jours. Après l'avoir analysé par spectroscopie **Raman** et **DRX**, le même échantillon était recuit à nouveaux à **320°C** pendant **15** jours.

La pureté des cristaux a été testée par la diffraction de rayons X (**DRX**). Les nuances de ce test ont été décrit dans le **paragraphe IV.4.2**.

L'analyse **DRX** montre que seulement l'argyrodite **Ag_8GeS_6** obtenu est constitué d'une phase unique composée du polymorphe orthorhombique de basse température **(figure IV.19)**.

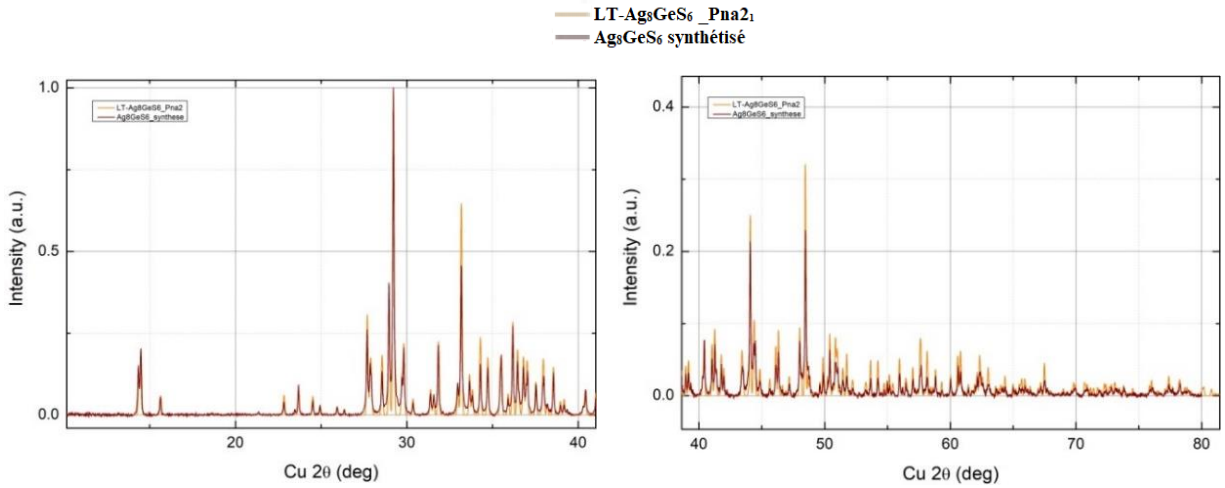
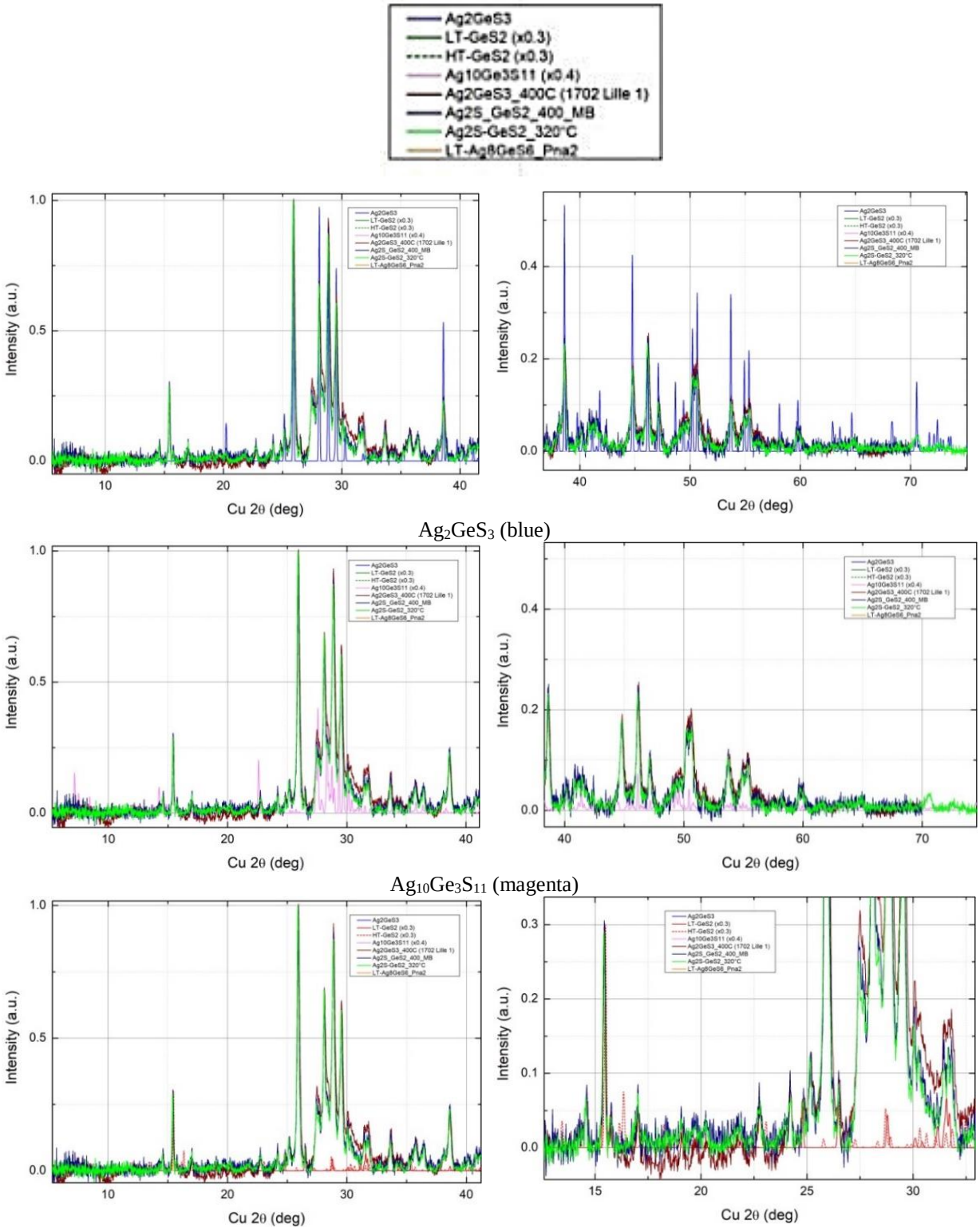


Figure IV.19. Courbes **DRX** de **Ag_8GeS_6** synthétisé (brun) et de **α''-Ag_8GeS_6** orthorhombique, le groupe d'espace $\boldsymbol{Pna2_1}$ **[68].**

Le composé **Ag_2GeS_3** obtenu à partir d'un verre **$(Ag_2S)_{0.5}(GeS_2)_{0.5}$** par un recuit à **400** et **320°C**, montre la présence d'au moins trois phases. La principale variété cristalline est **Ag_2GeS_3** orthorhombique, les espèces minoritaires sont **$Ag_{10}Ge_3S_{11}$** monocliniques et la modification **α-GeS_2** de basse température (**figure IV.20**) **[44].**



Ag_2GeS_3 (blue)

$Ag_{10}Ge_3S_{11}$ (magenta)

Low-T GeS_2 (red)

Figure IV.20. Diagrammes de diffraction des rayons X de la composition **Ag_2GeS_3** recuite à **400°C** (brun) et à **320°C** (vert), ainsi que de **Ag_2GeS_3** orthorhombique (bleu**) [65], $Ag_{10}Ge_3S_{11}$** monoclinique (magenta) **[67]** et **α-GeS_2** monoclinique, le groupe d'espace ***P_c*** **[44].**

La synthèse et le recuit de **$Ag_{10}Ge_3S_{11}$** à haute température, réalisés comme on a décrit récemment **[67],** ne permettent pas obtenir une seule phase (**figure IV.21**). Les phases multiples identifiées sont: **(a) $Ag_{10}Ge_3S_{11}$ [67]** bien que tous **les pics de Bragg** ne soient pas observés; **(b) α''-Ag_8GeS_6 [64]** et **(c) α-GeS_2 [44]**. Néanmoins, **Ag_2GeS_3** semble être absent et certains **pics de Bragg** ne sont pas identifiés.

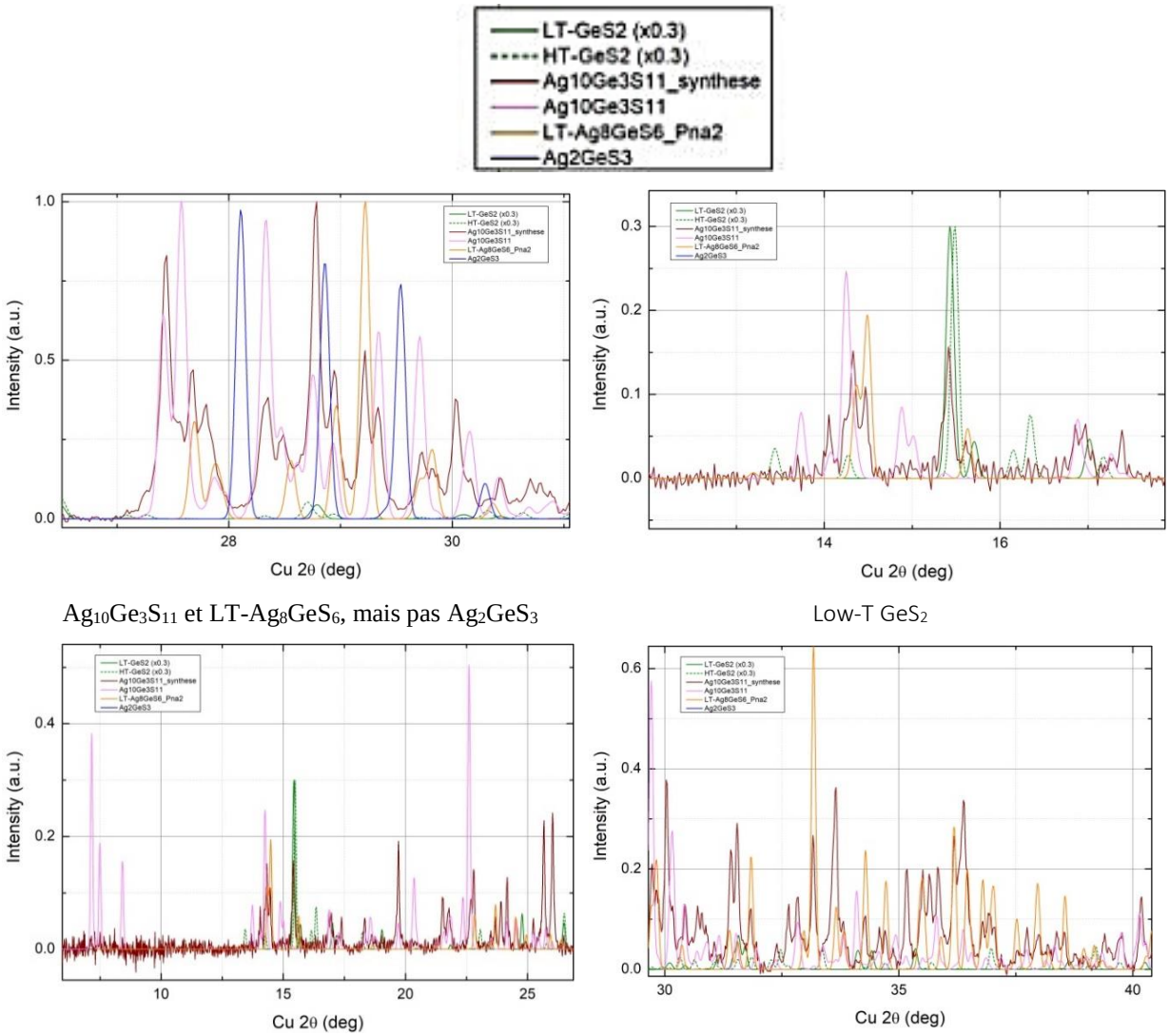


Figure IV.21. Diagramme de diffraction des rayons X de **$Ag_{10}Ge_3S_{11}$** synthétisé et recuit.

IV.4.7 Spectres Raman expérimentaux et modélisés des cristaux Ag_2S-GeS_2

IV.4.7.1 Le cristal Ag_8GeS_6

Les spectres Raman de **Ag_8GeS_6** (**figure IV.22**) montrent de larges raies intenses de basse fréquence à **≈180** et **≈235 cm^{-1}**, ainsi qu'une caractéristique d'élongation **Ge-S** plûtot faible et non résolue entre **300** et **420 cm^{-1}**, c'est-à-dire dans la région spectrale typique des tétraèdres **$GeS_{4/2}$**. Il faut noter une forte fluorescence des échantillons pendant les mesures. Les meilleures acquisitions ont été obtenues en utilisant un laser de **785 nm** avec une puissance nominale de **1.5 mW**. Des bandes similaires de basse fréquence ont été signalées

antérieurement pour les couches minces **Ge-S** photodopés par **Ag** (**figure IV.23**) **[69]** mais attribuées à des dimères du type éthane $Ge_2S_{6/2}$.

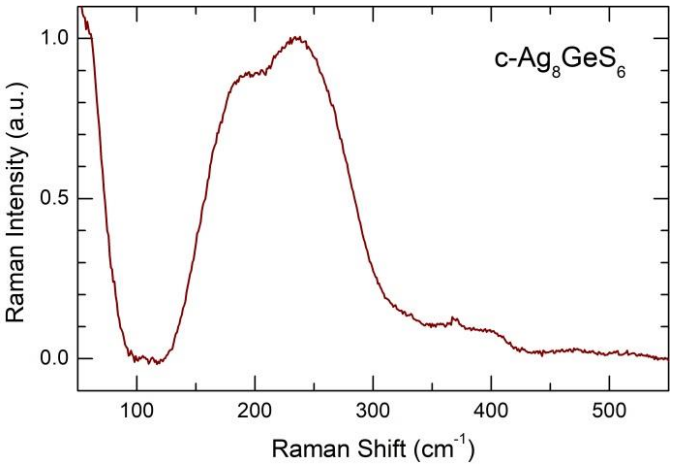


Figure IV.22. Spectres Raman de **α''-Ag_8GeS_6** orthorhombique obtenus en utilisant un laser de **785 nm** avec une puissance nominale de **1.5 mW**.

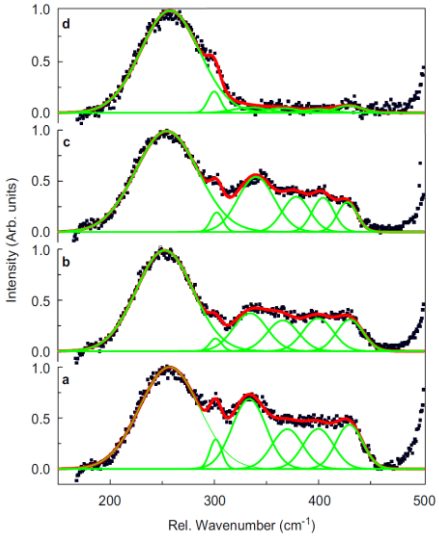


Figure IV.23. Spectres Raman de **(a)** couches minces **Ge-S:Ag** photo-diffusés à la température ambiante et **(b-d)** recuits entre **150** et **430°C [69].**

L'attribution ci-dessus ne correspond pas à la structure cristalline d'argyrodite de basse température. Nous avons effectué la modélisation par **DFT** des clusters **Ag-Ge-S** présentée sur **la figure IV.24** afin de comprendre les modes de vibration dans **Ag_8GeS_6** orthorhombique. Les résultats sont montrés sur **la figure IV.25**.

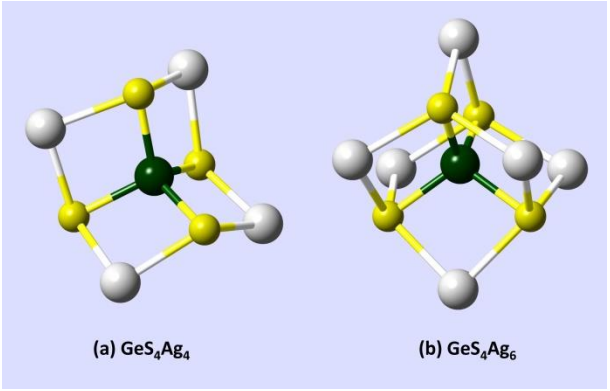


Figure IV.24. Représentation schématique des clusters **(a) GeS_4Ag_4** et **(b) GeS_4Ag_6** utilisés dans la modélisation **DFT** des spectres Raman pour **Ag_8GeS_6**.

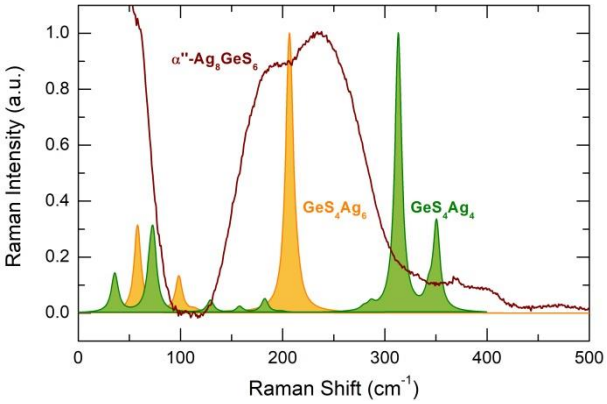


Figure IV.25. Spectres Raman **DFT** des clusters **GeS_4Ag_4** (vert) et **GeS_4Ag_6** (orange) par rapport aux données expérimentales pour **α''-Ag_8GeS_6** orthorhombique.

Le **DFT** du spectre Raman du cluster **GeS_4Ag_4** dans le domaine spectral d'élongation **Ge-S** semble être similaire à celui de **GeS_4Tl_4** (**figure IV.9 (b)**) et le spectre Raman expérimental de **Tl_4GeS_4** monoclinique (**figure IV.9 (a)**). Néanmoins, ce spectre **DFT** ne correspond pas aux résultats expérimentaux pour **α''-Ag_8GeS_6**, ce qui n'est pas surprenant en tenant compte du rapport inférieur **Ag/Ge=4** au lieu de **8** dans **Ag_8GeS_6**. En augmentant le rapport stœchiométrique à **Ag/Ge=6**, on obtient un accord raisonnable entre l'expérience et la

modélisation **DFT**. Le mode de flexion symétrique ***A₁*** le plus intense du tétraèdre **GeS_4** impliquant aussi des vibrations **Ag** apparaît à **208 cm^{-1}**, c'est-à-dire exactement entre les deux caractéristiques spectrales expérimentales qui sont mal résolues. Les modélisations **DFT** supplémentaires en utilisant des clusters stœchiométriques **GeS_6Ag_8** sont en cours.

IV.4.7.2 Les cristaux Ag_2GeS_3 et $Ag_{10}Ge_3S_{11}$

Plusieurs phases cristallines (**Ag_2GeS_3** orthorhombique, **$Ag_{10}Ge_3S_{11}$** monoclinique et α-**GeS_2** à basse température) qui ont été trouvées par l'analyse des spectres **XRD,** donnent des spectres Raman différents pour **Ag_2GeS_3** recuit (**figure IV.26**) en fonction de la position du faisceau laser sur l'échantillon.

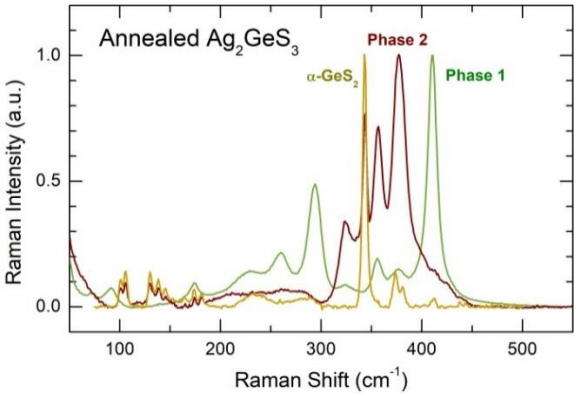


Figure IV.26. Plusieurs spectres Raman collectés pour l'échantillon **Ag_2GeS_3** recuit à différents endroits: **a-GeS_2** (jaune foncé), phase **1** (vert) et phase **2** (brun).

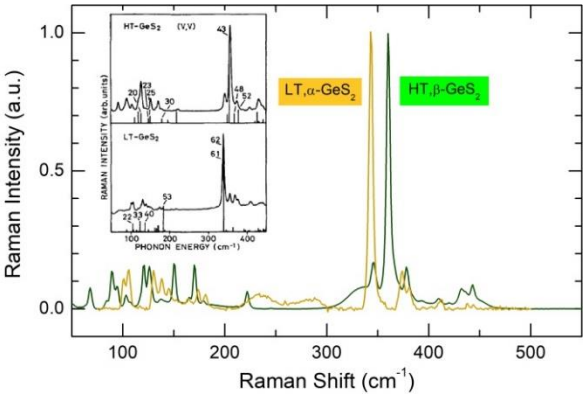


Figure IV.27. Spectres Raman des polymorphes de basse **T** (**α-GeS_2**) et de haute **T** (**β-GeS_2**). L'encart montre les spectres Raman pour les références ci-dessus tirées de **[56]**.

Le polymorphe **α-GeS_2** à basse température recouvre principalement la surface de l'échantillon. C'est la seule phase dans **Ag_2GeS_3** recuit qui peut être identifiée sans ambiguïté (**figure IV.27**) car elle correspond à la référence **α-GeS_2** publiée **[56]**. L'identification de la phase **1** et de la phase **2** à partir des spectres expérimentaux semblait être difficile, puisque ni **Ag_2GeS_3** orthorhombique ni **$Ag_{10}Ge_3S_{11}$** monoclinique n'ont de spectres Raman publiés. Heureusement, nos études de l'échantillon de verre non homogène **$(Ag_2S)_{0.30}(GeS_2)_{0.70}$** donnent la réponse. Cet échantillon comporte deux phases :

1. Phase vitreuse rouge qui est collée à la surface interne du tube de silice lorsque la vitesse de refroidissement est maximale (**figure IV.28(a)**).
2. Phase cristalline noire qui recouvre la partie interne du verre rouge (**figure IV.28(b)**).

L'analyse **DRX** révèle deux composés cristallins pour la phase noire de **$(Ag_2S)_{0.30}$ $(GeS_2)_{0.70}$**:

1. **α-GeS_2** de basse température (**figure IV.29(a)**)
2. **Ag_2GeS_3** orthorhombique (**figure IV.29(b)**).

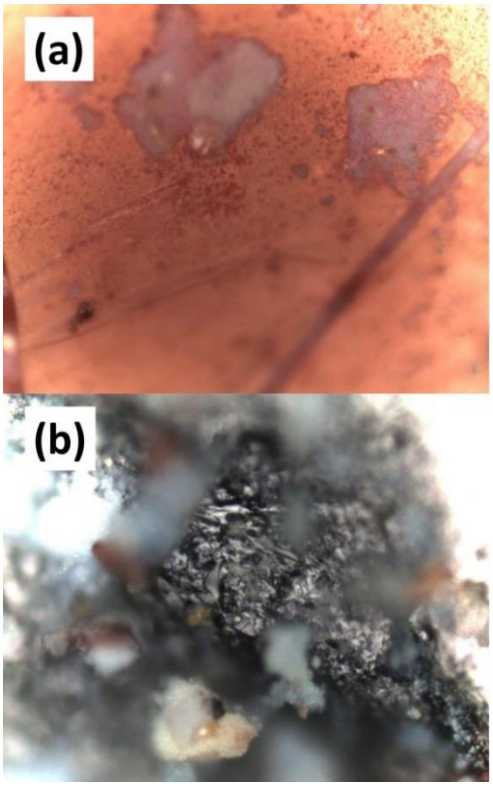


Figure IV.28. Microphotographies des deux phases dans l'échantillon non homogène **$(Ag_2S)_{0.30}(GeS_2)_{0.70}$**: **(a)** phase vitreuse rouge, **(b)** phase cristalline noire.

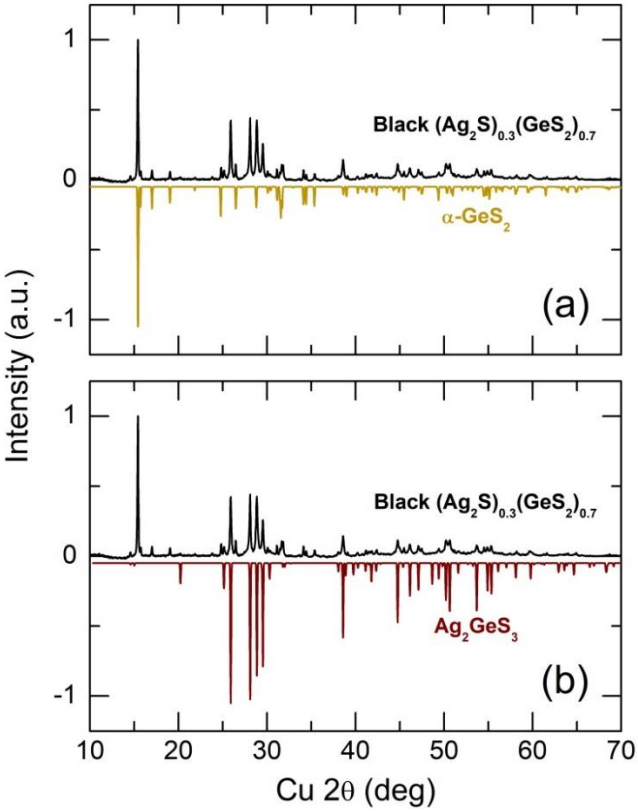


Figure IV.29. Diagramme **XRD** de la phase cristalline noire dans un échantillon non homogène **$(Ag_2S)_{0.30}$ $(GeS_2)_{0.70}$** comparé à **(a)** le polymorphe **α-GeS_2** de basse température **[44]** et **(b) Ag_2GeS_3** orthorhombique **[65].**

Les spectres Raman qui ont été pris à différents endroits de l'échantillon **$(Ag_2S)_{0.30}$ $(GeS_2)_{0.70}$** montrent également des vibrations caractéristiques de **α-GeS_2** (**figure IV.30(a)**).

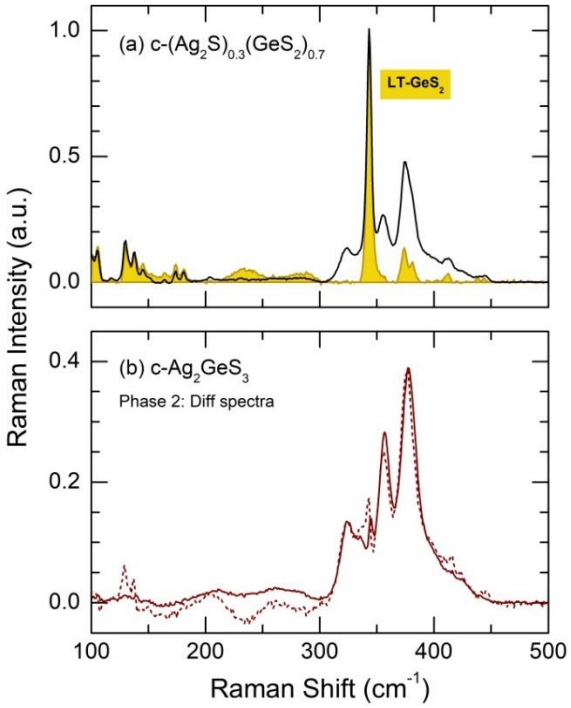


Figure IV.30. (**a)** Spectres Raman de la phase cristalline noire dans l'échantillon **$(Ag_2S)_{0.30}$ $(GeS_2)_{0.70}$** (noir) et **α-GeS_2** de basse température (jaune foncé); **(b)** spectres Raman de différence correspondant à la phase **2** de **Ag_2GeS_3** recuit (ligne marron solide) et à la phase noire de l'échantillon **$(Ag_2S)_{0.30}$ $(GeS_2)_{0.70}$** après la soustraction du spectre **α-GeS_2** (ligne marron en pointillé). Les spectres obtenus sont liés à **Ag_2GeS_3** orthorhombique.

Les modes de vibration restants correspondent à la phase **2** dans **Ag_2GeS_3** recuit. Par conséquent on a attribué le spectre Raman de la phase **2** à **Ag_2GeS_3** orthorhombique (**figure IV.30 (b)**). Les différences de deux spectres ont été obtenus en utilisant la soustraction du spectre Raman mis à l'échelle pour **α-GeS_2**. Les modes de vibration les plus intenses entre **$300 \leq \nu \leq 450$ cm^{-1}** correspondent aux élongations **Ge-S** symétriques et asymétriques dans les chaînes **$(GeS_2S_{2/2})_\infty$** comprenant à la fois les atomes de soufre pontants S_p et terminaux S_t.

Les résultats ci-dessus suggèrent que le spectre Raman de phase **1** de **Ag_2GeS_3** recuit est lié à **$Ag_{10}Ge_3S_{11}$** monoclinique et est constitué de dimères **CS-Ge_2S_7** et de tétraèdres **GeS_4** isolés qui sont connectés par des atomes d'argent (**figure IV.17 (b)**). Une analyse supplémentaire a été réalisée en utilisant la modélisation **DFT**.

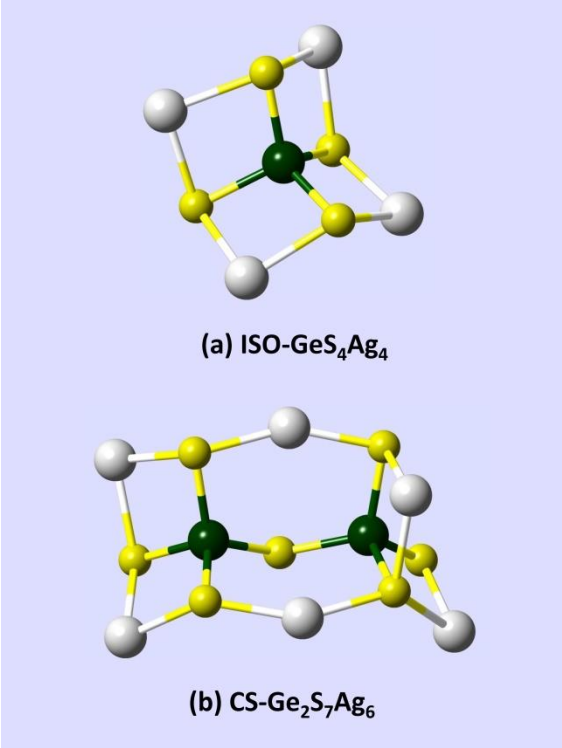


Figure IV.31. Structures optimisées de **(a)** tétraèdre isolé **ISO-GeS_4Ag_4** et **(b)** dimère **CS-$Ge_2S_7Ag_6$** utilisé pour la modélisation **DFT.** Les deux clusters représentent des motifs structurels dans **$Ag_{10}Ge_3S_{11}$**.

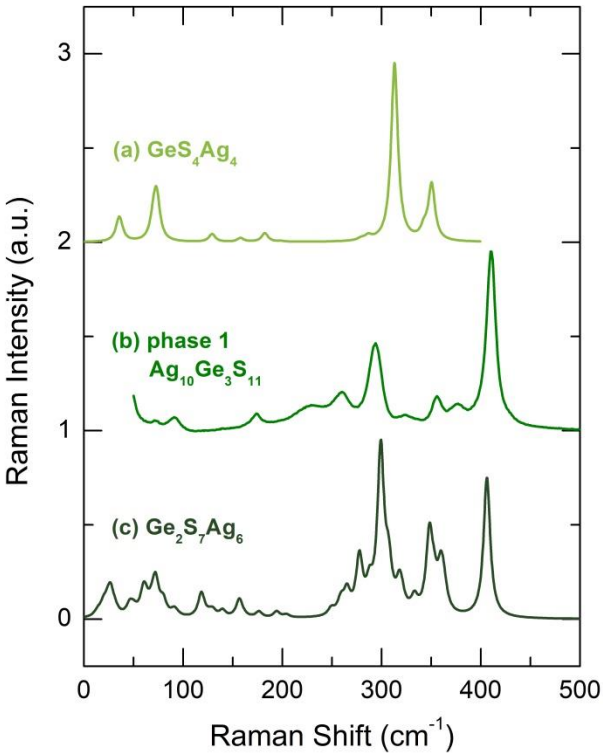


Figure IV.32. (a) Calcul **DFT** du spectre Raman de **ISO-GeS_4Ag_4 , (b)** spectre Raman expérimental **de Ag_2GeS_3** recuit (phase **1** = **$Ag_{10}Ge_3S_{11}$**) et (c) calcul **DFT** du spectre Raman des clusters **CS-$Ge_2S_7Ag_6$**.

Les clusters optimisés de **Ge-S-Ag** utilisés pour la modélisation **DFT** du spectre Raman de phase **1** sont présentés sur la **figure IV.31**. Le tétraèdre isolé **ISO-GeS_4Ag_4** et le dimère **CS-$Ge_2S_7Ag_6$** représentent les motifs structuraux dans **$Ag_{10}Ge_3S_{11}$** monoclinique. Les spectres **DFT** Raman correspondants ainsi que les résultats expérimentaux pour la phase **1** sont présentés sur la **figure IV.32**, respectivement. Il est nécessaire de constater un raisonnablement bon accord entre l'expérience et la modélisation **DFT**, en particulier pour le dimère **CS-$Ge_2S_7Ag_6$**. La position du mode A_1 à haute fréquence qui correspond à l'élongation $Ge\text{-}S_t$ en phase à **406 cm^{-1}** est similaire à celle de **$Ag_{10}Ge_3S_{11}$** (**410 cm^{-1}**). La respiration A_1 tétraédrique dans **ISO-GeS_4Ag_4** (**313 cm^{-1}**) et **CS-$Ge_2S_7Ag_6$** (**300 cm^{-1}**) reflète aussi assez

bien les vibrations respectives à **≈295 cm^{-1}**. La contribution du dimère est plus visible dans le spectre expérimental puisque son intensité relative est à **≈2** fois plus élevé par rapport à **ISO-GeS_4Ag_4**. En plus il faut aussi remarquer qu'une autre modélisation **DFT** est en cours et la discussion ci-dessus a un caractère préliminaire.

Il convient de comparer la position du mode ***A₁*** à haute fréquence de ***Ge-S$_t$*** dans **$Ag_{10}Ge_3S_{11}$** (**410 cm^{-1}**) et dans **$Na_6Ge_2S_7$** (**403 cm^{-1}**) **[49]**. Dans les deux cas, les fréquences très similaires d'élongation sont cohérentes avec les distances similaires interatomiques ***Ge-S$_t$*** dans les dimères **CS**, **2.23±0.04 Å** (**$Ag_{10}Ge_3S_{11}$**) **[67]** contre **2.192±0.010 Å** (**$Na_6Ge_2S_7$**) **[61]** même pour des cations de liaison nettement différents (**Ag^+** contre **Na^+**).

IV.4.8 Spectres Raman des verres Ag_2S-GeS_2

Les spectres Raman expérimentaux des verres **$(Ag_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$, 0.30 <x <0.50**, sont montrés sur **les figures IV.33** et **IV.34**. Les verres avec les phases séparées (x = **0.30** et **0.35**) et homogènes (**0.40 ≤ x ≤ 0.50**) sont assez similaires et rappellent **g-GeS_2** vitreux. Les données Raman rapportées précédemment pour les alliages vitreux **Ag_2S-GeS_2 [70]** semblent être comparables avec nos résultats.

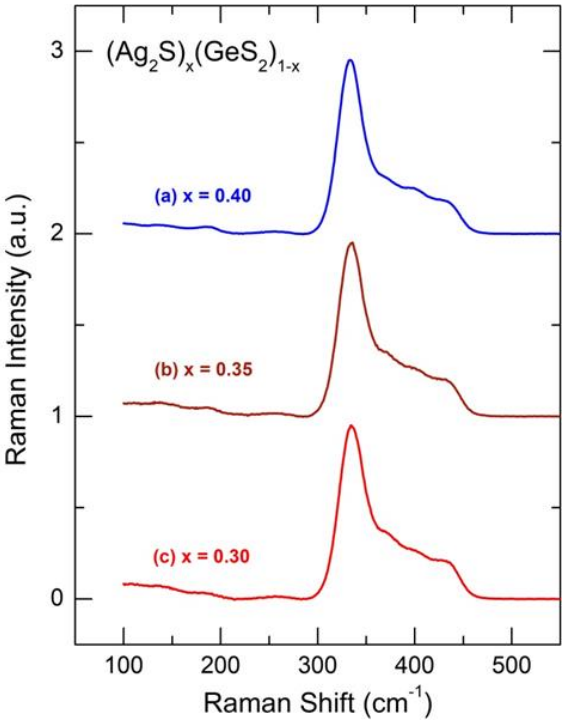


Figure IV.33. Spectres Raman expérimentaux des verres **$(Ag_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$**: **(a)** x = **0.40**, **(b)** x = **0.35**, **(c)** x = **0.30**. Les verres x = **0.30** et **0.35** sont à phase séparés et hétérogènes.

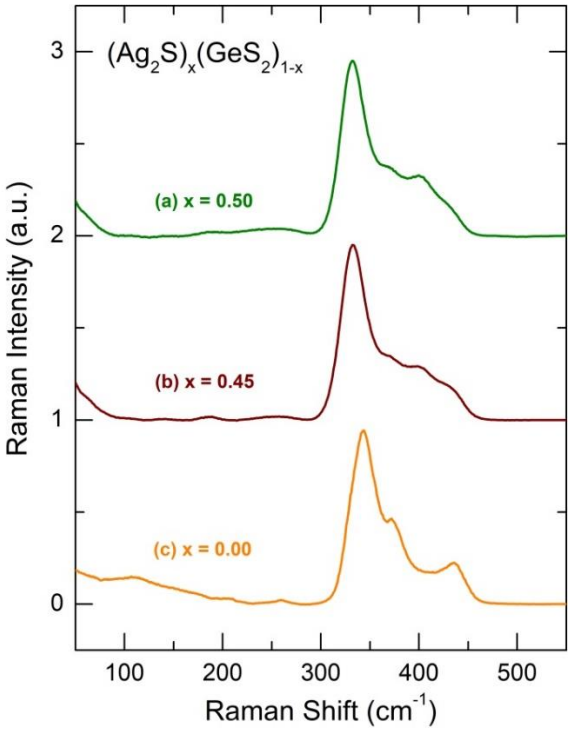


Figure IV.34. Spectres Raman expérimentaux des verres **$(Ag_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$**: **(a)** x = **0.50**, **(b**) x = **0.45**, (c) **x** = **0.00** (**g-GeS_2**). Tous les verres sont homogènes et uniformes.

Plusieurs tendances en fonction de la composition sont clairement visibles dans les données Raman de **Ag_2S-GeS_2** :

1. Le tétraèdre **ES-$GeS_{4/2}$** disparait assez rapidement avec l'augmentation de la teneur **x** en **Ag_2S** ce qui est mise en évidence par une diminution systématique de la bande d'accompagnement ***A_{1c}*** à **372 cm^{-1}** (la respiration symétrique des unités **ES-$GeS_{4/2}$**) et du mode ***F_2*** à **436 cm^{-1}** (l'élongation **Ge-S** asymétrique dans le tétraèdre **ES-$GeS_{4/2}$**).
2. Un décalage systématique vers le rouge du mode ***A_1*** de respiration en phase dans les unités **CS-$GeS_{4/2}$** est observé de **344 cm^{-1}** (x = 0) à **332 cm^{-1}** (x = 0.5), c'est-à-dire **$\Delta\nu$ =-12 cm^{-1}.**

De nouvelles caractéristiques spectroscopiques apparaissent et augmentent avec **x** à **400, 370** et **250 cm^{-1}**.

Le pic asymétrique plutôt faible à basse fréquence **250 cm^{-1}** est similaire à celui trouvé dans l'argyrodite cristallin, **α''-Ag_8GeS_6** orthorhombique (**figure IV.22**), et est attribué aux modes de flexion **Ge-S** impliquant également des vibrations liées à l'argent. Ce pic est observé dans de nombreux verres riches en **Ag** lorsque la teneur en argent augmente **[69], [15]**. **La figure IV.35** montre le spectre Raman du verre riche en argent **$(AgI)_{0.5}(Ag_2S)_{0.25}(GeS_2)_{0.25}$** avec **α''-$Ag_8GeS_6$** orthorhombique (de basse température) mis à l'échelle, illustrant les observations et l'attribution ci-dessus.

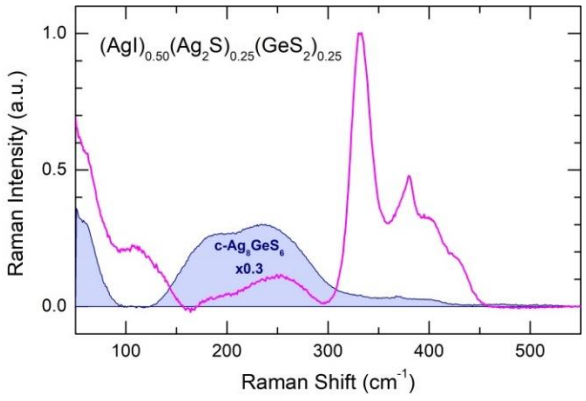


Figure IV.35. Spectres Raman de verre riche en argent **$(AgI)_{0.5}(Ag_2S)_{0.25}(GeS_2)_{0.25}$** (magenta) et de **α''-Ag_8GeS_6** orthorhombique (de basse température) mis à l'échelle **(×0.3)** (bleu).

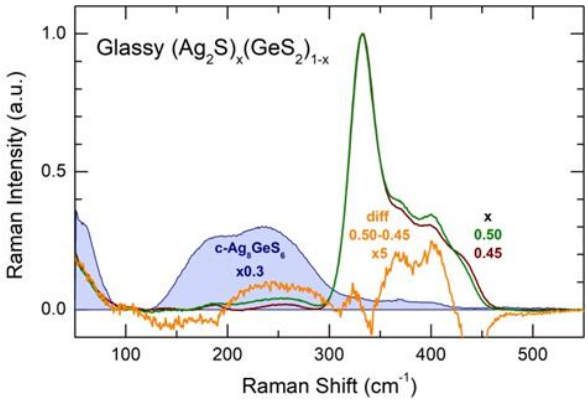


Figure IV.36. Spectres Raman des verres **$(Ag_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$**: x = **0.50** (vert), x = **0.45** (brun), leur différence mis à l'échelle (**×5**) (orange) et **Ag_8GeS_6** mis à l'échelle **(×0.3**) (bleu).

Les modes **370** et **400 cm^{-1}** sont clairement plus visibles en utilisant la différence des spectres Raman (**figure IV.36**). Les verres homogènes **$(Ag_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$** (x = **0.45** et **0.50**) révèlent les tendances liées à la composition ci-dessus, et la différence entre les spectres Raman montre les changements attendus. En effet, l'amplitude négative à **≈435 cm^{-1}** indique une diminution de la population de tétraèdre **ES-$GeS_{4/2}$** avec l'augmentation de **x** (la diminution de mode d'élongation ***F_2*** asymétrique dans **ES-$GeS_{4/2}$**). La caractéristique bimodale à **370/400 cm^{-1}** augmente avec l'accroissement de **x** ainsi que le mode de flexion à **250 cm^{-1}**. Le décalage vers le rouge et le léger changement de forme spectrale du mode ***A_1*** de

respiration dans **CS-$GeS_{4/2}$** sont responsables de la pointe à **332 cm^{-1}**. La nature des modes **370** et **400 cm^{-1}** est illustrée sur **la figure IV.37**.

La caractéristique spectrale non résolue à **370 cm^{-1}** dans les verres **Ag_2S-GeS_2** semble être similaire aux modes d'élongation **Ge-S** les plus intenses dans les chaînes **CS-($GeS_2S_{2/2}$)** qui sont caractéristiques pour **Ag_2GeS_3** orthorhombique. Le mode à **400 cm^{-1}** semble correspondre à l'élongation symétrique ***Ge-S_t*** en phase ***A_1*** dans les dimères **CS-$Ge_2S_{7/2}$** trouvés dans **$Ag_{10}Ge_3S_{11}$** monoclinique.

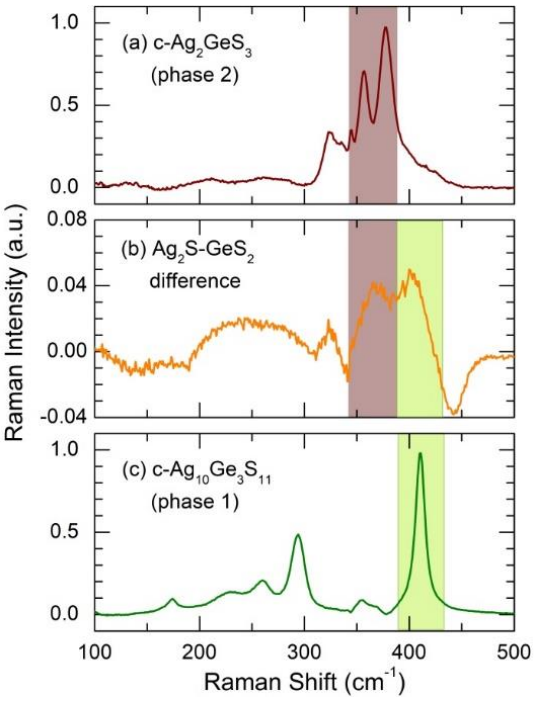


Figure IV.37. Spectres Raman de **(a) Ag_2GeS_3** orthorhombique, **(b)** la différence entre les verres x=**0.50** et x=**0.45**, et **(c) $Ag_{10}Ge_3S_{11}$** monoclinique. Les vibrations d'élongation **Ge-S** dans les chaînes **CS-($GeS_2S_{2/2}$)** et d'élongation ***Ge-S_t*** en phase ***A_1*** dans les dimères **CS-$Ge_2S_{7/2}$** sont surlignées en brun clair et vert clair, respectivement.

IV.4.9 Spectroscopie Raman des verres à cation mixte Ag_2S-Tl_2S-GeS_2

Les spectres Raman des verres à cation mixte **$(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{0.5-x}(GeS_2)_{0.5}$** en fonction de la fraction d'argent **r = ([Ag])/(([Tl]+[Ag])** sont montrés sur **la figure IV.38**. Les changements les plus visibles sont liés à :

1. Une diminution rapide des modes à **≈370 cm^{-1}** et **≈400 cm^{-1}** pour les verres riches en thallium (**0.0≤ r ≤0.5**).
2. Une diminution significative des vibrations de flexion à basses fréquences **ν<220 cm^{-1}**.

Les caractéristiques à **370 cm^{-1}** et **400 cm^{-1}** pour les verres riches en **Tl** sont liées aux dimères **ES-Ge_2S_6** et aux oligomères **CS-Ge_nS_{3n+1}** où **n = 2** ou **3**. Ces unités sont principalement connectées par des atomes **Tl** à **r <0.5**. La substitution du thallium par l'argent modifie également les motifs structuraux dans les verres. Notamment les dimères **ES** sont

substitués par des chaînes **CS-($GeS_2S_{2/2}$)$_k$** de longueur différente **k** ce qui est caractéristique des verres riches en **Ag (r> 0.5)**. La diversité des oligomères **CS-Ge_nS_{3n+1}** à **r<0.5** est réduite aux dimères **CS-Ge_2S_7** dans les alliages vitreux riches en **Ag**. Ces changements peuvent être qualitativement observés dans les positions des pics (**figure IV.39**) et dans les aires des pics (**figure IV.40**) puisque le mode ***A₁*** de respiration en phase dans les dimères **ES-Ge_2S_6** à **≈370 cm^{-1}** a une fréquence similaire à l'élongation **Ge-S** dans les chaînes **CS-($GeS_2S_{2/2}$)$_k$**. La même chose est vraie pour les oligomères **CS-Ge_nS_{3n+1}** liés par le thallium et les dimères **CS-Ge_2S_7** connectés par de l'argent, **ν ≈ 400 cm^{-1}**.

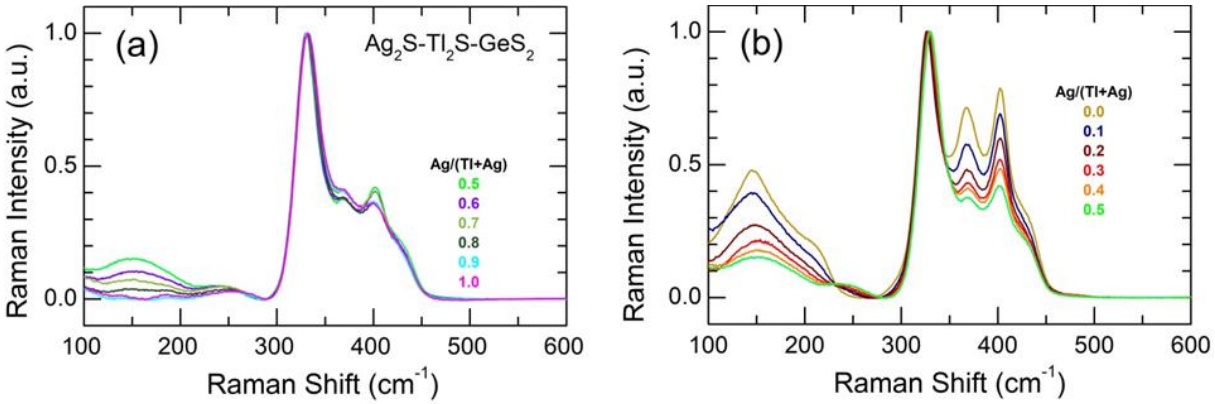


Figure IV.38. Spectres Raman expérimentaux des verres de cation mixte **$(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{0.5-x}(GeS_2)_{0.5}$**: **(a)** verres riches en **Ag** (**0.5<r <1.0**); **(b)** des verres riches en **Tl** (**0.0 ≤ r ≤ 0.5**) où **r = Ag/(Ag + Tl)** est la fraction d'argent.

En particulier la position du pic à **≈370 cm^{-1}** (**figure IV.39(b)**) et son aire (**figure IV.40(b)**) se comportent différemment à **r <0.5** et **r>0.5**. La position du pic se déplace vers le bleu de **367** à **370 cm^{-1}** et reste constante au-dessus de **r = 0.5** suggérant l'absence des atomes de thallium au voisinage des chaînes **CS-($GeS_2S_{2/2}$)$_k$**. La diminution rapide de l'aire à **370 cm^{-1}** (un facteur de **2** entre **r = 0** et **r = 0.5**) se transforme à une augmentation faible à **r> 0.5**, confirmant le changement du motif structural (**ES-Ge_2S_6→ CS-($GeS_2S_{2/2}$)$_k$**) au-dessus de **r = 0.5**.

Les changements de comportement sont moins marqués pour les oligomères **CS-($GeS_2S_{2/2}$)$_k$**. La position de pic présente un décalage vers le rouge presque linéaire avec l'accroissement de **r** de **401** à **399 cm^{-1}**, tandis que l'aire du pic à **400 cm^{-1}** montre une diminution monotone avec une pente négative **∂A/∂r** plus faible pour les verres riches en **Ag** (**figures IV.39(c) et IV.40(c)**). Les motifs structuraux similaires connectés par les espèces de cations différents (**Tl** et **Ag**) sont en accord avec le comportement observé.

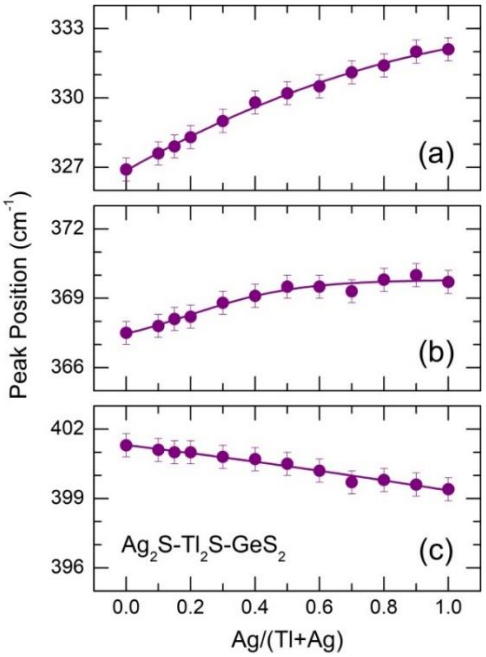


Figure IV.39. Positions de pic dans les spectres Raman des verres mixtes **Ag_2S-Tl_2S-GeS_2**: **(a)** le mode de respiration ***A_1*** en phase des tétraèdres **CS-$GeS_{4/2}$**; **(b)** le mode d'élongation **Ge-S** dans les dimères **ES-Ge_2S_6** (les verres riches en **Tl**, **r <0.5**) ou les chaînes **CS-$(GeS_2S_{2/2})_k$** (les verres riches en **Ag**, **r ≥ 0.5**); **(c)** le mode ***Ge-S_t*** symétrique ***A_1*** dans les oligomères **CS-Ge_nS_{3n+1}** (les verres riches en **Tl**, **r <0.5**) ou les dimères **CS-Ge_2S_7** (les verres riches en **Ag**, **r ≥ 0.5**). Les lignes solides sont dessinées comme un guide pour les yeux.

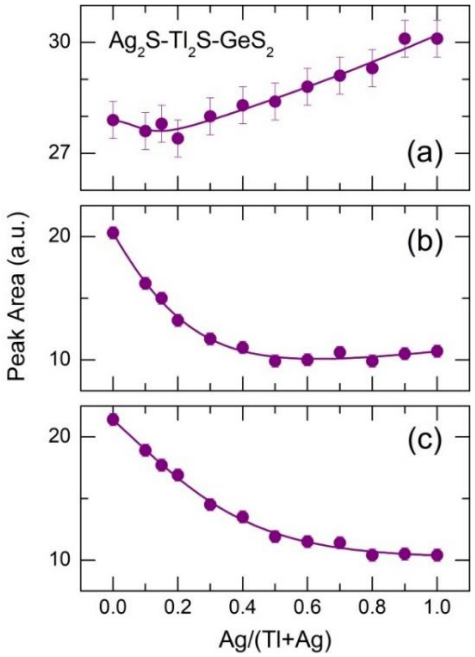


Figure IV.40. Aires de pic dans les spectres Raman des verres mixtes **Ag_2S-Tl_2S-GeS_2**: **(a)** le mode de respiration ***A_1*** en phase des tétraèdres **CS-$GeS_{4/2}$**; **(b)** le mode d'élongation **Ge-S** dans les dimères **ES-Ge_2S_6** (les verres riches en **Tl**, **r <0.5**) ou les chaînes **CS-$(GeS_2S_{2/2})_k$** (les verres riches en **Ag**, **r ≥ 0.5**); **(c)** le mode ***Ge-S_t*** symétrique ***A_1*** dans les oligomères **CS-Ge_nS_{3n+1}** (les verres riches en **Tl**, **r <0.5**) ou les dimères **CS-Ge_2S_7** (les verres riches en **Ag**, **r ≥ 0.5**). Les lignes solides sont dessinées comme un guide pour les yeux.

La caractéristique spectroscopique principale des verres de cations mixtes reste la respiration en phase ***A_1*** de tétraèdres **CS-$GeS_{4/2}$** à **330±3 cm^{-1}**. La position de ce mode de respiration dépend fortement de la teneur en cation dans le réseau vitreux et montre un décalage significatif vers le rouge pour les verres riches en cation **$(M_2S)_{0.5}(GeS_2)_{0.5}$** par rapport à **$GeS_2$** vitreux: **-16 cm^{-1}** pour **M = Tl** et **-11 cm^{-1}** pour **M = Ag**. Par conséquent la position du pic à **330 cm^{-1}** dans les verres de cations mixtes présente un décalage vers le bleu de **327 cm^{-1}** (r = 0) à **332 cm^{-1}** (r = 1) (**figure IV.39(a)**). Le décalage vers le bleu est monotone mais pas linéaire. Étonnamment, l'aire de la caractéristique à **330 cm^{-1}** révèle une tendance non monotone en fonction de l'argent **r** (**figure IV.40(a)**) avec un minimum peu profond à **r ≈ 0.15**, c'est-à-dire dans la région de l'effet de cation mixte. Dans ce cas l'aire du pic dépend essentiellement de la largeur de raie puisque les spectres Raman expérimentaux ont été réduits et normalisés à l'amplitude de ce pic à **330 cm^{-1}** (**figure IV.38**). La largeur de la caractéristique à **330 cm^{-1}**, présentée sur la **figure IV.41**, montre un comportement non monotone similaire expliquant principalement les changements d'aire.

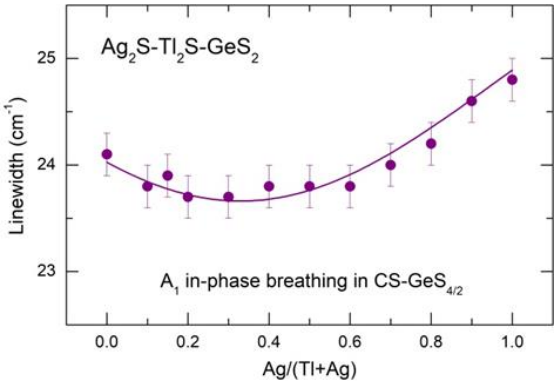


Figure IV.41. Largeur de ligne du mode de respiration ***A₁*** en phase dans les tétraèdres **CS-$GeS_{4/2}$** pour les verres de cations mixtes **Ag_2S-Tl_2S-GeS_2**. La ligne solide est un guide pour les yeux.

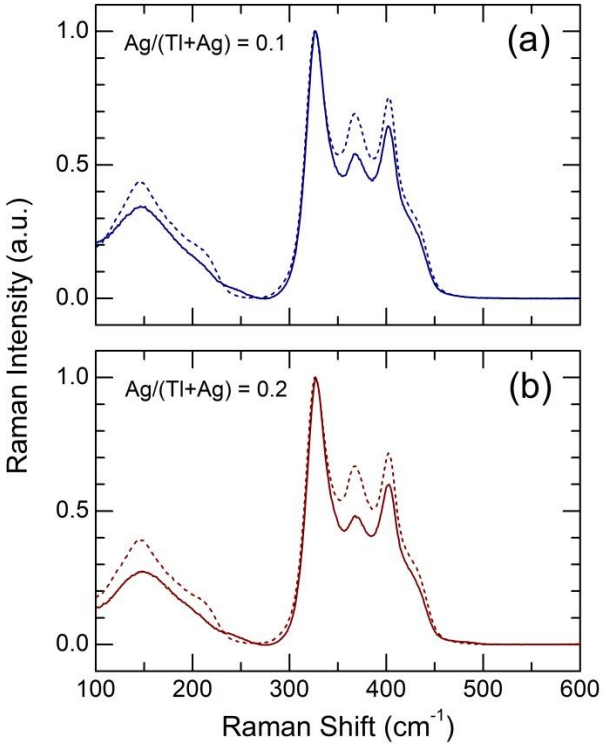


Figure IV.42. Spectres Raman expérimentaux (lignes solides) et calculés à partir des verres à cations simples (lignes pointillées) pour les verres sélectionnés : **(a) r = Ag/(Ag + Tl) = 0.1**, **(b) r = 0.2**.

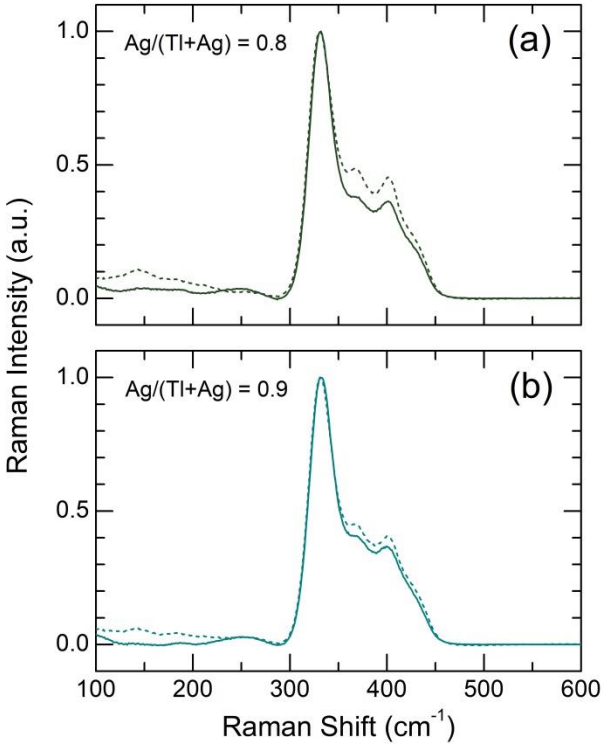


Figure IV.43. Spectres Raman expérimentaux (lignes solides) et calculés à partir des verres à cations simples (lignes pointillées) pour les verres sélectionnés : **(a) r = Ag/(Ag + Tl) = 0.8**, **(b) r = 0.9**.

Les spectres expérimentaux des verres de cation mixte ne peuvent pas être décrits comme une combinaison linéaire des spectres mis à l'échelle des membres extrêmes à cations uniques **r=0** et **r=1** (**figures IV.42** et **IV.43**). Les dimères **ES-Ge_2S_6** et les oligomères **CS-Ge_nS_{3n+1}**, où **n=2** ou **3**, reflétés par les caractéristiques de vibration à **≈370cm^{-1}** et **≈400cm^{-1}**, disparaissent plus rapidement que prévu par les relations stœchiométriques des verres à cations uniques supposés intacts. Le bénéficiaire suggéré semble être les chaînes **CS-$(GeS_2S_{2/2})_k$** de différentes longueurs **k**. La situation observée diffère de celle rapportée pour les verres mixtes **Ag_2S-Rb_2S-GeS_2 [70]**, caractérisée par une augmentation non monotone des espèces ***Q_2***, c'est-à-dire des unités tétraédriques avec **Ge** au centre ayant deux atomes de soufre pontants et deux atomes de soufre terminaux.

Les résultats Raman obtenus indiquent que la structure des verres mixtes **Ag_2S-Tl_2S-GeS_2** n'est pas un simple patchwork des fragments de verre à cation unique. La substitution du thallium par l'argent induit une transformation profonde du réseau vitreux lorsque les motifs structuraux caractéristiques liés à **Tl** évoluent graduellement ou disparaissent donnant naissance aux entités distinctives liées à **Ag**. Ces résultats confirment l'idée largement acceptée **[70], [71], [72], [73], [74]** selon laquelle chaque type de cation dans les systèmes mixtes préserve et conserve son ordre à courte distance et à distance intermédiaire typiquement trouvé dans les systèmes de cation unique. L'évolution systématique des propriétés de vibration en fonction de la teneur **Ag r=([Ag])/([Tl]+[Ag])** suggère également que les deux cations ne sont pas séparés spatialement dans le réseau vitreux mais plutôt situés à proximité immédiate les uns des autres. La spectroscopie **RMN** fournit de nombreux exemples de cations différents voisins dans les verres mixtes **[75], [76], [77], [78]**. Nous devrions prendre en considération cette question dans les études plus approfondies subséquentes.

IV.4.10 Les études de diffraction des verres Tl_2S-GeS_2

IV.4.10.1 Espace réciproque

Les facteurs de structures obtenus par la diffusion de rayons X $\boldsymbol{S_X(Q)}$ et de neutrons $\boldsymbol{S_N(Q)}$ pour les verres **$(Tl_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$** sont présentés sur les **figures IV.44** et **IV.45,** respectivement.

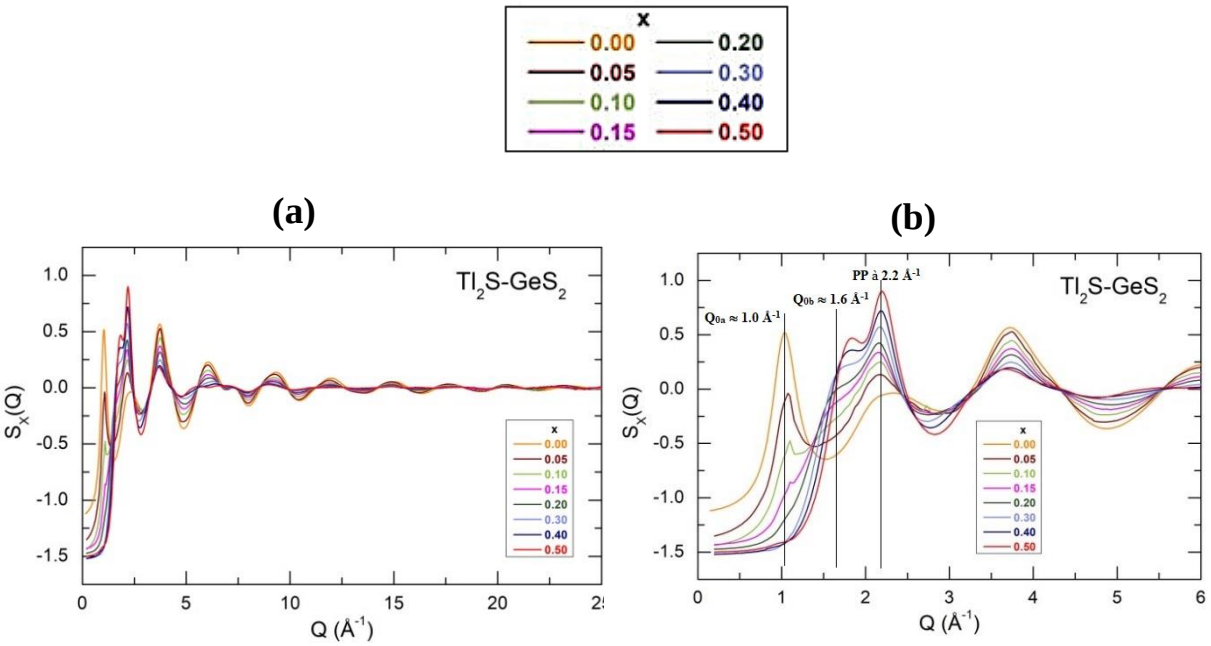


Figure IV.44. Facteurs de structure obtenus par la diffraction de rayons X à haute énergie $\boldsymbol{S_X(Q)}$ pour les verres **$(Tl_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$**: **(a)** gamme de $\boldsymbol{Q}$ jusqu'à **25 Å^{-1}**, **(b)** faible région de $\boldsymbol{Q}$. Les données pour **GeS_2** vitreux sont tirées de **[53].**

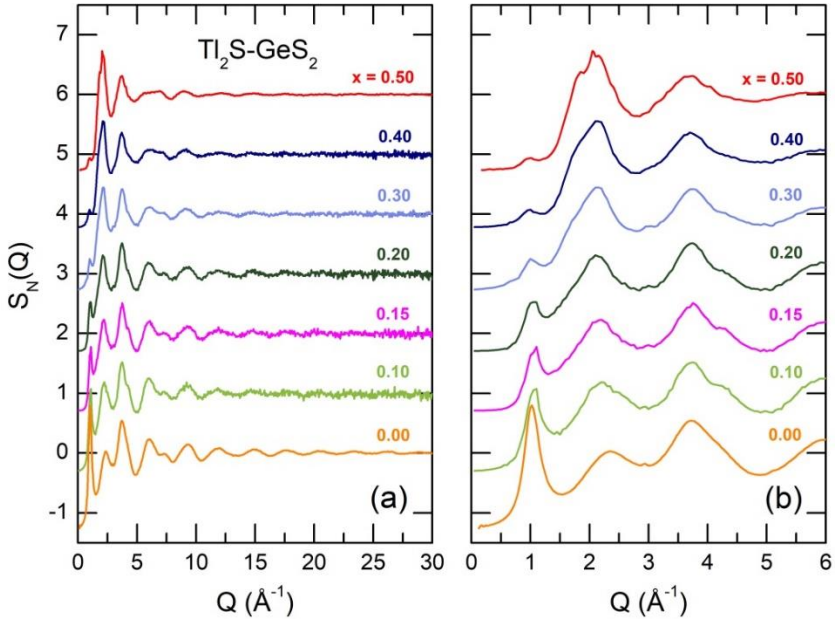


Figure IV.45. Facteurs de structure obtenus par la diffusion de neutrons $S_N(Q)$ pour les verres $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$: **(a)** gamme de Q jusqu'à **30 Å^{-1}**, **(b)** faible région de Q. Les données pour GeS_2 vitreux sont tirées de **[53].**

Des changements systématiques sont observés avec l'augmentation de la teneur **x** en Tl_2S. Un pré-pic intense à $Q_{0a} \approx 1.0$ Å^{-1} pour GeS_2 vitreux diminue rapidement, en particulier dans le diagramme de diffraction des rayons X, mais le deuxième pré-pic à $Q_{0b} \approx 1.6$ Å^{-1} apparait et augmente avec l'accroissement de **x**. Le pic principal (**PP**) à **2.2 Å^{-1}** augmente également et devient pointu avec **x**, mais toutes les autres oscillations de $S_X(Q)$ et $S_N(Q)$ semblent être atténuées.

Afin d'extraire les paramètres des deux pré-pics, une fonction **Voigt** a été utilisée pour approximer la ligne de base sous les caractéristiques **[53], [79]** permettant aux pré-pics d'être isolés et ajustés par les fonctions gaussiennes. Les **figures IV.46** et **IV.47** montrent deux pré-pics en fonction de **x** obtenus par la technique **DRX-HE** et la technique de diffusion de neutrons, respectivement.

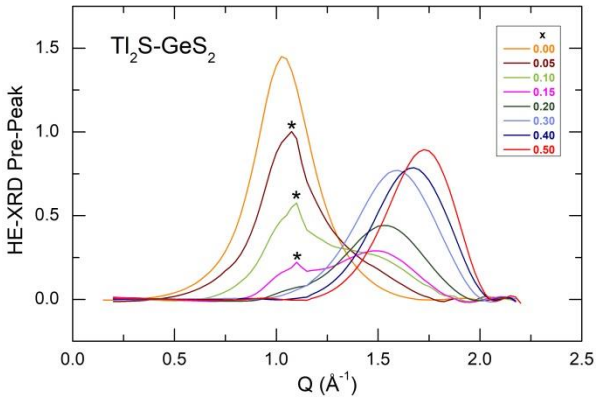


Figure IV.46. Pré-pics isolés à faible Q obtenus par la technique **DRX-HE** pour les verres $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$. De petits **pics de Bragg** de **β-GeS_2** à haute température sont montrés par des étoiles pour des verres pauvres en thallium, **$0.05 \leq x \leq 0.15$**.

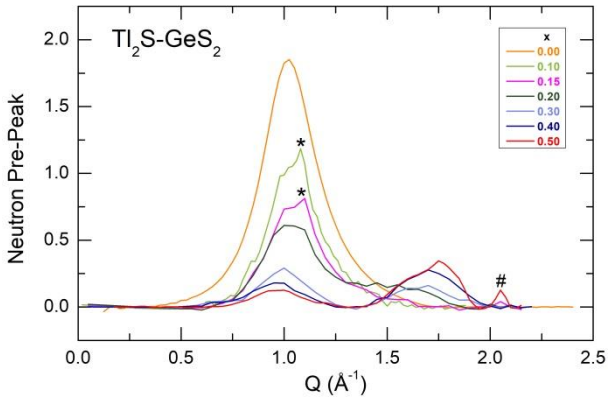


Figure IV.47. Pré-pics isolés à faible Q obtenus par la technique de diffusion de neutrons pour les verres $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$. De petits pics de Bragg de **β-GeS_2** à haute température sont montrés par des étoiles pour des verres pauvres en thallium; le verre **x = 0.5** montre aussi de faibles **pics de Bragg** de Tl_2S (#).

Le pré-pic à **≈1.0 Å^{-1}** pour **g-GeS$_2$** est lié à la périodicité de **Ge-Ge** qui reflète l'ordre à distance intermédiaire dans le réseau vitreux formé par des anneaux **Ge$_n$S$_n$** de taille **n** différente **[80], [81], [82], [83], [84]**. Il faut remarquer que le réseau de couche de **β-GeS$_2$** à haute température est constitué des anneaux **n = 2**, **n = 3** et **n = 8** (**figure IV.6 (d)**) **[43].**

L'origine du deuxième pré-pic est clairement liée au thallium, cependant, on ne peut pas déterminer s'il est majoritairement lié à la corrélation **Tl-S**, **Tl-Tl** ou **Tl-Ge**. Les facteurs structuraux différentiels obtenus en utilisant une combinaison de $S_X(Q)$ et $S_N(Q)$ permettent de résoudre le problème. Le facteur structural différentiel sans les corrélations **Tl-Tl**, $\Delta S_{-TlTl}(Q)$, donne le meilleur résultat (**figure IV.48**) indiquant que le deuxième pré-pic à Q_{0b}**≈1.6 Å^{-1}** est principalement lié à la périodicité à distance intermédiaire **Tl-Tl**.

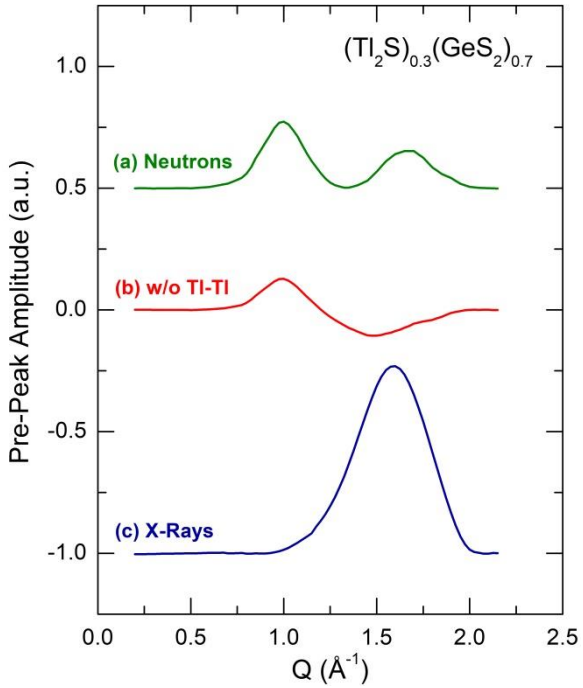


Figure IV.48. Pré-pics isolés à **≈1.0 Å^{-1}** (principalement **Ge-Ge**) et ≈**1.6 Å^{-1}** (principalement des corrélations **Tl-Tl** à distance intermédiaire) dans le facteurs de structure **(a)** de neutron et **(c)** de rayon X à haute énergie pour le verre **(Tl$_2$S)$_{0.3}$(GeS$_2$)$_{0.7}$**; **(b)** les pré-pics sans les corrélations **Tl-Tl**.

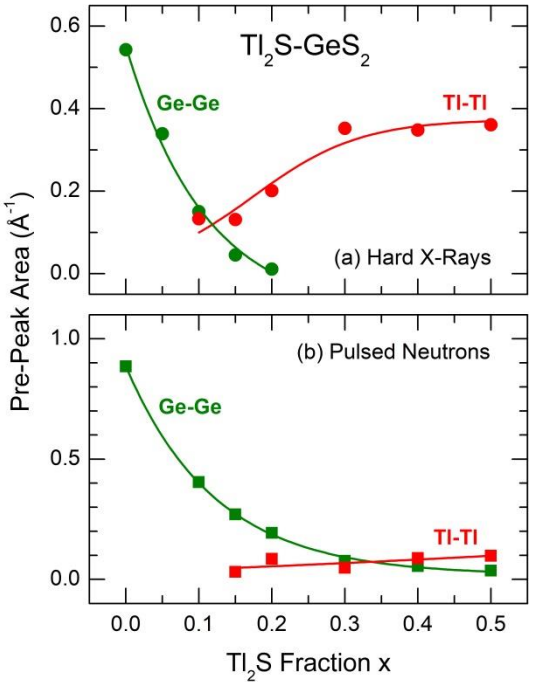


Figure IV.49. L'aire de pré-pic à **1.0 Å^{-1}** (**Ge-Ge**) et à **1.6 Å^{-1}** (**Tl-Tl**) dans les facteurs de structure de **(a)** de rayon X à haute énergie et de **(b)** neutron pour les verres **(Tl$_2$S)$_x$(GeS$_2$)$_{1-x}$** tracés en fonction du contenu **x** de **Tl$_2$S**. Les lignes solides sont dessinées comme un guide pour les yeux.

Les corrélations **Tl-Tl** ont été supprimées en utilisant l'équation suivante **[79]** :

$$\Delta S_{-TlTl}(Q) - 1 = \left\{[S_X(Q) - 1] - \frac{W^X_{TlTl}(Q)}{W^N_{TlTl}}[S_N(Q) - 1]\right\} \frac{W^X_{GeGe}(Q)}{W^X_{GeGe}(Q) - \frac{W^X_{TlTl}(Q)}{W^N_{TlTl}} W^N_{GeGe}} \qquad \textbf{(IV.14)}$$

où $S_X(Q)$ et $S_N(Q)$ sont les facteurs de structure **Faber-Ziman** obtenus par la diffraction des rayons X et par la diffusion des neutrons ; $W^X_{ab}(Q)$ sont les facteurs de pondération de rayon X qui dépendent de Q ; W^N_{ab} sont les coefficients de pondération des

neutrons. Le deuxième terme dans **l'équation (IV.13)** qui est à l'extérieur des accolades, normalisent le facteur structural différentiel $\Delta S_{-\mathrm{TlTl}}(Q)$ aux corrélations originaux **Ge-Ge** (avant la soustraction).

La **figure IV.49** montre les aires de pré-pic **Ge-Ge** et **Tl-Tl** en fonction de la teneur **x** en Tl_2S. Premièrement, il faut noter l'amplitude plus élevée du pré-pic de **Ge-Ge** dans les données de neutrons et du pré-pic **Tl-Tl** dans le diagramme de diffraction des rayons **X**, cohérent avec les facteurs de pondération **Ge-Ge** et **Tl-Tl** de neutron et de rayons **X**: $\mathbf{1.69 \leq} W^N_{\mathrm{GeGe}}/\langle W^X_{\mathrm{GeGe}}(Q)\rangle \mathbf{\leq 4.32}$ et $\mathbf{0.18 \leq} W^N_{\mathrm{TlTl}}/\langle W^X_{\mathrm{TlTl}}(Q)\rangle \mathbf{\leq 0.47}$ pour les verres avec une teneur différente en Tl_2S, $\mathbf{0.1 \leq x \leq 0.5}$.

La diminution de l'aire du pré-pic de **Ge-Ge** indique une disparition graduelle de l'ordre à distance intermédiaire dans les verres Tl_2S-GeS_2 liés au squelette **Ge-S** et suggère une fragmentation du réseau continu de type GeS_2. Cette observation est cohérente avec une diminution monotone des températures de transition vitreuse avec l'augmentation de **x**.

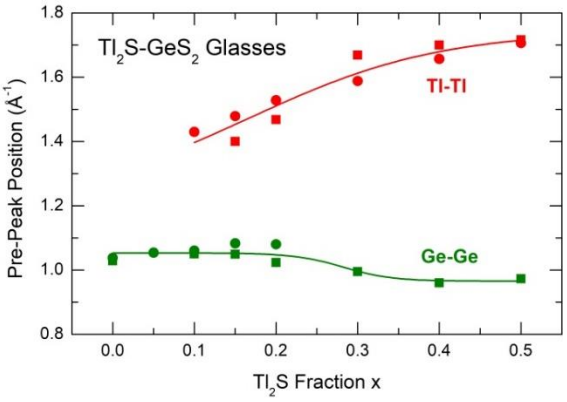


Figure IV.50. Dépendances de composition des positions de pré-pic **Ge-Ge** et **Tl-Tl** des facteurs de structure de rayons X à haute énergie $S_X(Q)$ (cercles) et de neutron $S_N(Q)$ (carrés) pour les verres $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$. Les lignes solides sont dessinées comme un guide pour les yeux.

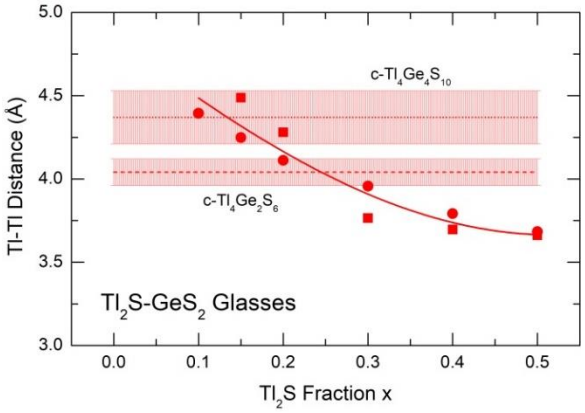


Figure IV.51. Dépendance de composition des corrélations de la gamme intermédiaire **Tl-Tl** dans les verres Tl_2S-GeS_2 calculés à partir des données de neutrons (carrés) et de rayons X (cercles). Les corrélations **Tl-Tl** moyennes les plus proches dans $Tl_4Ge_4S_{10}$ monoclinique et $Tl_4Ge_2S_6$ triclinique **[40], [41]** sont aussi montrées.

Le pré-pic **Tl-Tl** augmente de façon monotone jusqu'à $\mathbf{x \approx 0.3}$ et puis reste presque constant (**figure IV.49**). Cette limite de concentration est également visible dans la dépendance avec la composition des positions du pré-pic (**figure IV.50**). La position de pré-pic de **Ge-Ge** $Q_{0a}(x)$ révèle une diminution légère mais distincte en forme d'une marche de $\mathbf{1.05 \pm 0.03}$ $\mathbf{Å^{-1}}$ à $\mathbf{0.97 \pm 0.02}$ $\mathbf{Å^{-1}}$. La position de pré-pic **Tl-Tl** $Q_{0b}(x)$ augmente avec **x** de $\mathbf{1.4 Å^{-1}}$ à $\mathbf{1.7}$ $\mathbf{Å^{-1}}$, cependant, la pente $\partial Q_{0b}(x)/\partial x$ diminue au-dessus de $\mathbf{x \approx 0.3}$. Les spectres Raman des verres Tl_2S-GeS_2 montrent également deux domaines de composition : au-dessous et au-dessus de $\mathbf{x \approx 0.3}$. La limite de concentration ci-dessus est liée avec le changement des porteurs de charge prédominants. Les verres pauvres en **Tl** ($\mathbf{x \leq 0.25}$) sont essentiellement semi-

conducteurs, tandis que les alliages vitreux riches en **Tl** semblent être des conducteurs ioniques avec le nombre de transport de thallium t_{Tl^+}**≈1 [85], [86].**

Il est intéressant de comparer le comportement du pré-pic **Tl-Tl** dans l'espace réel :

$$L_{Tl-Tl}(x) \approx \frac{2\pi}{Q_{0b}(x)}$$

(IV.14)

où $L_{Tl-Tl}(x)$ est la périodicité **Tl-Tl** dans le réseau vitreux, avec la distance $\langle r_{Tl-Tl}^{min} \rangle$ moyenne entre les secondes voisins les plus proches dans les références cristallines, **$Tl_4Ge_4S_{10}$** monoclinique (**x = 0.33**) et **$Tl_4Ge_2S_6$** triclinique (**x = 0.5**) (**figure IV.51**) **[40], [41]**. Comme prévu, $L_{Tl-Tl}(x)$ diminue avec **x** de **4.5 Å** à **3.7 Å** et tend vers une limite pour les verres riches en **Tl**. Les verres de conduction ionique Tl^+ sont caractérisés par $L_{Tl-Tl}(x) < \langle r_{Tl-Tl}^{min} \rangle$ et suggèrent des effets de corrélation plus forts dans le transport ionique et, par conséquent, des valeurs inférieures du rapport de **Haven** H_R dans les verres. Expérimentalement, on a trouvé une diminution rapide du rapport de **Haven** dans le domaine de conduction ionique, **x>0.3**, de $H_R \approx 1$ **à** $H_R = 0.36 \pm 0.05$ **[86]**. En outre, les références cristallines **Tl_2S-GeS_2** présentent une conductivité inférieure à celle des verres **Tl_2S-GeS_2 [87]**. De plus, le cristal **Tl_2S** avec la conductivité la plus élevée semble être un conducteur mixte avec un nombre de transport ionique du thallium $t_{Tl^+} \approx 0.1$ **[88].**

IV.4.10.2 Espace réel

Les fonctions de corrélation totale de neutron $T_N(r)$ et de rayon X $T_X(r)$ ont été dérivées par la transformée de **Fourier** habituelle en utilisant la fonction de modification de **Lorch [36]** et Q_{max}=**30 Å^{-1}** pour les neutrons pulsés et Q_{max}=**26 Å^{-1}** pour les rayons X durs.

Les fonctions de corrélation typiques $T_X(r)$ et $T_N(r)$ pour les verres **$(Tl_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$** sont représentés sur **les figures IV.52 et IV.53**, respectivement.

Le premier pic à **$r_1 \approx 2.2$ Å** correspond aux corrélations **Ge-S** des plus proches voisins, surligné en vert sur la **figure IV.52 (b).** L'amplitude de ce pic réduit rapidement avec l'augmentation de **x** associée à la diminution du contenu en **Ge**. Les verres riches en **Tl** présentent également une asymétrie prononcée du pic à **2.2 Å** liée aux corrélations $Ge\text{-}S_t$ plus courtes et $Ge\text{-}S_p$ plus longues, où ***St*** et ***Sp*** correspondent aux atomes de soufres terminaux et de soufres pontants. **GeS_2** vitreux révèle un deuxième pic à **$r_2 \approx 2.9$ Å** associé aux courtes corrélations **Ge-Ge** de second voisin dans les tétraèdres **ES-$GeS_{4/2}$ [53]**. Ce pic disparaît avec l'augmentation de **x** et est remplacé par un nouveau pic émergent et croissant à **$r_3 \approx 3.1$ Å** lié aux contacts **Tl-S** de plus proche voisin. La caractéristique **Tl-S** est surlignée en rouge sur la **figure IV.52(b)**. Le pic suivant à **≈3.5 Å** contient les corrélations de second voisin (contacts **Ge-Ge** dans les unités **CS-$GeS_{4/2}$**, séparations **S-S** et **Ge-S**). Le pic à **3.5 Å** diminue avec

l'augmentation de **x** et se décale **r** plus élevé, où une nouvelle caractéristique structurelle à **≈3.8 Å** apparait et croît en plus des caractéristiques plus éloignées à **≈4.4** et **≈4.8 Å**. Les dernières caractéristiques en croissance sont certainement associées à des corrélations liées à **Tl**. Les corrélations plutôt étroites à **≈5.4 Å** et une caractéristique bimodale large à **≈7.2 Å** associée à la structure d'anneau dans **g-GeS_2 [84]** disparaissent également avec l'augmentation de **x** confirmant une fragmentation du sous-réseau **Ge-S** continu.

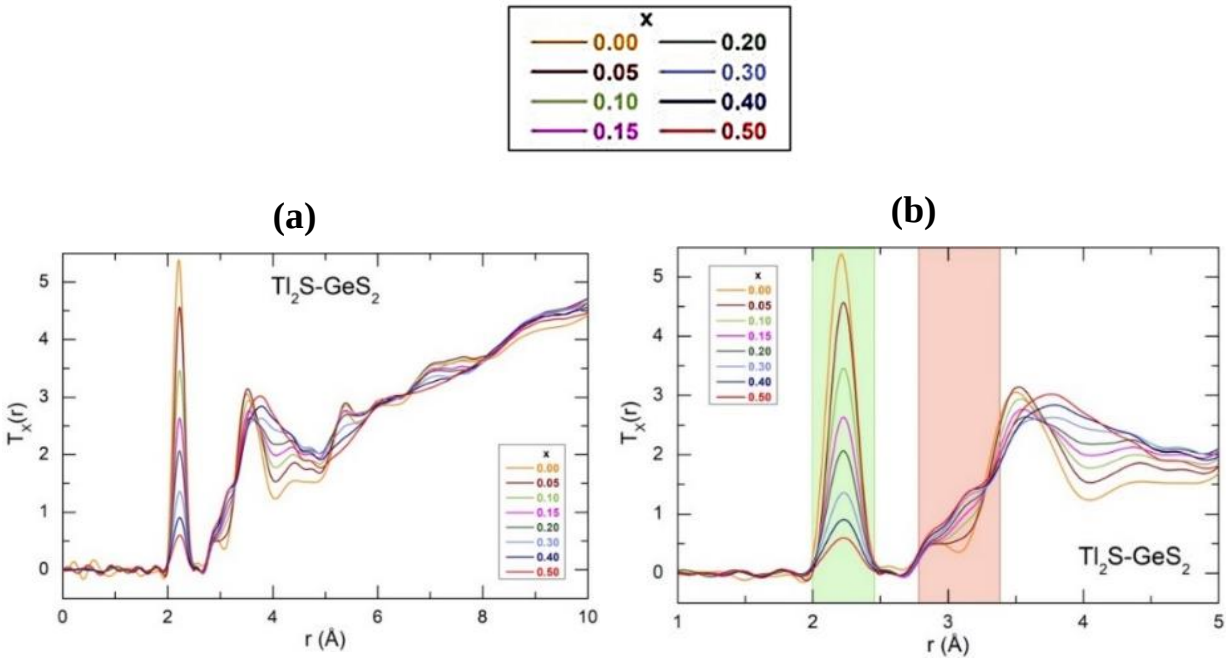


Figure IV.52. Les fonctions de corrélation totales obtenues avec les rayons X à haute énergie $T_X(r)$ pour les verres $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$: **(a)** l'espace **r** jusqu'à **10 Å**, **(b)** la région de première et deuxième voisines; les corrélations de premier voisin **Ge-S** et **Tl-S** sont surlignées en vert et en rouge, respectivement.

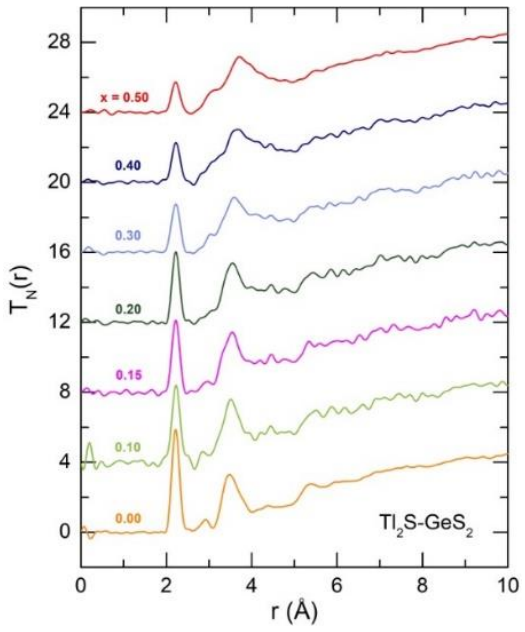


Figure IV.53. Les fonctions de corrélation totales obtenus avec les neutrons $T_N(r)$ pour les verres $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$ jusqu'à **10 Å**.

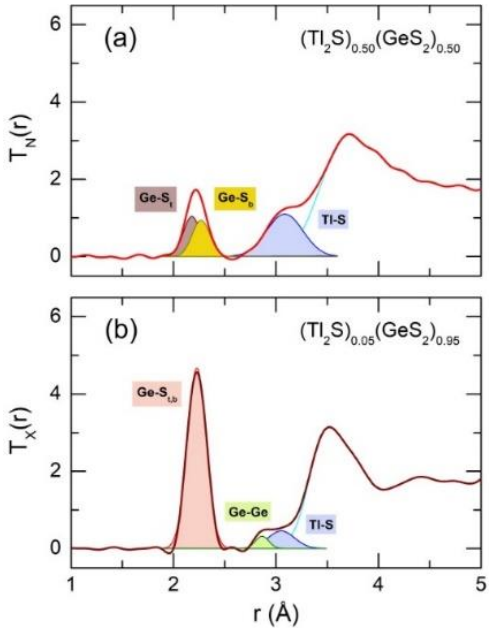


Figure IV.54. Procédure d'adaptation typique des fonctions $T_N(r)$ et $T_X(r)$: **(a) x = 0.50**, **(b) x = 0.05.**

La procédure d'ajustement typique des fonctions de corrélation totales est représentée sur la **figure IV.54**. Nous nous limitons aux corrélations entre premiers voisins **Ge-S** et **Tl-S** ainsi qu'aux contacts les plus proches entre seconds voisins **Ge-Ge** dans **ES-$GeS_{4/2}$**. Les résultats d'ajustement sont résumés dans **le tableau IV.4**.

Tableau IV.4. Distances interatomiques r_i et nombres de coordination N_{ij} pour les paires atomiques ***Ge-*$S_{t,p}$**, **Ge-Ge** (**ES-tétraèdre**) et **Tl-S** pour les verres $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$ dérivés des analyses de ***DRX-HE*** et de diffraction de neutron. Les données **Tl-S** correspond aux corrélations de premier voisin les plus courtes et n'inclue pas une implication possible de paires atomiques **Tl-S** plus éloignés.

x	Ge-S_t		Ge-S_p		Ge-S	Ge-Ge (ES)		Tl-S	
	r (Å)	N_{ij}	r (Å)	N_{ij}	N_{Ge-S}^{tot}	r (Å)	N_{ij}	r (Å)	N_{ij}
Diffraction des rayons X à haute énergie									
0.00*	-	-	2.21	3.95	4.00**	2.90	0.48	-	-
0.05	***	***	2.23	3.99	3.99	2.86	0.25	3.05	2.86
0.10	***	***	2.23	3.88	3.88	2.86	0.30	3.11	3.01
0.15	2.12	0.33	2.24	3.54	3.87	2.86	0.22	3.11	2.80
0.20	2.12	0.49	2.24	3.48	3.97	2.86	0.15	3.12	2.90
0.30	2.12	0.83	2.25	3.07	3.90	-	-	3.10	2.92
0.40	2.13	1.32	2.27	2.64	3.96	-	-	3.10	2.98
0.50	2.15	1.95	2.28	1.95	3.90	-	-	3.08	2.78
Diffraction de neutrons en temps de vol									
0.00*	-	-	2.22	3.93	3.96**	2.90	0.49	-	-
0.10	***	***	2.23	3.91	3.91	2.88	0.38	3.17	2.97
0.15	2.13	0.32	2.23	3.45	3.77	2.86	0.11	3.10	2.65
0.20	2.14	0.50	2.24	3.49	3.99	2.82	0.05	3.08	2.84
0.30	2.12	0.82	2.24	3.09	3.91	-	-	3.06	2.80
0.40	2.17	1.33	2.25	2.65	3.98	-	-	3.08	3.13
0.50	2.18	1.96	2.27	1.96	3.92	-	-	3.08	2.96

Les incertitudes pour les distances interatomiques **Ge-St**, **Ge-Sb**, **Ge-Ge**, **Tl-S** sont **±0.02 Å**, **±0.01 Å**, **±0.02 Å** et **±0.03 Å**, respectivement. Les incertitudes pour les numéros de coordination **Ge-St**, **Ge-Sb**, **Ge-Ge**, **T-S** sont **0.20**, **0.15**, **0.10** et **0.30**, respectivement.
* Pris de la référence **[53]** ** Comprend également les corrélations de premier voisin **Ge-Ge** à **2.45 Å [53].**
*** Les corrélations de germanium – soufre de terminal, ***Ge-*S_t**, sont trop faibles pour être déterminées avec précision

L'ajustement du premier pic de $T_N(r)$ et $T_X(r)$ à $\mathbf{r_1 \approx 2.2}$ **Å** avec une fonction gaussienne ne donne dans tous les cas une coordination tétraédrique de germanium, $\mathbf{N_{(Ge-S)} \approx 4}$. À faible teneur en thallium, $\mathbf{x < 0.15}$, nous ne pouvons pas distinguer les contributions ***Ge-*S_t** et ***Ge-*S_p**, mais elles peuvent être séparées pour $\mathbf{x \geq 0.15}$. Une restriction supplémentaire a été utilisée pour dériver les distances interatomiques ***Ge-*S_t** et ***Ge-*S_p**.

$$\frac{N_{Ge-S_t}}{N_{Ge-S_b}} = \frac{x}{2-3x} \qquad \textbf{(IV.16)}$$

où N_{Ge-S_t} et N_{Ge-S_b} sont les nombres de coordination partielle de germanium liés aux atomes de soufre terminaux et pontants.

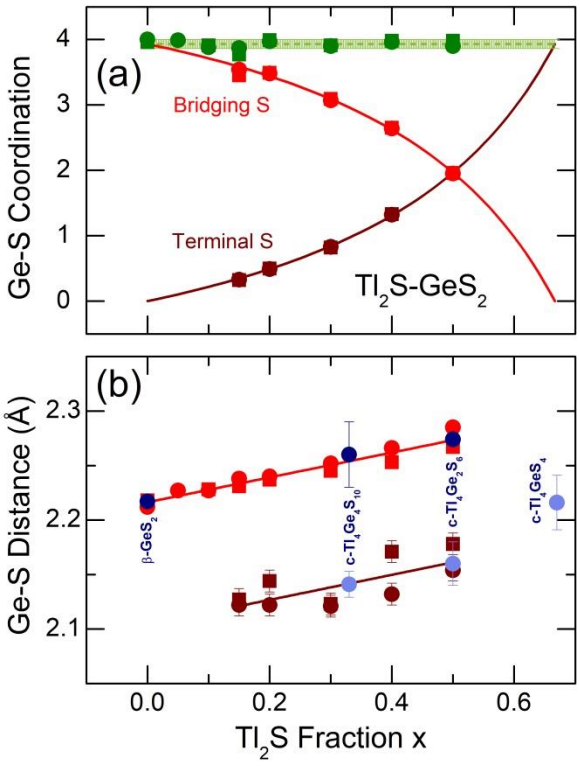


Figure IV.55. **(a)** Nombres de coordination partiels de germanium N_{Ge-S_t} et N_{Ge-S_p} liés aux atomes de soufre terminaux et pontants suivant les tendances de composition **x/(2-2x)** et **(2-3x)/(2-2x)** ; **(b)** distances interatomiques ***Ge-S$_p$*** et ***Ge-S$_t$*** dans les verres **Tl$_2$S-Ge$_S$2** (ce travail) et les références cristallines **[43], [40], [41], [42].**

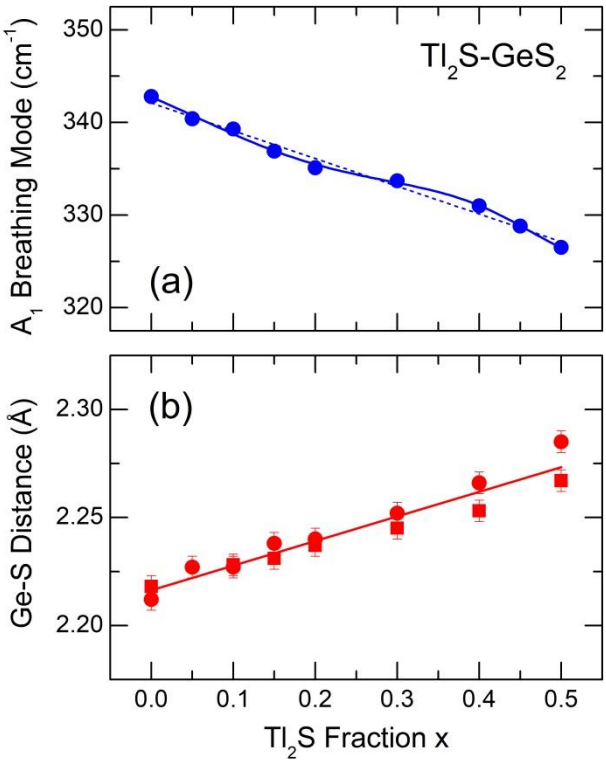


Figure IV.56. Les dépendances de composition **(a)** du mode ***A$_1$*** de respiration en phase dans les tétraèdres **CS-GeS$_{4/2}$** et **(b)** les distances interatomiques ***Ge-S$_p$*** impliquant le soufre pontant ***S$_p$*** dans les verres **Tl$_2$S-GeS$_2$**. L'augmentation des distances ***Ge-S$_p$*** dans les tétraèdres **CS-GeS$_{4/2}$** (les liaisons plus faibles) implique des fréquences d'élongation plus faibles, en particulier la respiration ***A$_1$*.**

Les résultats des ajustements confirment la coordination tétraédrique du germanium dans les verres $N^{tot}_{Ge-S} = N_{Ge-S_t} + N_{Ge-S_b}$ = **3.93±0.07** (**tableau IV.4** et **figure IV.55(a)**). Les distances interatomiques dérivées ***Ge-S$_p$*** et ***Ge-S$_t$*** semblent être en excellent accord avec les données cristallines **[43], [40], [41], [42]** et montrent une différence moyenne **Δr = 0.11±0.02 Å** (**figure IV.55 (b)**).

L'accroissement des distances interatomiques **Ge-S** implique des liaisons chimiques plus faibles dans les tétraèdres **GeS$_{4/2}$** et par conséquent des fréquences d'élongation **Ge-S** plus faibles. Les tendances de la composition qui sont liées avec le mode ***A$_1$*** de respiration en phase dans les tétraèdres **CS-GeS$_{4/2}$** et les distances interatomiques ***Ge-S$_p$*** impliquant un soufre pontant ***S$_p$*** dans les verres **Tl$_2$S-GeS$_2$** sont montrées sur la **figure IV.56**. Nous notons que ce comportement cohérent avec le décalage vers le rouge du mode ***A$_1$*** de respiration avec l'augmentation de **x**, décrit précédemment dans **le paragraphe IV.4.4.** Une tendance similaire est observée pour les distances interatomiques ***Ge-S$_t$*** illustrées sur **la figure IV.57** pour les références cristallines de **Tl$_2$S-GeS$_2$ [40], [41], [42]** et **Na$_2$S-GeS$_2$ [48], [61], [89]**. Dans ce

cas, nous avons simplement tracé les fréquences symétriques d'élongation pour les paires atomiques ***Ge-S$_t$***, mesurées expérimentalement pour **Tl$_2$S-GeS$_2$** cristallin (**le paragraphe IV.4.1**) ou tirées de référence **[49]** pour **Na$_2$S-GeS$_2$**, en fonction de la séparation ***Ge-S$_t$***. Nous notons un bon accord entre deux familles (**c-Tl$_2$S-GeS$_2$** et **c-Na$_2$S-GeS$_2$**) qui indique des constantes de force similaires malgré une différence significative dans la nature des cations de liaison voisin (**Tl$^+$** contre **Na$^+$**). Il faut aussi remarquer que l'extrapolation aux séparations typiques ***Ge-S$_p$***, **≈2.25 Å**, donne des fréquences ***A$_1$*** de respiration en phase d'environ **340 cm^{-1}** observées expérimentalement.

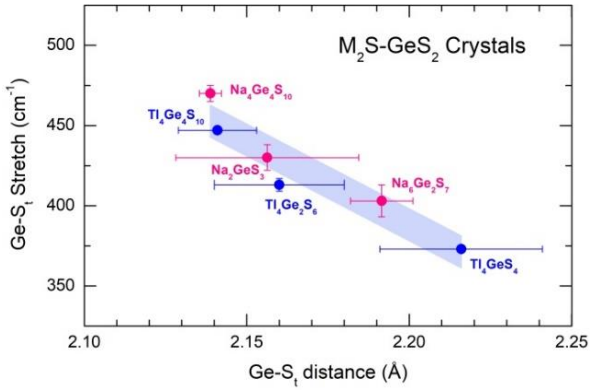


Figure IV.57. Relation entre les fréquences d'élongation symétriques **Ge-S$_t$** et les distances interatomiques **Ge-S$_t$** dans les références cristallines de **Tl$_2$S-GeS$_2$ [40], [41], [42]** et **Na$_2$S-GeS$_2$ [48], [61], [89]**. Les données Raman expérimentales pour **c-Tl$_2$S-GeS$_2$** ont été tirées du **paragraphe IV.4.1**, les résultats pour **Na$_2$S-GeS$_2$** correspondants de la référence **[49]**.

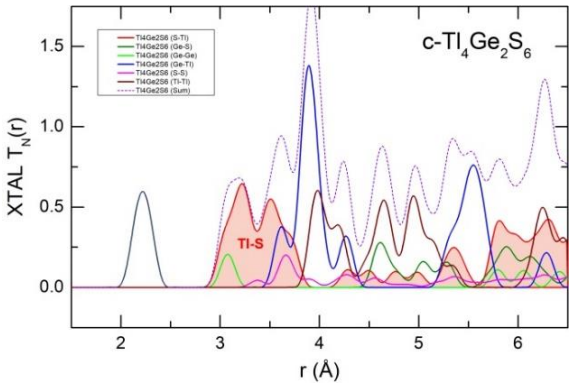


Figure IV. 58. Distribution de **Tl-S** (surlignée en rouge) et d'autres corrélations (**Ge-S, Ge-Ge, Ge-Tl, S-S et Tl-Tl**) dans **Tl$_4$Ge$_2$S$_6$** triclinique (x=1/2), groupe d'espace ***P*$\bar{1}$ [41]**. Les distributions ont été calculées et élargies en utilisant le code **XTAL [90]** et les données cristallographiques pour **Tl$_4$Ge$_2$S$_6$**, ***Q$_{max}$***=30Å^{-1}.

Les résultats d'ajustement montrent également une diminution rapide de la population des tétraèdres **ES-GeS$_{4/2}$**, caractérisée par les contacts courts **2.9 Å** de **Ge-Ge**, en accord avec les données Raman. En revanche, la caractéristique à **3.1 Å**, correspondant aux corrélations de premier voisin **Tl-S** et croissant de façon continue avec **x**, reste intacte en termes de coordination locale, $\boldsymbol{N_{Tl-S} \approx 3}$ (**tableau IV.4**). Il faut cependant noter que des voisins **Tl-S** plus éloignés peuvent être cachés parmi les contacts du second voisin (**Ge-Ge**, **S-S** et **Ge-S**), donnant un large pic à **3.5 Å**. Cette situation est typique pour les thiogermanates cristallins de thallium, où les voisins les plus proches de **Tl-S** sont étalés sur une large gamme de **r**, c'est-à-dire, **3.0Å≤r≤3.7Å**, dans **Tl$_4$Ge$_2$S$_6$** triclinique (x = **1/2**), de groupe d'espace ***P*$\bar{1}$ [41]** (**figure IV.58**). Une modélisation **RMC/DFT** est en cours pour accéder aux détails structuraux de l'ordre court et intermédiaire dans le verre **x=0.5** riche en thallium.

IV.4.11 Les études de diffraction et la modélisation DFT du verre $(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$

IV.4.11.1 La diffusion de neutrons et la diffraction des rayons X à haute énergie

Les facteurs de structure **Faber-Ziman** obtenus par la diffusion des neutrons $S_N(Q)$ et par la diffraction dse rayons X $S_X(Q)$ pour les verres GeS_2 **[53]** et $(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$ sont montrés sur **la figure IV.59**.

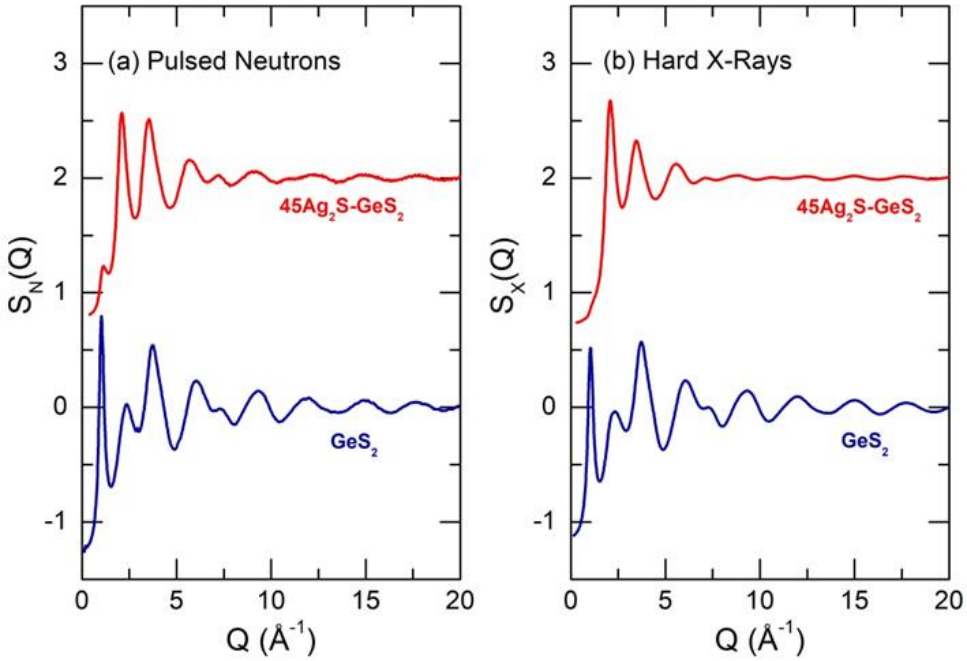


Figure IV.59. Les facteurs de structure **Faber-Ziman** obtenus par **(a)** la diffusion de neutrons $S_N(Q)$ et **(b)** par la diffraction de rayons X $S_X(Q)$ pour les verres GeS_2 **[53]** et $(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$ sont tracés sur une gamme de Q limitée.

Nous notons une transformation significative des deux $S_N(Q)$ et de $S_X(Q)$ pour le verre contenant **Ag**. Le premier pic de diffraction intense (**FSDP - First Sharp Diffraction Peak**) à Q_0 = **1.03±0.01 Å^{-1}** pour **g-GeS_2** est fortement réduit et déplacé vers les valeurs de Q plus hautes. En revanche, le pic principal (**PP**) du facteur structurel à Q_1 augmente sensiblement, se déplace vers des vecteurs de diffusion inférieurs (Q_1 = **2.1 Å^{-1}** contre **2.3 Å^{-1}** pour GeS_2 vitreux) et devient la caractéristique la plus intense dans l'espace Q**.**

Pour extraire les paramètres de **FSDP**, une **fonction Voigt** a été utilisée pour approximer sa ligne de base ce qui a permis d'isoler et d'ajuster le **FSDP [53].**

Les **FSDP** isolés pour les deux verres et deux radiations incidentes (neutrons et rayons X) sont présentés sur **la figure IV.60**; les paramètres dérivés de **FSDP** (la position Q_0, l'amplitude A_0 et la largeur de ligne W_0) sont collectés dans **le tableau IV.5**.

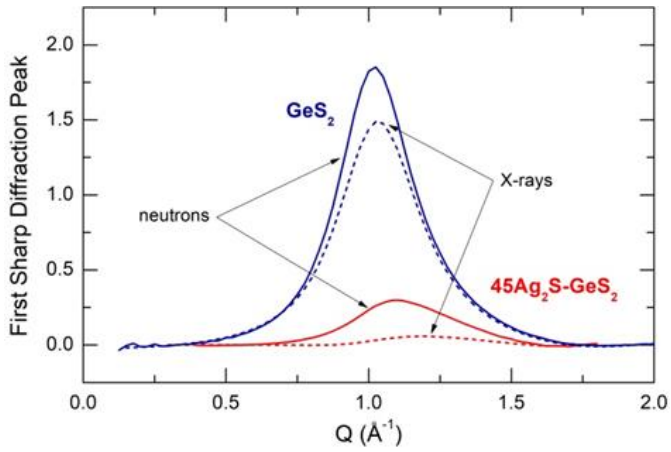


Figure IV.60. FSDP pour GeS_2 vitreux **[53]** et $(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$. Les lignes solides correspondent aux données de neutrons, les lignes pointillées - aux résultats de **HE-XRD**.

Tableau IV.5. Les paramètres du FSDP (la position Q_0, l'amplitude A_0 et la largeur W_0) pour les verres GeS_2 and $(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$. Les données **g-$GeS_2$** sont tirées de la référence **[53].**

Ag_2S	La diffraction de neutron			La diffraction des rayons X à haute énergie		
	Q_0 (Å^{-1})	W_0 (Å^{-1})	A_0	Q_0 (Å^{-1})	W_0 (Å^{-1})	A_0
0.0	1.03(1)	0.32(2)	1.86(7)	1.04(1)	0.33(2)	1.55(7)
0.45	1.12(2)	0.35(2)	0.29(3)	1.21(2)	0.30(2)	0.06(3)

Les incertitudes sur le (les) dernier(s) chiffre(s) du paramètre sont indiquées entre parenthèses.

Il faut noter une forme asymétrique du **FSDP** pour le verre $(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$ et une différence significative dans l'amplitude entre les données de neutron et de rayon X. En partie, cette différence peut être liée à un faible facteur de pondération des corrélations **Ge-Ge** dans l'ensemble de données de rayon X, $W^X_{GeGe}(Q)$ = **0.045±0.001** comparé à W^N_{GeGe}= **0.10**, en supposant que le **FSDP** reflète l'ordre intermédiaire dans le réseau vitreux, notamment, provenant des corrélations **Ge-Ge** dans les anneaux Ge_nS_n, où **n ≥ 2 [84]**. Une forte diminution du **FSDP** dans $(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$ par rapport à **g-GeS_2** indique un changement dramatique dans l'ordre intermédiaire et la fragmentation du sous-réseau **Ge-S** continu. Des processus similaires ont été observés dans les binaires Tl_2S-GeS_2 mais avec certaines différences, c'est-à-dire un comportement différent de $Q_{0a}(x)$ et $Q_0(x)$.

Les fonctions de corrélation totales $T_N(r)$ (neutron) ou $T_X(r)$ (rayon X) ont été dérivées par la transformée de **Fourier** habituelle en utilisant la fonction de modification de **Lorch [36]** et Q_{max}=**40 Å^{-1}** pour les neutrons pulsés et Q_{max}=**30 Å^{-1}** pour les rayons X durs. Les résultats sont montrés sur **la figure IV.61**.

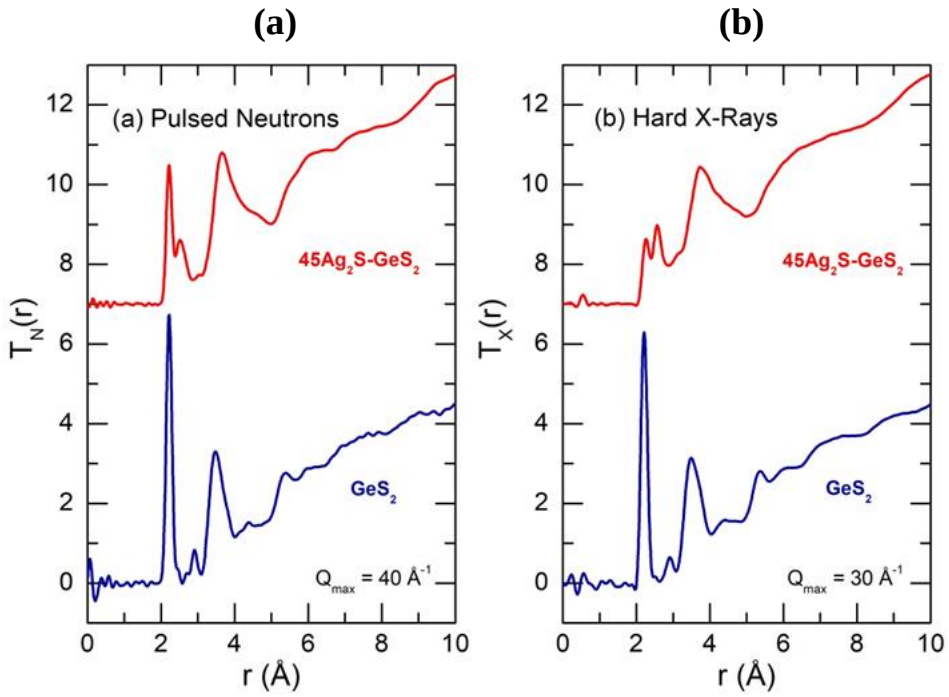


Figure IV.61. Les fonctions de corrélation totales **(a)** $T_N(r)$ (neutron) et **(b)** $T_X(r)$ (rayons X) pour GeS_2 vitreux et $(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$. Les données pour **g-$GeS_2$** sont tirées de la référence **[53].**

Comme il a été discuté précédemment (**paragraphe IV.4.10.2**) le premier pic à **2.22 Å** du verre **GeS_2** correspond aux premiers voisins **Ge-S**. Le pic à **2.90 Å** est lié aux corrélations **Ge-Ge** courtes dans **ES-$GeS_{4/2}$** et une caractéristique large à **≈3.5 Å** reflète des contacts **Ge-Ge** du deuxième voisin dans **CS-$GeS_{4/2}$**, les corrélations **S-S** et **Ge-S**. Un pic étroit plus éloigné à **≈5.4 Å** et une caractéristique bimodale large à **≈7.2 Å** sont associés à la structure d'anneau dans le verre **GeS_2 [84]**. Il faut aussi remarquer un petit pic à **2.45 Å**, à peine visible à l'échelle de **la figure IV.61**, qui correspond aux premiers voisins du **Ge-Ge** et reflète un faible désordre chimique dans le verre stœchiométrique **GeS_2 [53]**. Cette caractéristique est également observée dans le spectre Raman, révélée par l'élongation de **Ge-Ge** à **259 cm^{-1}** (**figure IV.10**).

Le verre riche en argent est caractérisé par une forte diminution du pic à **2.22 Å** et l'apparition de nouvelles caractéristiques à **2.54 Å** et **≈3Å**. Le pic à **2.54 Å** correspond aux plus proches voisins **Ag-S**, tandis que la caractéristique à **3 Å** est généralement associée aux contacts du deuxième voisin **Ag-Ag [91], [92], [93], [38]** et liée à une conductivité ionique **Ag^+** élevée dans les verres de chalcogénure d'argent **[93], [94], [95]**. Il est nécessaire également de noter des changements significatifs dans l'ordre intermédiaire, en particulier, une disparition presque complète de la structure d'anneau précédente, caractéristique de **g-GeS_2**, reflétée par des corrélations lointaines entre **4** et **8 Å**.

Les facteurs de structure et les fonctions d'espace réel du verre **$(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$** sont similaires à ceux rapportés précédemment pour les alliages vitreux **Ag_2S-GeS_2 [38], [96], [97].**

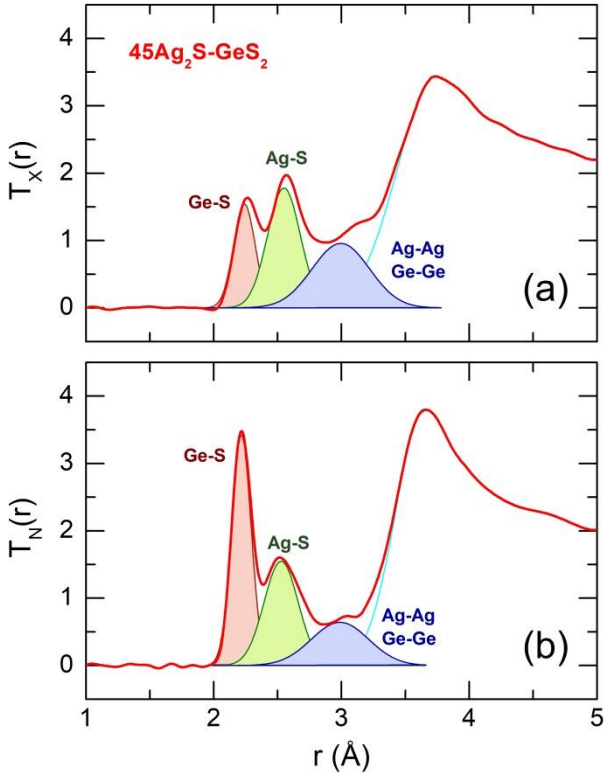


Figure IV.62. Ajustement des fonctions de corrélation totales **(a)** $T_X(r)$ (rayon X) et **(b)** $T_N(r)$ (neutron) pour le verre $(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$. Les corrélations **Ge-S**, **Ag-S** et **Ag-Ag/Ge-Ge** mixte sont surlignées en rouge, vert et bleu, respectivement.

La procédure d'ajustement était similaire à celle utilisée pour les verres Tl_2S-GeS_2; cependant, nous n'avons pas essayé d'obtenir les distances interatomiques Ge-S_t et Ge-S_p à cause des corrélations voisines **Ag-S** et de l'absence de séparations bien définies Ge-S_t et Ge-S_p dans Ag_2GeS_3 orthorhombique **[65].** Dans ce dernier composé cristallin, les distances Ge-S_t, **2.264±0.003Å**, semblent être intermédiaires entre les séparations Ge-S_p courtes, **2.149±0.003Å**, et longues, **2.357±0.003Å**.

Les procédures d'ajustement typiques sont montrées sur **la figure IV.62**, les résultats d'ajustement pour les paires atomiques **Ge-S**, **Ag-S** et **Ag-Ag** du verre $(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$ sont donnés dans **le tableau IV.6**.

Tableau IV.6. Distances interatomiques r_{ij} et nombres de coordination N_{ij} pour les paires atomiques **Ge-S**, **Ag-S** et **Ag-Ag*** du verre $(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$.

Ge-S		**Ag-S**		**Ag-Ag***	
r_{ij} (Å)	N_{ij}	r_{ij} (Å)	N_{ij}	r_{ij} (Å)	N_{ij}
La diffraction de neutron					
2.22(1)	3.80(15)	2.53(1)	2.93(20)	2.99(3)	2.32(30)
La diffraction des rayons X à haute énergie					
2.24(1)	3.89(20)	2.55(1)	2.95(20)	2.99(3)	1.55(30)

*Le pic **3Å** contenant des corrélations **Ag-Ag** peut éventuellement inclure des contacts courts **Ge-Ge** dans **ES-$GeS_{4/2}$**.
Les incertitudes sur le (les) dernier(s) chiffre(s) du paramètre sont indiquées entre parenthèses

Les nombres de coordination dérivés indiquent que le germanium reste tétraédrique dans le verre **$(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$** et l'argent a essentiellement une coordination triple. Néanmoins, les analyses des diffusions de neutrons et des diffractions de rayons X donnent des résultats contrastés pour les corrélations **Ag-Ag** à **3Å**. Nous ne pouvons pas exclure que la caractéristique **3Å** implique **Ge-Ge** ou d'autres corrélations avec une longueur similaire de liaison. Dans tous les cas, le nombre de coordination **Ag-Ag** est inférieur à $\mathbf{N_{(Ag-Ag)} \leq 1.5}$. Les résultats obtenus pour les paires atomiques **Ge-S** et **Ag-S** sont en accord raisonnable avec ceux rapportés précédemment **[38], [96], [97]**. Les détails structurels supplémentaires peuvent être obtenus en utilisant la modélisation **RMC/DFT**.

IV.4.11.2 Modélisation préliminaire RMC/DFT [98]

Neuf boîtes de simulation avec **1020 atomes** chacune ont été préparées à l'aide de l'algorithme **Reverse Monte-Carlo** (**RMC**) **[99], [100], [101]**. Pour créer une structure atomique appropriée en comparaison avec les données expérimentales, le code **RMC_POT++ [102], [103]** a été utilisé. Une procédure d'optimisation supplémentaire a été effectuée par la méthode **DFT** en utilisant le logiciel **CP2K 5.0 [104]** dans un environnement parallèle. Des calculs ont été réalisés en utilisant **PBESol** fonctionnel de corrélation d'échange **GGA [105], [106]**, en adoptant, pour chaque atome impliqué, la base de valence **Triple-Zêta** polarisée cohérente à la corrélation moléculaire optimisée **TZVP [107], [108]** avec un pseudo-potentiel de type **GTH [107], [109]**. Une comparaison effectuée en utilisant un ensemble de base plus petit montre que les erreurs induites par le choix d'une base finie sont négligeables. Les résultats moyens ont été utilisés pour obtenir des informations structurelles et analyser la structure de bande électronique du matériau.

La figure IV.63 montre une photo instantanée de la boîte de simulation **DFT à 28.27 Å** contenant **1020** atomes (**Ag, Ge, S**) correspondant au verre **$(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$**. La taille de la boîte correspond à la densité numérique expérimentale, calculée à partir de la stœchiométrie et de la densité du verre. Les configurations **Ge-S** typiques générées par **DFT** sont représentées sur **la figure IV.64**. Les facteurs de structure partielle $\boldsymbol{S_{ij}(Q)}$ et les fonctions de distribution de paires $\boldsymbol{g_{ij}(r)}$ sont résumés sur **la figure IV.65**.

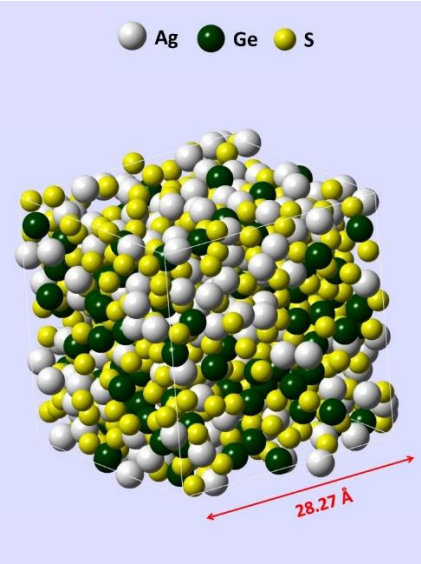


Figure IV.63. Instantané de la boîte de simulation **DFT** à **28.27 Å** contenant **1020** atomes (**Ag, Ge, S**) correspondant au verre **$(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$**.

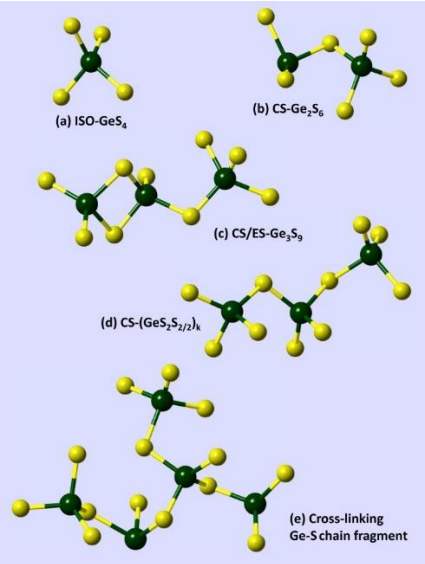


Figure IV.64. Motifs **Ge-S** typiques générés par **DFT**: **(a) ISO-GeS_4** isolé, **(b**) dimère **ES-Ge_2S_6**, **(c)** trimère **CS/ES-Ge_3S_9**, **(d),(e)** fragments de chaîne **Ge-S**.

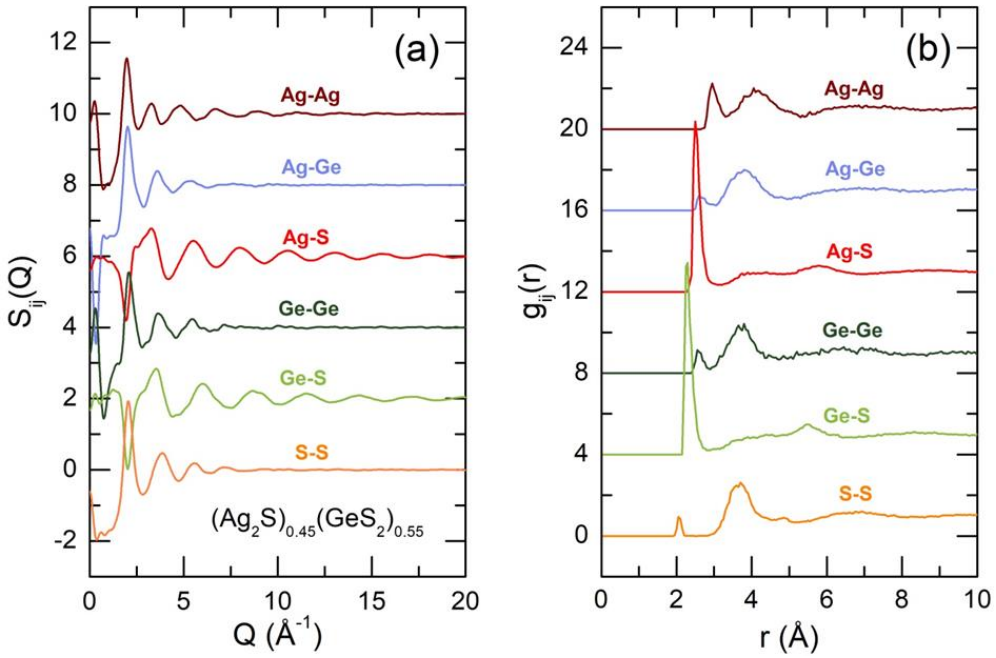


Figure IV.65. (a) Facteurs moyens de structure partiels ***$S_{ij}(Q)$*** et **(b)** des fonctions de distribution de paires ***$g_{ij}(r)$*** calculés en utilisant **9** boîtes de simulation indépendantes contenant chacun **1020** atomes.

Les fonctions de distribution de paires partielles dérivées ***$g_{ij}(r)$*** pour le verre **$(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$** ont été trouvées similaires à celles rapportées précédemment dans la modélisation **RMS/DFT-MD** du verre **$Ag_{0.20}Ge_{0.336}S_{0.464}\approx(Ag_2S)_{0.23}(GeS)_{0.71}(GeS_2)_{0.06}$** riche en **Ge [110]**. La différence entre la matrice **GeS_2** et l'alliage vitreux **GeS** presque pur qui a servi de base à l'alliage avec **Ag** a conduit à plusieurs caractéristiques structurelles qui seront discutées ci-dessous.

L'analyse de connectivité de neuf boîtes de simulation **DFT** révèle que **65-70%** des espèces **Ge** et **S** forment un seul fragment connecté : principalement des chaînes **CS-$(GeS_2S_{2/2})_k$** (**figure IV.64(d)**) des chaînes de réticulation (**figure IV.64(e)**) et des patchs de

type du réseau. Le germanium et le soufre restants forment des unités oligomères : le tétraèdre **ISO-GeS_4** isolé (**figure IV.64(a)**), les dimères, les trimères connectés par un sommet commun et/ou par partage d'arêtes et petits oligomères **Ge-S** (**figure IV.64 (b-c)**). En outre, environ **20%** du soufre n'ont pas **Ge** plus proches voisins et ne sont connectés qu'à l'argent. Cette situation est similaire à celle de **α''-Ag_8GeS_6 [68]** orthorhombique, où ⅓ du soufre n'est pas lié au germanium (**figure IV.17(a)**).

L'ordre local dans le verre **$(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$** selon la modélisation **RMC/DFT** semble être diversifié par rapport à l'ajustement direct (**figure IV.62** et **tableau IV.6**). Les nombres de coordination partielle calculés et les distances interatomiques sont résumés dans **le tableau IV.7**.

Tableau IV.7. Nombres de coordination partielle N_{ij} et distances interatomiques r_{ij} pour les plus proches voisins dans le verre **$(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$** dérivé de la modélisation **RMC/DFT**.

	S-S	**Ge-S**	**Ag-S**	**Ge-Ge**	**Ge-Ag**	**Ag-Ag**
r_{ij} **(Å)**	2.07	2.27	2.52	2.55	2.67	2.98
N_{ij}	0.16	3.51	3.71	0.21	0.23	1.11

Les distances limites en **Å** pour le calcul de N_{ij}; **S-S**: 2.30, **Ge-S**: 2.80, **Ag-S**: 2.95; **Ge-Ge**: 2.90, **Ge-Ag**: 2.90, **Ag-Ag**: 3.30.

Tout d'abord, il faut noter un faible désordre chimique (**5%** to **10%**) dans le verre **$(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$**, reflété par les liaisons homopolaires **S-S** et **Ge-Ge**. Les distances interatomiques, **2.07 Å** pour **S-S** et **2.55 Å** pour **Ge-Ge**, correspondent aux corrélations des premiers voisins (voir par exemple **[53], [52]**). Nous ne pouvons pas voir ces contributions dans les données de diffraction car elles se chevauchent avec les contacts **Ge-S** et **Ag-S**. Une identification possible peut être liée à leurs signatures **Raman**. L'élongation caractéristique de **Ge-Ge** à **≈259 cm^{-1}** est une indication claire des liaisons homopolaires de **Ge-Ge** dans **g-GeS_2** (**figures IV.10** et **IV.34**). Cependant, dans les verres **$(Ag_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$** riches en argent, **x≥0.40** (**figure IV.34**), cette caractéristique se chevauche avec un mode large à **250 cm^{-1}** similairement à celui trouvé dans **α''-Ag_8GeS_6** orthorhombique (**figures IV.36** et **IV.66**). Au contraire, le mode d'élongation **S-S** à **≈490 cm^{-1}**, typique pour les dimères **S_2 [52], [111]**, apparaît dans les verres **$(Ag_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$** comme un épaulement faible (**figure IV.67**), cependant, son amplitude fluctue entre les différents échantillons et les différentes compositions de verre.

Le nombre de coordination **Ge-S** moyen est $N_{(Ge-S)}$**=3.51** (**Tableau IV.7**), cependant, la coordination totale du germanium semble être tétraédrique:

$$N_{Ge-X} = N_{Ge-S} + N_{Ge-Ge} + N_{Ge-Ag} = 3.51 + 0.21 + 0.23 = 3.95.$$

L'apparition des contacts courts **Ge-Ag** (**2.67Å**) est probablement liée au désordre chimique dans **$(Ag_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$**, puisque $N_{Ge-Ge} \approx N_{Ge-Ag}$ (**tableau IV.7**). Il est important de mentionner que dans le verre **$(Ag_2S)_{0.23}(GeS)_{0.71}(GeS_2)_{0.06}$ [110]** riche en **Ge** les nombres de coordination partielle N_{Ge-Ge} et N_{Ge-Ag} sont également similaires, **0.60** et **0.55**, respectivement. Les corrélations **Ge-Ag** ni courtes (**≈2.6 Å**) ni longues (**≈3.9 Å**) ne peuvent être observées dans une seule expérience de diffraction. La diffusion de neutrons avec substitution isotopique ou la diffraction anormale de rayons X permet d'isoler ces corrélations **[38], [97].**

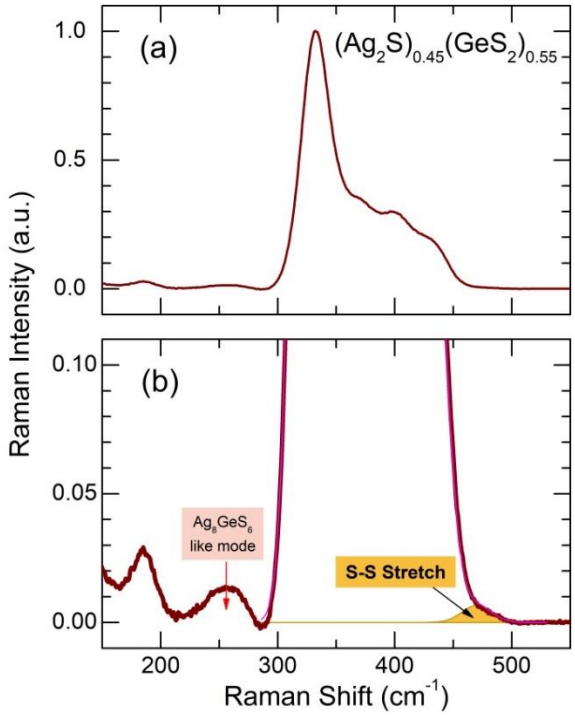


Figure IV.66. Spectre Raman expérimental du verre **$(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$**: **(a)** le spectre entier, **(b)** un détail montrant le mode d'élongation **S-S** (en jaune) et la caractéristique spectrale analogue à **Ag_8GeS_8**.

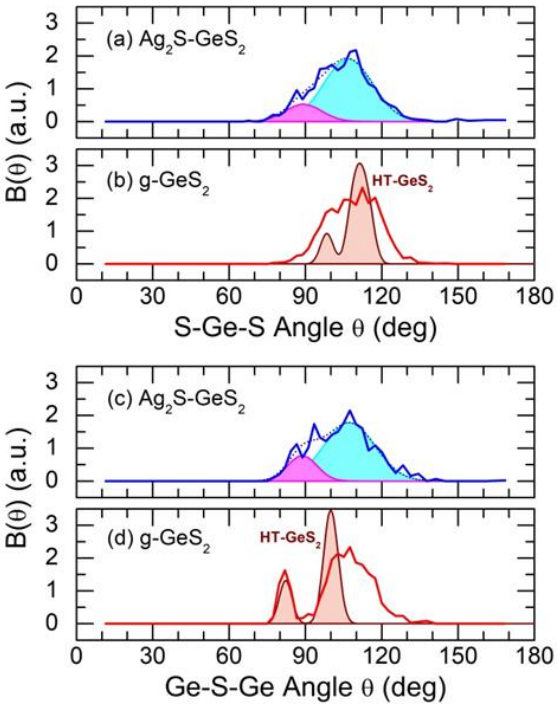


Figure IV.67. Distributions des angles de liaison dans **(a,c)** le verre **$(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$** et **(b,d)** **$GeS_2$** cristallin et vitreux **[84], [43]**. Les dépendances angulaires **S-Ge-S** sont montrées dans les panneaux **(a,b)**, **Ge-S-Ge** - dans les panneaux **(c,d).**

Les tétraèdres de germanium dans **$(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$** sont déformés comme cela est montré par les dépendances angulaires de **S-Ge-S** (**figure IV.67(a)**). Une caractéristique bimodale large avec la contribution principale à **107°** et une épaule à **89°** est plutôt similaire à celle dans **g-GeS_2 [84]** (**figure IV.67(b)**). La distorsion tétraédrique provient de **β-GeS_2** de haute température **[43],** révélant également deux contributions dans la distribution de l'angle de liaison **S-Ge-S** à **98°** et **111°**(**figure IV.67(b)**). La connectivité tétraédrique est reflétée par la distribution angulaire de **Ge-S-Ge**. **β-GeS_2** monoclinique et **GeS_2** vitreux dévoilent deux caractéristiques angulaires bien séparées à **82°** et **100°-108°(figure IV.67(d)**). La première contribution est liée à **ES-$GeS_{4/2}$**, la seconde reproduit la connectivité **CS**. Les deux composantes angulaires résolues fusionnent dans **$(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$** vitreux, d'abord à cause des séparations plus longues **Ge-Ge** dans les unités **ES** (**3.1-3.2Å** contre **2.9Å**) menant à l'ouverture de l'angle de liaison **Ge-S-Ge**. Deuxièmement, une transformation profonde et une

fragmentation du squelette **Ge-S** modifient la connectivité tétraédrique dans un sous-réseau rigide et continu.

Le nombre moyen de coordination **Ag-S** trouvé par **DFT** semble être plus élevé, N_{Ag-S}**=3.71**, que l'environnement local **Ag-S** trigonal trouvé par l'ajustement direct (**tableau IV.6**). Une explication possible réside dans les fonctions gaussiennes symétriques utilisées pour l'ajustement direct, alors que $g_{AgS}(r)$ partiel simulé est clairement asymétrique avec une longue queue à **r** élevé. La partie symétrique centrale de $g_{AgS}(r)$ donne N_{Ag-S}**=3.05**, tandis que la queue à **r** élevé ajoute plus proches voisins supplémentaires. Dans les données de diffraction de neutron avec la substitution isotopique **[38]**, la coordination **Ag-S** était trouvée comme étant trigonale. La diffusion anormale de rayon X donne une valeur légèrement plus élevée, N_{Ag-S}**=3.3±0.4 [97]**, mais avec une grande incertitude. Enfin, la modélisation **RMC/DFT-MD** pour le verre riche en **Ag** fournit N_{Ag-S}**=3.55** mais les auteurs **[110]** ont également utilisé l'approximation **PBEsol** pour **DFT-MD**.

Les statistiques d'anneau dans le verre $(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$ et **g-GeS_2**, calculées en utilisant le code **R.I.N.G.S. [82]**, sont résumées sur **la figure IV.68** en fonction de la taille d'anneau **2n**, où n est l'ordre d'anneau hétéropolaire Ge_nS_n.

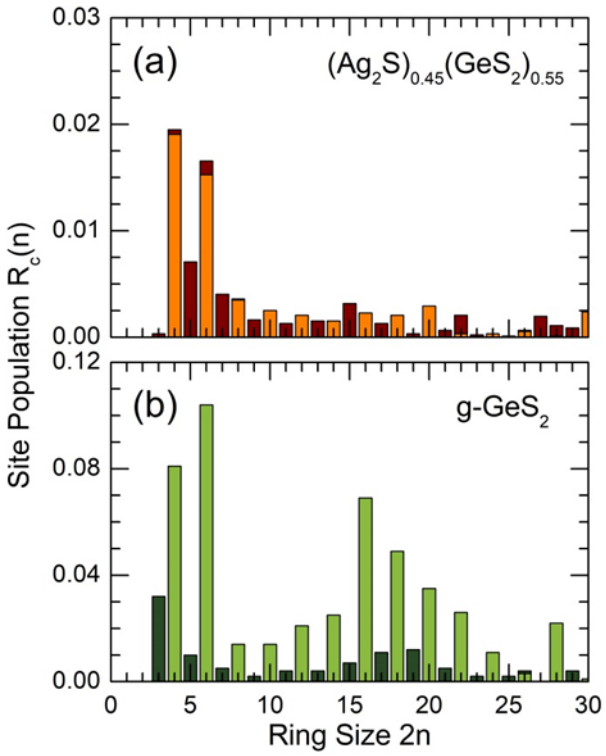


Figure IV.68. Statistiques de l'anneau dans **(a)** $(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$ vitreux et **(b) g-GeS_2**. Les populations des anneaux hétéropolaires Ge_nS_n: **(a)** orange, **(b)** vert clair; et les anneaux avec des liaisons homopolaires: **(a)** brun et **(b)** vert foncé sont montrés pour la comparaison. L'échelle de la population d'anneau $R_c(n)$ pour **g-GeS_2** est par un facteur de 4 plus grand. Les données **GeS_2** sont issues de la référence **[84].**

Les anneaux impairs correspondent donc à des anneaux à liaisons homopolaires (**Ge-Ge** ou **S-S**). La statistique d'anneau dans **GeS_2** vitreux rappelle celle de **β-GeS_2** de haute température

[43], dont les couches **2D** sont formées par des anneaux **n=2**, **n=3** et **n=8**. Dans **g-GeS_2**, les entités les plus peuplées sont aussi les anneaux à **4**, **6** et **16** membres de taille **2n**. En outre, les anneaux en réseau vitreux montrent une large distribution avec le centre à **2n = 16** et révèlent une certaine fraction des anneaux à liaisons homopolaires. La transformation de réseau dramatique dans le verre $(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$ change de manière significative les statistiques de l'anneau. **(i)** Le nombre total d'anneaux est diminué en facteur de **≈6**. **(ii)** Même si les unités les plus peuplées sont toujours les anneaux à **4** et **6** membres, le reste du paysage semble être plat; seulement des restes insignifiants de grands anneaux compatibles avec l'image en forme de patch du réseau fragmenté formé par des chaînes et des oligomères.

En regardant des instantanés de boîtes de simulation, il n'est guère possible de ne pas avoir l'impression d'une certaine hétérogénéité. **La figure IV.69** montre trois faces de la même boîte où les distributions des atomes constitutifs (**Ag, Ge** et **S**) ne semblent pas complètement aléatoires. Nous avons également mentionné ci-dessus qu'environ **20%** de **S** n'a pas de liaison directe avec **Ge** dans un désaccord remarquable avec la stœchiométrie du verre et le bon sens. Cette fraction de soufre, isolée de **Ge**, $S_{(iso)}$, est connectée uniquement à l'argent, et le rapport moyen de l'argent connecté à $S_{(iso)}$ semble être $[Ag]_{S(iso)}/[S(iso)] \approx 2$. Par conséquent, une grande partie des cations d'argent (**70-75%**) a au moins un plus proche voisin $S_{(iso)}$. **La figure IV.70** visualise les entités **Ag-**$S_{(iso)}$ connectées.

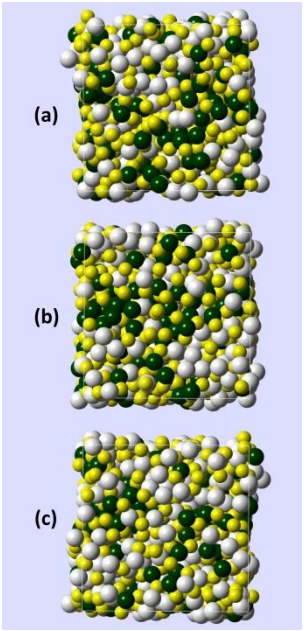


Figure IV.69. Instantanés typiques du visage d'une boîte de simulation **DFT** montrant une certaine hétérogénéité dans les distributions atomiques pour le verre $(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$

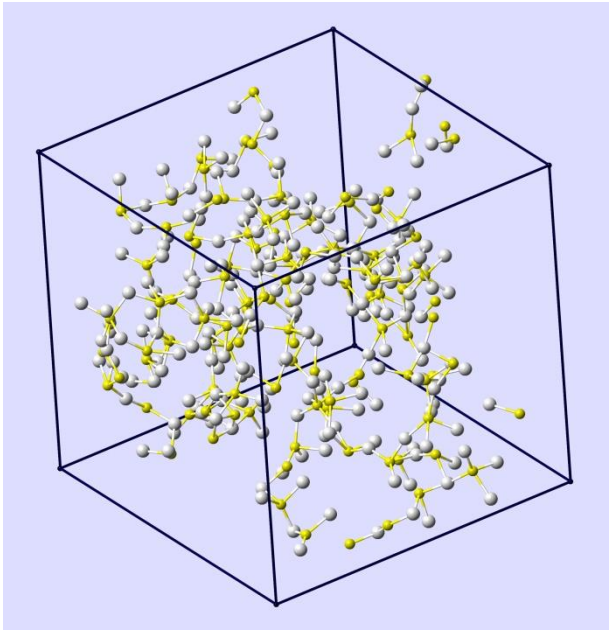


Figure IV.70. Voies connectées formées par des cations d'argent et des espèces de soufre, $S_{(iso)}$, sans liaison directe au germanium. Voir le texte pour plus de détails.

Tout d'abord, il faut noter l'absence de distribution aléatoire pour les espèces **Ag** et $S_{(iso)}$**.** Ils forment des voies connectées traversant toute la boîte de simulation. La taille moyenne d'une seule voie, estimée comme l'aire transversale moyenne, semble être **12-20 Å²**,

ce qui correspond au diamètre moyen entre **4** et **5 Å**. Les voies **Ag-S$_{(iso)}$** connectées ressemblent à des voies de conduction préférentielles assurant une forte conductivité ionique dans les verres en chalcogénure d'argent.

IV.4.12 Relations entre la structure et les propriétés dans les verres de thiogermanate avec Tl et/ou Ag

Les motifs structurels dans les verres thiogermanates de thallium **(Tl$_2$S)$_x$(GeS$_2$)$_{1-x}$**, où **0≤x≤0.5**, rappellent ceux dans les cristaux de **Tl$_4$Ge$_4$S$_{10}$** monoclinique pauvre en thallium (**x = ⅓**) et **Tl$_4$Ge$_2$S$_6$** triclinique équimolaire (**x = ½**). La spectroscopie Raman des verres à **x<0.3** révèle une signature claire des unités analogues à l'adamantane **Ge$_4$S$_{10}$**, liées à **Tl$_4$Ge$_4$S$_{10}$**, tandis que les verres riches en **Tl** présentent les dimères **ES-Ge$_2$S$_6$**, comme dans **Tl$_4$Ge$_2$S$_6$**. Cependant, les verres à **x> 0.3** sont également constitués de dimères **CS-Ge$_2$S$_7$** et de petites unités oligomères **Ge-S**, absentes dans les cristaux **Tl$_2$S-GeS$_2$** mais présents dans des analogues alcalins légers, comme **Na$_6$Ge$_2$S$_7$** monoclinique. L'incompatibilité spatiale entre les clusters analogues à l'adamantane **Ge$_4$S$_{10}$** et le réseau continu lié à **GeS$_2$** constitué de tétraèdres **CS-** et **ES-GeS$_{4/2}$** entraîne une capacité de cristallisation élevée pour les verres pauvres en **Tl** à **x ≤ 0.15**.

L'alliage avec du sulfure de thallium change radicalement le réseau hôte. Le squelette **Ge-S** continu devient fragmenté et divisé en de grands clusters et de petits oligomères diminuant significativement les températures de transition vitreuse. Simultanément, la fragmentation entraîne une distribution non-aléatoire du thallium, reflétée par le pré-pic à **≈1.6 Å^{-1}** dans les facteurs de structure de neutrons et de rayons X. Les corrélations intermédiaires **Tl-Tl** dans les verres deviennent plus courtes que les distances **Tl-Tl** moyennes les plus proches dans **Tl$_4$Ge$_4$S$_{10}$** monoclinique et **Tl$_4$Ge$_2$S$_6$** triclinique à **x≥0.3** et changent ensuite de façon insignifiante avec une augmentation supplémentaire de la teneur en **Tl**. La limite **x ≈ 0.3** est également liée au croisement de conductivité. Les verres deviennent des conducteurs ioniques **Tl$^+$** avec un nombre de transport d'ions thallium $t_{Tl^+} \approx 1$ pour x au-delà de **0.3**.

Les clusters et les oligomères de **Ge-S** sont liés par le thallium via des atomes de soufre terminaux S_t. La liaison chimique dans les clusters/oligomères est réalisée via le soufre pontant S_p. Les distances ***Ge-S$_t$*** et ***Ge-S$_p$*** augmentent avec **x**, cependant, la différence $\Delta r = r_{Ge-S_b} - r_{Ge-S_t}$**=0.11±0.02 Å** reste invariante. Les distances **Ge-S** croissantes (= liaisons **Ge-S** plus faibles) diminuent les fréquences d'élongation **Ge-S** dans les spectres Raman des verres de thiogermanate de thallium, provoquant un décalage remarquable vers le rouge du mode A_1 de respiration le plus intense dans les tétraèdres **CS-GeS$_{4/2}$**, **-17 cm^{-1}**.

Les motifs structuraux dans les verres de thiogermanate d'argent, **(Ag$_2$S)$_x$(GeS$_2$)$_{1-x}$**, où **0.3≤x≤0.5**, sont également liés aux homologues cristallins **Ag$_2$S-GeS$_2$**. Une différence

significative entre ces deux familles réside dans l'absence de composés cristallins pauvres en argent dans le système Ag_2S-GeS_2. Ag_2GeS_3 orthorhombique métastable (**x = ½**) est le cristal le plus «dilué en **Ag**», alors que le seul composé à fusion congruente dans le système semble être l'argyrodite Ag_8GeS_6 (**x = ⅘**). L'absence de cristaux pauvres en **Ag** (= leur instabilité thermodynamique) explique la présence d'une large gamme de composition des verres présentant une séparation de phase composée de phases vitreuses pauvres en argent (**1-2 at.% d'Ag**) et riches en argent (**≥20 mol.% d'Ag**).

La spectroscopie Raman de verres Ag_2S-GeS_2 homogènes, **x≥0.4**, montre trois contributions structurales principales :

1. Des chaînes de thiogermanate $(CS\text{-}GeS_2S_{2/2})_k$, similaires à celles de Ag_2GeS_3 orthorhombique,
2. Des dimères $CS\text{-}Ge_2S_{7/2}$ comme dans $Ag_{10}Ge_3S_{11}$ monoclinique,
3. Des espèces de soufre isolées, existant dans $\alpha''\text{-}Ag_8GeS_6$ orthorhombique.

Ces trois types de fragments structuraux sont liés par des cations d'argent. Les études de diffraction et la modélisation **RMC/DFT** de $(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$ vitreux sont cohérentes avec ces observations et précisent que **65-70%** des espèces **Ge** et **S** forment un seul fragment connecté constitué de chaînes de **CS** et de réticulation, et des correctifs de type réseau. Le germanium et le soufre restants forment des unités oligomères : les tétraèdres $ISO\text{-}GeS_4$ isolés, les dimères **CS** et **ES**, les trimères et les oligomères de **Ge-S**. En outre, environ **20%** de soufre ne possèdent pas d'atome de **Ge** comme plus proches voisins et ne sont connectés qu'à l'argent.

Le réseau continu comme GeS_2 dans $(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$ vitreux n'existe plus mais on note une différence importante par rapport aux verres riches en **Tl**. Les thiogermanates de thallium vitreux sont constitués de grands clusters (**x≤0.3**) et de petits oligomères (**x>0.3**) liés par le thallium, et n'ont pas de motifs structuraux étendus (chaînes, etc.). Au contraire, dans les thiogermanates d'argent, une partie significative des espèces **Ge** et **S** sont connectées, formant de longues chaînes. Les différences structurelles observées expliquent des températures de transition vitreuse nettement plus élevées pour les verres **Ag-Ge-S** par rapport à leurs homologues de thallium.

Le soufre isolé $S_{(iso)}$ dans $(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$ vitreux **(≈20%)** est lié uniquement à l'argent, et le rapport moyen $[Ag]_{S(iso)}/[S(iso)] \approx 2$. Par conséquent, une grande partie des cations d'argent (**70-75%**) a au moins un plus proche voisin $S_{(iso)}$. La distribution des atomes **Ag** et $S_{(iso)}$ n'est pas aléatoire. Ils forment des voies connectées traversant toute la boîte de simulation. Les voies $Ag\text{-}S_{(iso)}$ d'un diamètre moyen compris entre **4** et **5Å** servent de voies de conduction préférentielles assurant une conductivité ionique Ag^+ élevée.

Les verres mixtes **Ag_2S-Tl_2S-GeS_2** et **Ag_2S-Tl_2S-GeS-GeS_2** présentent un changement de conductivité ionique non-monotone et un crossover de diffusivité mesuré à l'aide de traceurs **^{204}Tl** et **^{108m}Ag**, c'est-à-dire qu'ils montrent une effet de cations mixtes centré sur **r=Ag/(Tl+Ag)≈0.2**. Les mesures de spectroscopie Raman révèlent que la structure des verres mixtes n'est pas un simple mélange des membres terminaux (thiogermanates de thallium pur (**r=0**) et d'argent (**r=1**)). Les dimères **ES-Ge_2S_6** et les oligomères **CS-Ge_nS_{3n+1}** (**n=2** ou **3**) disparaissent plus rapidement que prévu par les relations de stœchiométrie. L'évolution systématique des propriétés vibrationnelles en fonction de la fraction d'argent **r** suggère également que les deux cations ne sont pas séparés spatialement dans le réseau vitreux mais plutôt situés à proximité les uns des autres. Cette hypothèse est cohérente avec les interactions mutuelles des cations **Ag^+** et **Tl^+** mesurées à l'aide de la diffusion de traceur et reflétées par le **rapport de Haven** au voisinage de **r≈0.2**.

IV.5 Les systèmes NaX-Ga_2S_3-GeS_2 (X=Cl^-, Br^-, I^-)

IV.5.1 Spectres Raman des verres NaX-Ga_2S_3-GeS_2

Avant de discuter des changements structurels dans la matrice vitreuse **$(Ga_2S_3)_{0.2}(GeS_2)_{0.8}$** liés à l'alliage avec les halogénures de sodium, il semble raisonnable de comprendre ce qui se passe dans le réseau vitreux **GeS_2** avec les additions de **Ga_2S_3**.

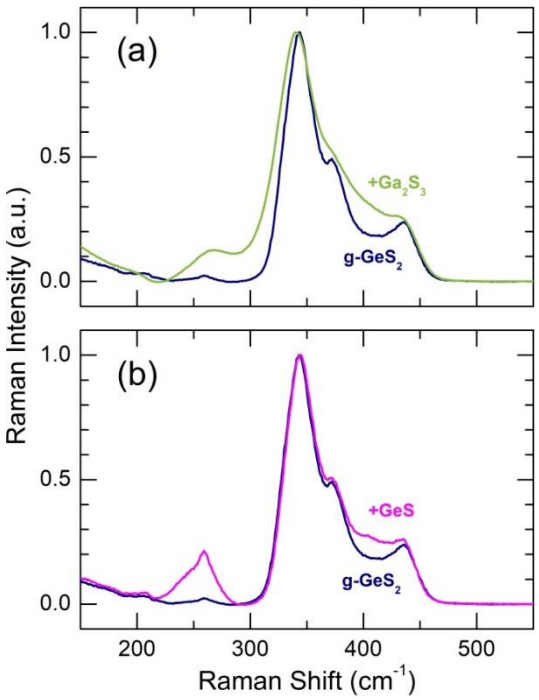


Figure IV.71. Spectres Raman expérimentaux de **(a) GeS_2** vitreux et **$(Ga_2S_3)_{0.2}(GeS_2)_{0.8}$**, et **(b) GeS_2** vitreux et **$(GeS)_{0.1}(GeS_2)_{0.9}$**.

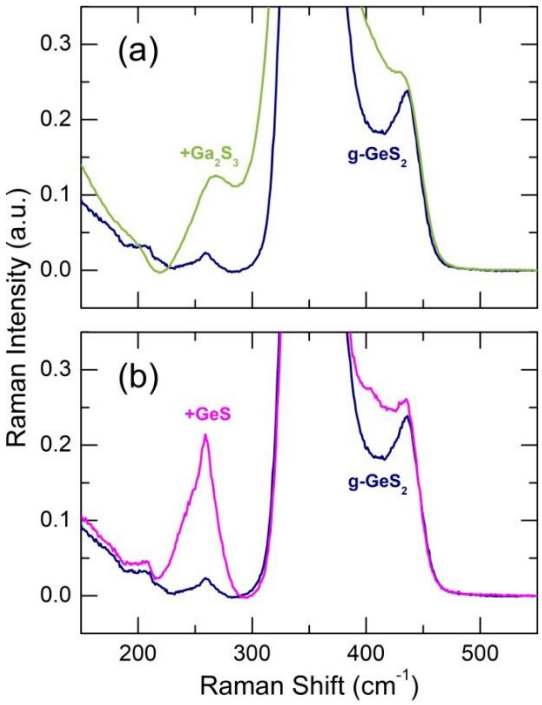


Figure IV.72. Spectres Raman expérimentaux de **(a) GeS_2** vitreux et **$(Ga_2S_3)_{0.2}(GeS_2)_{0.8}$** et **(b) GeS_2** vitreux et **$(GeS)_{0.1}(GeS_2)_{0.9}$** (détail).

La figure IV.71 présente les spectres Raman de **g-GeS_2** et de la matrice vitreuse **$(Ga_2S_3)_{0.2}(GeS_2)_{0.8}$**. Le gallium élargit le spectre entier et déplace légèrement vers les basses

fréquences la principale caractéristique spectroscopique du **GeS_2** vitreux, le mode ***A_1*** de respiration en phase des tétraèdres **$CS\text{-}GeS_{4/2}$** à **344 cm^{-1}**. En outre, une nouvelle caractéristique structurelle apparaît à **≈270 cm^{-1}**. La fréquence de ce dernier mode est caractéristique de l'élongation de **Ge-Ge** ou **Ga-Ga** dans les verres de chalcogénures et suggère l'apparition de liaisons homopolaires **Ge-Ge** ou **Ga-Ga**. **GeS_2** vitreux révèle un faible désordre chimique **[112], [113]** reflété par le mode d'élongation **Ge-Ge** à **259 cm^{-1}** (**figure IV.72(a)**). L'intensité de ce mode est fortement augmentée dans les verres riches en **Ge**, par exemple **$(GeS)_{0.1}(GeS_2)_{0.9}$**, représenté sur **les figure IV.71(b)** et **IV.72(b)**. Néanmoins, la position du pic et la forme de la raie impliquent que le pic à **270 cm^{-1}** est plutôt lié aux liaisons homopolaires **Ga-Ga**. La modélisation **DFT** des spectres Raman pour les alliages vitreux **Ga_2S_3-GeS_2 [114]** confirme cette suggestion et révèle également que l'élargissement asymétrique à basse fréquence du mode ***A_1*** de respiration à **344 cm^{-1}** est associé à l'apparition de triclusters **Ga-S** dans le verre hôte **GeS_2**.

L'origine des triclusters **Ga-S**, c'est-à-dire les unités structurelles contenant du soufre coordonné trois fois, est directement liée à la coordination du gallium tétraédrique et à la stoechiométrie **Ga_2S_3**. Deux atomes **Ga** tétraédriques forment **8** liaisons **Ga-S**, par conséquent, trois espèces de soufre doivent avoir la coordination **S-Ga** moyenne ***$N_{S\text{-}Ga}$*= 2⅔**, ou ⅓ du soufre est coordonné deux fois et ⅔ du soufre a un environnement trigone local. La structure cristalline de **α-Ga_2S_3** monoclinique, le groupe spatial ***C_c***, correspond entièrement à ce scénario **[115]. La figure IV.73** montre le motif réticulaire et structurel dans **α-Ga_2S_3**. Les distances interatomiques sont également différentes pour le soufre coordonné **S_{2F}** double et **S_{3F}** triple: **Ga-S_{2F} = 2.196±0.005 Å** et **Ga-S_{3F} = 2.315±0.008 Å**.

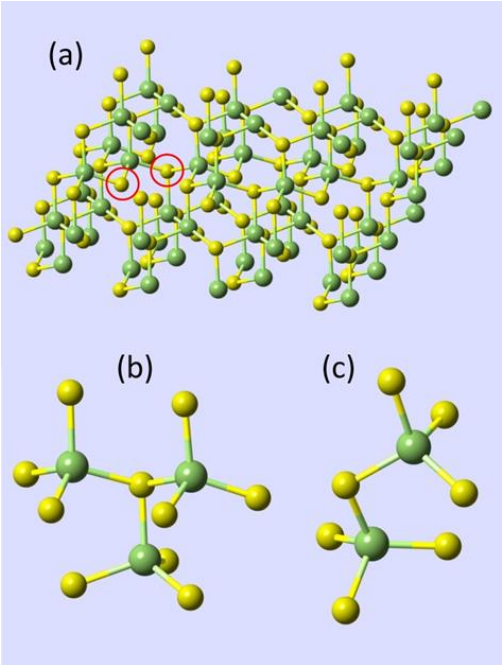


Figure IV.73. Les motifs treillis et structuraux dans **Ga_2S_3** monoclinique **[115]**: **(a)** atomes de soufre sélectionnées coordonnées deux fois **S_{2F}** et trois fois **S_{3F}** dans le réseau sont indiqués par des cercles rouges, **(b)** triclusters **Ga-S**, **(c)** dimère **CS-Ga_2S_7**.

Néanmoins, les origines des liaisons **Ga-Ga** homopolaires et du mode d'élongation à **270 cm^{-1}** ne restent pas claires dans les verres stoechiométriques **Ga_2S_3-GeS_2**, à l'exception d'un possible désordre chimique plutôt faible. Il faut remarquer que les triclusters **Ga-S** ont une coordination trop élevée, $\langle N_{ij} \rangle$**=3.2**, et trop rigides pour un réseau vitreux avec un nombre de coordination moyen idéal $\langle N_{ij} \rangle$**=2.4 [116], [117],** comme dans **As_2S_3** ou **$GeSe_4$** vitreux. Par conséquent, il faut considérer que les triclusters Ga-S sont présentés sans une autre forme. Ainsi, les unités de type éthane **$S_{3/2}$Ga-Ga$S_{3/2}$**, **ETH-$Ga_2S_{6/2}$**, avec une liaison **Ga-Ga** homopolaire, le gallium tétraédrique et les espèces **S_{2F}** coordonnées deux fois, ayant une coordination moyenne acceptable $\langle N_{ij} \rangle$**=2.8**, représentent donc le meilleur choix pour satisfaire les exigences de rigidité, de stœchiométrie et de coordination locale **Ga**. Le seul problème semble être une énergie plus élevée de **ETH-$Ga_2S_{6/2}$** par rapport aux triclusters **Ga-S**. L'équilibre structurel

$(Ga_2S_3)^*$ ⇄ ETH-$Ga_2S_{6/2}$,

où **$(Ga_2S_3)^*$** représente la structure moyenne avec ⅔ des triclusters **Ga-S**, devrait dépendre de la composition chimique du verre, de la température de synthèse et de la vitesse de trempe. Les différences observées dans l'amplitude du mode à **270 cm^{-1}**, rapportées par différents groupes de recherche **[118], [119], [120]**, sont en accord avec cette suggestion.

Les spectres Raman des alliages vitreux **NaX-Ga_2S_3-GeS_2** présentent des tendances de composition similaires (**figures IV.74(a), IV.75 et IV.76**) :

1. Le mode d'élongation **Ga-Ga** à **270 cm^{-1}** diminue avec l'augmentation de la teneur en halogénure de sodium **x**;
2. Une nouvelle caractéristique à **≈320 cm^{-1}** apparait et grandit avec **x**;
3. Des modes larges non résolus à haute fréquence à **≈380 cm^{-1}** et **≈435 cm^{-1}** diminuent également.

La différence entre les deux spectres de **la figure IV.74 (b)** révèlent ces tendances de composition.

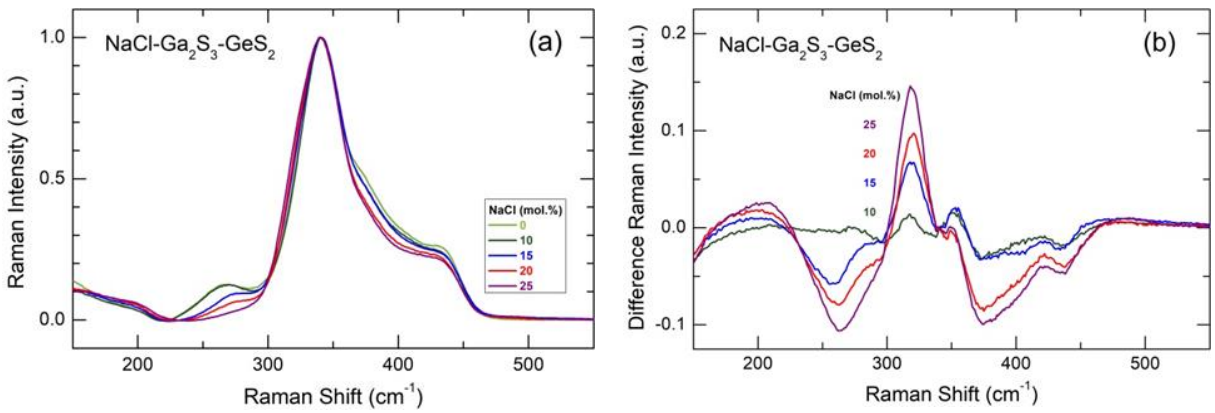


Figure IV.74. (a) Spectres Raman expérimentaux des verres **$(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{0.2-0.2x}(GeS_2)_{0.8-0.8x}$, $0.0 \leq x \leq 0.25$; (b)** la différence des spectres Raman des verres contenant du **NaCl** obtenus par la soustraction du spectre pour la matrice vitreuse **$(Ga_2S_3)_{0.2}(GeS_2)_{0.8}$**.

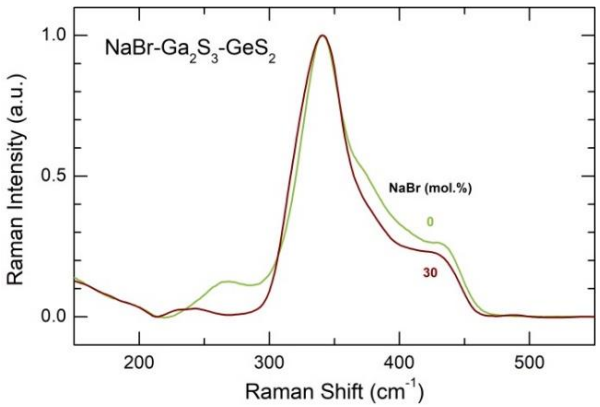


Figure IV.75. Spectres Raman expérimentaux de matrice vitreuse pure $(Ga_2S_3)_{0.2}(GeS_2)_{0.8}$ et du verre **NaBr-Ga_2S_3-GeS_2** contenant **30 mol.%** de **NaBr**.

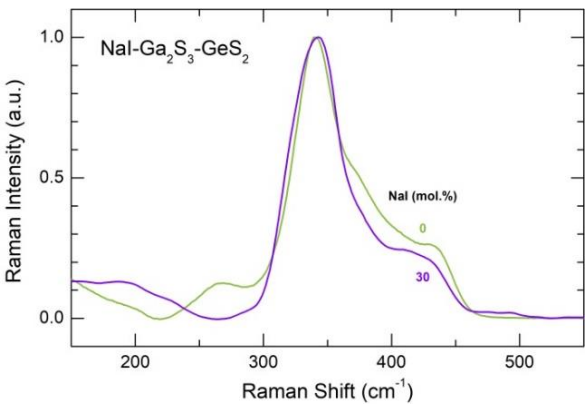


Figure IV.76. Spectres Raman expérimentaux de matrice vitreuse pure $(Ga_2S_3)_{0.2}(GeS_2)_{0.8}$ et du verre **NaI-Ga_2S_3-GeS_2** contenant **30 ml.%** de **NaI**.

Les modes à **270 cm^{-1}** et en partie à **≈380 cm^{-1}** appartiennent aux unités **ETH-$Ga_2S_{6/2}$** diminuant avec l'augmentation de **x**. Une fraction de cette dernière caractéristique mal résolue est liée à l'élongation **Ga-S** symétrique et asymétrique dans les unités de type éthane. Le pic à **435 cm^{-1}** semble être le mode F_2 à haute fréquence dans **ES-$GeS_{4/2}$**. Les tétraèdres **ES-$GeS_{4/2}$** restent en grande partie intacts dans la matrice vitreuse $(Ga_2S_3)_{0.2}(GeS_2)_{0.8}$ (**figure IV.71(a)**) mise en évidence également par le mode A_{1c} à **372 cm^{-1}**. Cependant, les ajouts d'halogénure de sodium modifient la topologie du réseau, diminuant à la fois les entités liées au **Ga**, **ETH-$Ga_2S_{6/2}$**, et les unités structurales centrées sur le **Ge**, **ES-$GeS_{4/2}$**.

La caractéristique qui apparaît et accroît à **320 cm^{-1}** semble être liée à l'élongation **Ga-Cl** dans les tétraèdres **$GaCl_mS_{4-m}$** mixtes, où **m=1** ou **2**. Des modes similaires ont été rapportés pour les verres **$CsAlSCl_2$** (à **325 cm^{-1}**) et **$CsGaSCl_2$** (à **315 cm^{-1}**) et attribués aux vibrations dans les tétraèdres mixtes **m = 2**, formant des chaînes **$(CS\text{-}ACl_2S_{2/2})_k$**, où **A=Al** ou **Ga [121].** Plus tard, une hypothèse similaire a été formulée pour des verres **MCl-Ga_2S_3 [118]**, où **M = Ag**, **Tl, Rb et Cs**, mais pour une stoechiométrie tétraédrique différente, **$GaClS_{3/2}$**, c'est-à-dire **m=1**. La diffraction des neutrons et des rayons X à haute énergie ainsi que la modélisation **DFT** des spectres Raman ont été utilisées pour vérifier l'environnement local du gallium dans les verres **CsCl-Ga_2S_3 [122], [27]**, confirmant essentiellement la stoechiométrie **m≈1**.

L'apparition suggérée des tétraèdres mixtes **$GaXS_{3/2}$** dans les verres **NaX-Ga_2S_3-GeS_2** compense la rigidité excessive des triclusters **Ga-S** sans leur transformation en **ETH-$Ge_2S_{6/2}$**, puisque la coordination moyenne dans le tétraèdre mixte, $\langle N_{ij} \rangle$**= 2.2**, semble être encore plus basse que dans l'unité **ETH**, $\langle N_{ij} \rangle$**= 2.8**. Idéalement, les triclusters **Ga-S** disparaissent complètement lorsque le rapport équimolaire **X/Ga=1** est atteint à **x = 0.2857**. Les données Raman confirment à peu près cette limite, au moins pour **ETH-$Ge_2S_{6/2}$**, dont l'intensité semble être négligeable à **x = 0.3**.

D'autres études de l'ordre local et intermédiaire dans les verres **NaX-Ga_2S_3-GeS_2** ont été réalisées en utilisant la diffraction des neutrons pulsés et la diffraction des rayons X à haute énergie.

IV.5.2. Diffraction des neutrons et des rayons X à haute énergie des verres NaX-Ga_2S_3-GeS_2 (X=Cl-, Br-, I-)

Quatre compositions de verre ont été étudiées en utilisant des techniques de diffraction: la matrice vitreuse pure et les verres **NaX-Ga_2S_3-GeS_2**, contenant **30 mol.%** d'halogénure de sodium (**NaCl, NaBr, NaI**).

Les facteurs de structure de neutrons $S_N(Q)$ et de rayons X à haute énergie $S_X(Q)$ de $(Ga_2S_3)_{0.2}(GeS_2)_{0.8}$ vitreux et des verres $(NaX)_{0.3}(Ga_2S_3)_{0.14}(GeS_2)_{0.56}$, où **X = Cl^-, Br^-, I^-**, sont montrés sur **la figure IV.77**. $S_N(Q)$ et $S_X(Q)$ présentent des oscillations distinctes allant jusqu'à **30Å^{-1}** et une forme assez similaire quel que soit l'halogénure de sodium utilisé. Les changements les plus prononcés sont observés à faible **Q<2 Å^{-1}**. L'hôte vitreux, $(Ga_2S_3)_{0.2}(GeS_2)_{0.8}$, révèle un **FSDP** intense à **≈1Å^{-1}** similaire à celui de **g-GeS_2** (**figures IV.44** et **IV.45**). Les ajouts d'halogénure de sodium diminuent le **FSDP** et le déplacent légèrement vers un **Q** plus élevées.

Afin d'isoler le **FSDP**, nous avons appliqué la même procédure décrite précédemment dans **les paragraphes IV.4.10.1** et **IV.4.11.1**. Les pré-pics isolés sont représentés sur **la figure IV.78**. Les paramètres du **FSDP** : la position de pic Q_0, la largeur W_0, la hauteur du pic H_0 et l'aire A_0 sont rassemblés dans **le tableau IV.8. La figure IV.78** et **le tableau IV.8** montrent également un faible élargissement de W_0 avec l'augmentation du numéro atomique de l'halogénure Z_X et une diminution monotone de H_0 et A_0 en fonction de Z_X, particulièrement systématique dans les données de rayons X. Nous notons également une plus petite amplitude du **FSDP** pour les rayons X durs par rapport aux neutrons pulsés.

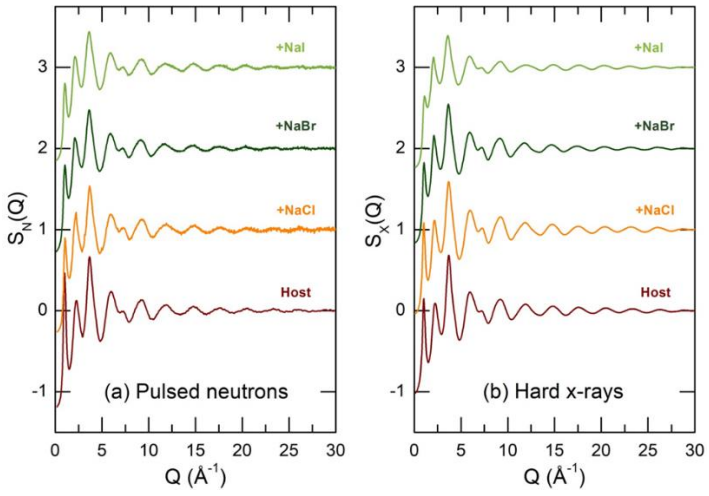


Figure IV.77. Facteurs de structure **(a)** de neutrons $S_N(Q)$ et **(b)** de rayons X à haute énergie $S_X(Q)$ de la matrice vitreuse $(Ga_2S_3)_{0.2}(GeS_2)_{0.8}$ et des verres **NaX-Ga_2S_3-GeS_2** contenant **30 mol.%** de **NaCl, NaBr, NaI**.

Table IV.8. FSDP dans l'espace ***Q*** pour les verres **NaX-Ga_2S_3-GeS_2** (**X=Cl^-**, **Br^-**, **I^-**) contenant **30 mol.% NaX**: la position **FSDP** Q_0, la largeur W_0, la hauteur H_0, l'amplitude A_0 et l'amplitude pondérée A_0/w_{GeGe} dérivée des données de diffraction des neutrons (**N**) et des rayons X (**X**).

Halide	Radiation	Q_0 (Å^{-1})	W_0 (Å^{-1})	H_0	A_0 (Å^{-1})	A_0/w_{GeGe} (Å^{-1})
Host glass	N	0.99(1)	0.32(2)	1.45(4)	0.54(2)	3.1(1)
	X	1.00(2)	0.35(2)	1.06(4)	0.43(2)	2.8(1)
NaCl	N	1.04(2)	0.35(2)	0.89(4)	0.35(2)	3.7(2)
	X	1.02(1)	0.34(2)	0.93(3)	0.37(2)	3.1(2)
NaBr	N	1.02(1)	0.37(2)	0.75(3)	0.31(2)	2.9(2)
	X	1.03(1)	0.36(2)	0.72(3)	0.29(2)	3.1(2)
NaI	N	1.03(1)	0.37(2)	0.73(3)	0.30(2)	2.7(2)
	X	1.08(2)	0.40(2)	0.56(3)	0.24(2)	3.3(3)

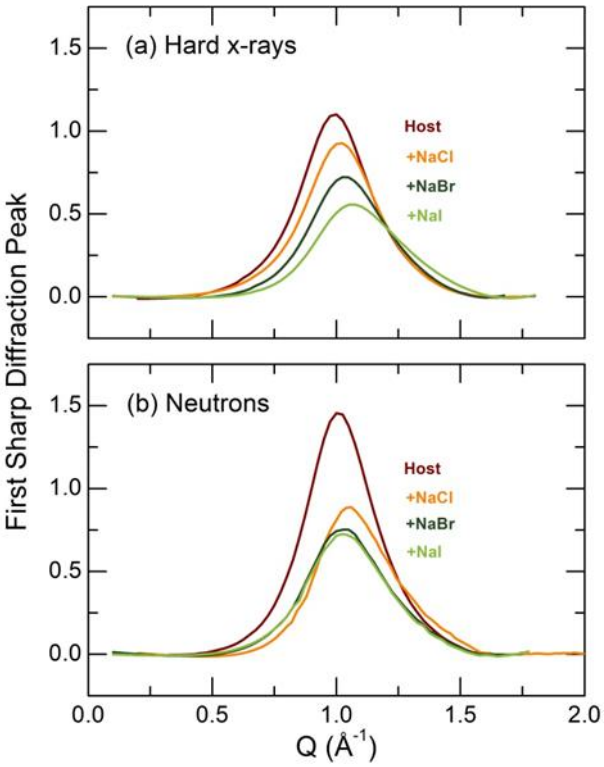


Figure IV.78. **FSDP** isolé des facteurs de structure **(a)** de rayons X $S_X(Q)$ et **(b)** de neutrons $S_N(Q)$ de la matrice vitreuse $(Ga_2S_3)_{0.2}(GeS_2)_{0.8}$ et des verres **NaX-Ga_2S_3-GeS_2** contenant **30 mol.%** de **NaCl, NaBr, NaI**.

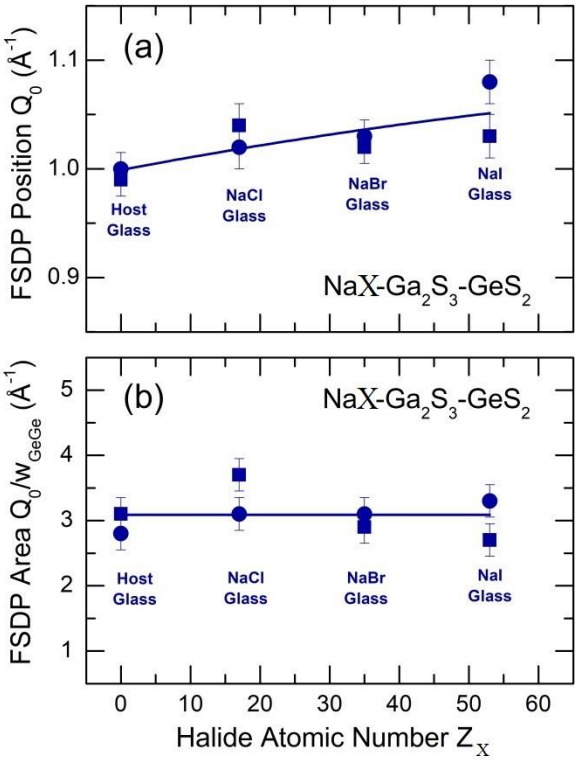


Figure IV.79. **(a)** Position **FSDP** Q_0 et **(b)** aire normalisée A_0/w_{GeGe} des facteurs de structure de neutrons $S_N(Q)$ et de rayons X $S_X(Q)$ de la matrice vitreuse **Ga_2S_3-GeS_2** et des verres **NaX-Ga_2S_3-GeS_2.**

Le **FSDP** dans **GeS_2** vitreux est lié à la périodicité de **Ge-Ge** dans le réseau vitreux à l'échelle intermédiaire, reflétant les corrélations de **Ge-Ge** dans les anneaux **Ge_nS_n**. Il semble raisonnable de supposer le même phénomène dans les verres **Ga-Ge-S**. Par conséquent, l'augmentation observée de Q_0 avec l'augmentation de Z_X (**figure IV.79(a)**) suggère une

légère diminution de la taille d'anneau **n**. Puisque l'amplitude du **FSDP** est liée aux corrélations **Ge-Ge**, nous pourrions normaliser $\boldsymbol{A_0^i}$ en le divisant par le facteur de pondération **Ge-Ge** de neutron, $\boldsymbol{w_{GeGe}^N}$, ou de rayon X moyen, $\langle \boldsymbol{w_{GeGe}^X(Q)} \rangle$, c'est-à-dire, $\boldsymbol{A_0^N / w_{GeGe}^N}$. Les valeurs de $\boldsymbol{A_0^i / w_{GeGe}^i}$ résultantes, également résumées dans **le tableau IV.8** et montrées sur **la figure IV.79(b)**, semblent être plutôt constantes, **3.1±0.3 Å^{-1}**, ce qui contraste remarquablement avec les paramètres bruts $\boldsymbol{A_0^N}$ ou $\boldsymbol{A_0^X}$ (**figure IV.78**). Par conséquent, nous supposons un faible changement dans les statistiques d'anneau pour les verres **NaX-Ga_2S_3-GeS_2**.

Auparavant, il a été montré que le verre **$(NaCl)_{0.3}(Ga_2S_3)_{0.14}(GeS_2)_{0.56}$** a deux températures de transition vitreuse (**paragraphe 1.6.2**) et semble être séparé en phase. Son facteur de structure de neutrons révèle également de petits pics de **Bragg** (**figure IV.77(a)**). Deux mesures de diffusion de neutrons et trois mesures de diffraction de rayons X à haute énergie sur différents échantillons de verre, synthétisés sur un an, ont montré de légères différences. Les données finales rapportées dans ce travail représentent les valeurs moyennes de ces mesures.

Les fonctions de corrélation totales de neutron $\boldsymbol{T_N(r)}$ et de rayons X à haute énergie $\boldsymbol{T_X(r)}$ de la matrice vitreuse **$(Ga_2S_3)0.2(GeS_2)_{0.8}$** et des verres **NaX-$Ga_2S_3$-$GeS_2$**, obtenus par la transformée de **Fourier** habituelle avec $\boldsymbol{Q_{max}}$**=30 Å^{-1}** et en utilisant la fonction de modification de **Lorch**, sont représentés sur **la figure IV.80**. Le premier pic voisin asymétrique à **≈2.24 Å** diminue avec l'augmentation de **Z**X, spécifiquement dans les données de rayons X. Une épaule **r** plus élevée apparait (**NaCl**-), devient plus visible (**NaBr**-) et finalement se transforme en un pic bien séparé à **2.55 Å** dans le verre de **NaI**, **$(NaI)_{0.3}(Ga_2S_3)_{0.14}(GeS_2)_{0.56}$**. Le petit pic à **2.9Å** révèle de multiples changements qui seront discutés en détails ci-dessous. Le pic de second voisin à **3.5 Å** diminue également avec **Z**X, se déplace sur les **r** plus élevés et s'élargit. La plupart des caractéristiques les plus éloignées entre **5Å** et **9Å** confirment encore des changements insignifiants dans les statistiques de l'anneau. La seule exception semble être pour le verre **$(NaI)_{0.3}(Ga_2S_3)_{0.14}(GeS_2)_{0.56}$** caractérisé par un élargissement plus important des corrélations lointaines.

Des corrélations de premier et de second court voisins multiples rendent l'ajustement direct impossible sans contraintes supplémentaires. Des exemples d'ajustement typiques sont montrés sur **les figures IV.81 et IV.82**. Tout d'abord, nous allons commencer avec une matrice vitreuse pure **$(Ga_2S_3)_{0.2}(GeS_2)_{0.8}$** expliquant la procédure d'ajustement choisie.

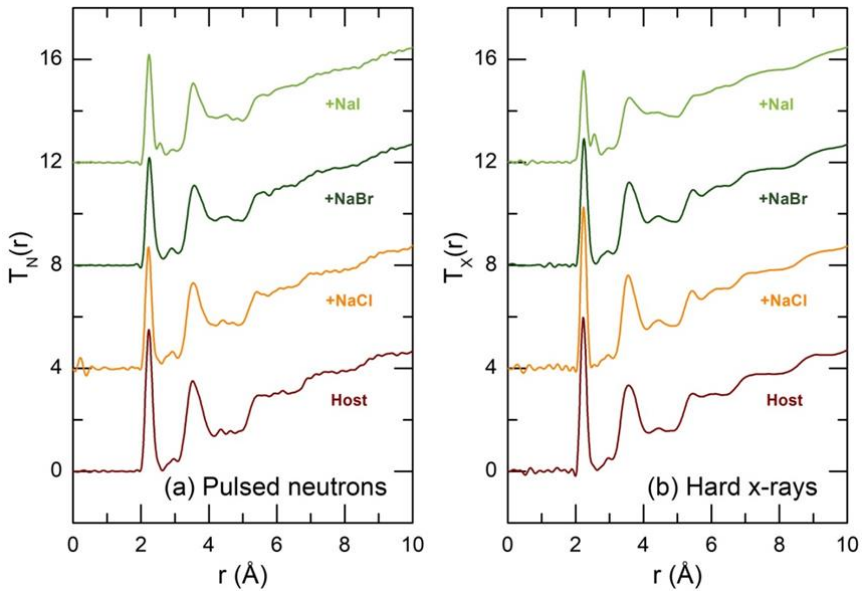


Figure IV.80. Les fonctions de corrélation totales **(a)** de neutrons $T_N(r)$ et **(b)** de rayons X à haute énergie $T_X(r)$ de la matrice vitreuse $(Ga_2S_3)0.2(GeS_2)_{0.8}$ et des verres $NaX\text{-}Ga_2S_3\text{-}GeS_2$ contenant **30 mol.%** de **NaCl, NaBr, NaI**.

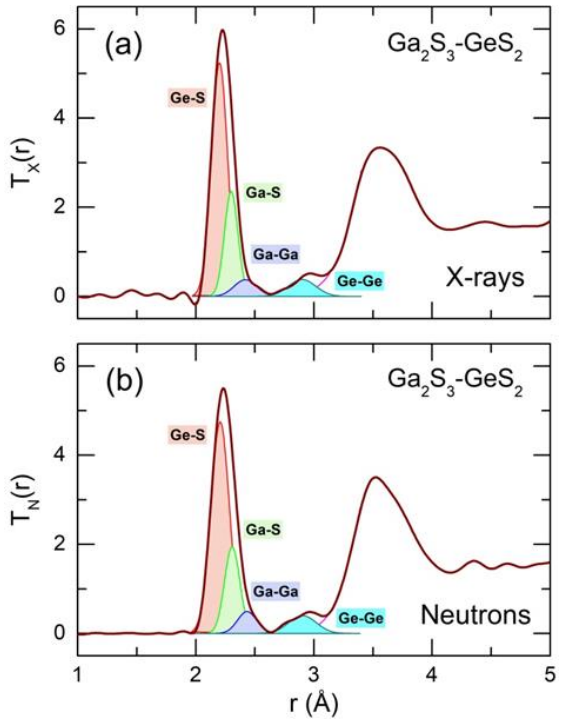


Figure IV.81. Ajustement des fonctions de corrélation totales **(a)** de rayons X à haute énergie $T_X(r)$ et **(b)** de neutrons $T_N(r)$ pour la matrice vitreuse $(Ga_2S_3)_{0.2}(GeS_2)_{0.8}$.

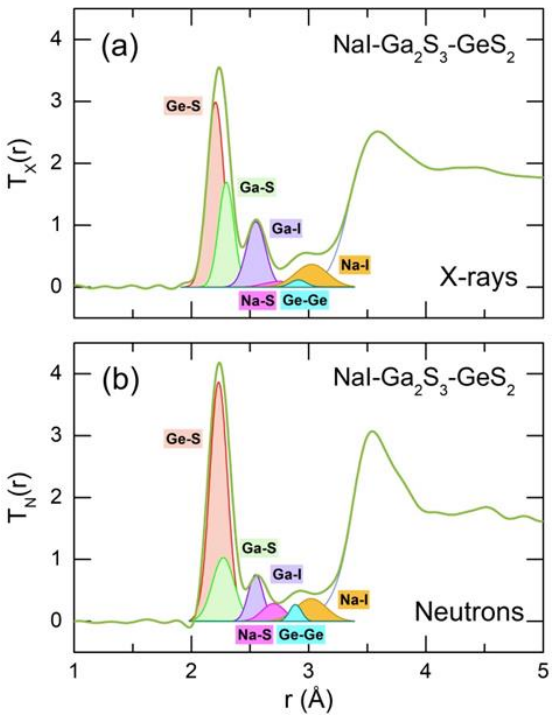


Figure IV.82. Ajustement des fonctions de corrélation totales **(a)** de rayons X à haute énergie $T_X(r)$ et **(b)** de neutrons $T_N(r)$ pour le verre contenant de **NaI**, $(NaI)_{0.30}(Ga_2S_3)_{0.14}(GeS_2)_{0.56}$.

Le pic asymétrique du premier voisin à **≈2.24Å** de $(Ga_2S_3)_{0.2}(GeS_2)_{0.8}$ ne peut pas être ajusté par un seul pic gaussien en raison de résidus trop important autour de **r≈2.4Å**. Un ajustement à deux pics donne la caractéristique liée aux premiers voisins **Ge-S** et **Ga-S** les plus proches à **2.23 Å**, et la coordination moyenne **Ge-S** et **Ga-S** d'environ $N_{Ge-S} = N_{Ga-S} \approx$ **3.6**. Le deuxième pic à **2.45Å** semble être lié aux premiers voisins **Ga-Ga** car des distances interatomiques **Ga-Ga** très similaires sont connues pour **GaS** hexagonale (**2.447Å) [123]** et

rhomboédrique (**2.47 Å**) **[124] GaS**. Nous exclusons la présence des corrélations plus proches voisins **Ge-Ge** pour deux raisons :

1. Les données Raman ne montrent pas d'élongation **Ge-Ge** à **259 cm^{-1}** ;
2. Suggérant que le pic de **2.45 Å** est lié aux contacts **Ge-Ge**, la coordination résultante de **Ge** et **Ga** semble être nettement inférieure à celle du tétraèdre.

Un dernier raffinement des trois pics comprend la contrainte suivante :

$$N_{Ge-S} = N_{Ga-S} + N_{Ga-Ga}$$

Les résultats d'ajustement sont résumés dans **le tableau IV.9** et correspondent à la coordination locale tétraédrique **Ga** et **Ge**.

Table IV.9. Paramètres structuraux des verres **NaX-Ga_2S_3-GeS_2** (**X=Cl^-,Br^-,I^-**): les distances interatomiques r_{ij} et les nombres de coordination N_{ij}.

	Ge-S		Ga-S		Ga-X		Ga-Ga		Na-S		Ge-Ge		Na-X	
	r (Å) ±0.01	N_{ij} ±0.05	r (Å) ±0.02	N_{ij} ±0.15	r (Å) ±0.02	N_{ij} ±0.15	r (Å) ±0.03	N_{ij} ±0.05	r (Å) ±0.05	N_{ij} ±0.20	r (Å) ±0.03	N_{ij} ±0.05	r (Å) ±0.03	N_{ij} ±0.20
20Ga_2S_3-80GeS_2														
ND	2.21	3.99	2.30	3.17	-	-	2.44	0.82	-	-	2.90	0.47	-	-
XRD	2.20	3.95	2.30	3.20	-	-	2.45	0.75	-	-	2.90	0.46	-	-
30NaCl-14Ga_2S_3-56GeS_2														
ND	2.21	3.96	2.27*	2.82	2.27*	1.00	2.47	0.14	2.70	1.95	2.92*	0.10	2.92*	2.00
XRD	2.21	3.90	2.30*	3.20	2.30*	0.70	-	<0.05	2.75	2.00	2.95*	0.25	2.95*	2.00
30NaBr-14Ga_2S_3-56GeS_2														
ND	2.22	3.98	2.33	3.08	2.44	0.90	-	<0.05	2.73	2.00	2.88	0.21	2.97	2.00
XRD	2.21	3.98	2.30	3.00	2.36*	0.90	2.36*	0.08	2.74	1.00	2.85	0.20	2.99	1.99
30NaI-14Ga_2S_3-56GeS_2														
ND	2.23	3.90	2.27	2.98	2.55	0.92	-	<0.05	2.70	1.94	2.89	0.17	3.02	2.00
XRD	2.21	4.00	2.30	3.04	2.55	0.87	2.45*	0.09	2.75	2.00	2.83	0.15	3.02	2.00

* distances non résolues

La coordination partielle de **Ga-Ga** a été trouvée comme étant N_{Ga-Ga}**= 0.80-0.05**. Le pic suivant à **2.90Å** est identique à celui du verre **GeS_2** et correspond aux seconds plus proches voisins **Ge-Ge** dans **ES-$GeS_{4/2}$** avec une coordination partielle **Ge-Ge** N_{Ge-Ge}**=0.46±0.05**. La coordination partielle **Ga-Ga** et **Ge-Ge** est cohérente avec les données Raman.

L'ajustement des fonctions de corrélation totale pour les verres **NaX** s'avère plus compliqué. Heureusement, les premiers voisins **Ga-Ga** ont presque disparus dans les verres d'halogénures de sodium et la contrainte modifiée

$$N_{Ge-S} = N_{Ga-S} + N_{Ga-Ga} + N_{Ga-X}$$

peut être simplifiée

$$N_{Ge-S} \cong N_{Ga-S} + N_{Ga-X}$$

L'ajustement de $T_N(r)$ et $T_X(r)$ pour les verres **NaI** (**figure IV.82**) semble plutôt facile puisque les premiers voisins **Ga-I** à **2.55 Å** sont bien séparés du pic **≈2.24 Å**. Le cas le plus difficile est le verre $(NaCl)_{0.30}(Ga_2S_3)_{0.14}(GeS_2)_{0.56}$, car les distances interatomiques **Ga-S** et **Ga-Cl** sont presque identiques, **≈2.27 Å** (**tableau IV.9**). Cependant, un contraste important entre les neutrons et les rayons X, Z_{Cl}/Z_S= **1.062** et $\bar{b}_{Cl}/\bar{b}_S$= **3.364**, où Z_i et $\bar{b}_i$sont le numéro atomique et la longueur de diffusion cohérente des neutrons pour l'élément i, permet d'obtenir des résultats fiables.

Les corrélations de premier voisin **Na-X** apparaissent au voisinage du pic à **2.9 Å**. Ce qui suggère l'absence de **Ge-Ge** et d'autres pics à l'exception des corrélations **Na-X**, le nombre de coordination maximal **Na-X** ne dépasse pas N_{Na-X}= **3**. N_{Na-X} calculé est donc inférieur à la coordination locale du sodium dans les halogénures de sodium liquides **[125], [126], [127]**. Par conséquent, nous suggérons la coordination mixte du sodium dans les verres **NaX-Ga_2S_3-GeS_2**. En d'autres termes, le sodium a **2** ou **3** halogénures plus proches voisins et **2** ou **1** contact de soufre assurant l'environnement local tétraédrique. Les meilleurs résultats donnent l'hypothèse de **2** espèces d'halogénures + **2** atomes de soufre dans la première sphère de coordination du sodium. Ces résultats sont similaires à ceux trouvés pour la coordination dans les différents polymères contenant des halogénures métalliques (**AgX**, **CuX**, etc.) **[128], [129], [130].**

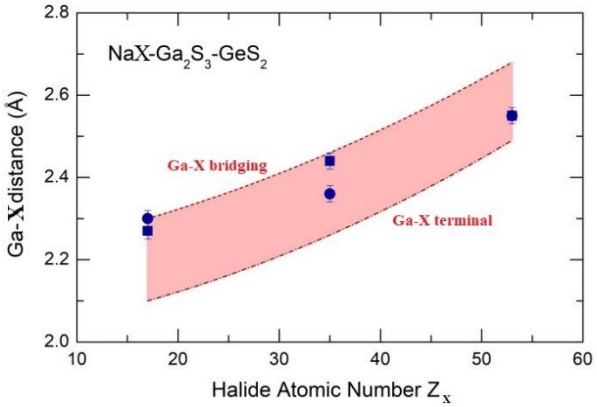


Figure IV.83. Les distances interatomiques **Ga-X** (**X = Cl, Br, I**) dérivées dans les **verres NaX-Ga_2S_3-GeS_2** (carrés: **ND**, cercles: **XRD**) et dans les références cristallines **GaX_3 [131]**. La ligne pointillée correspond à l'halogénure pontant $Ga\text{-}X_p$ et la ligne pointillée et tiretée - aux séparations $Ga\text{-}X_t$ de halogénure terminal dans les dimères **ES-Ga_2X_6**.

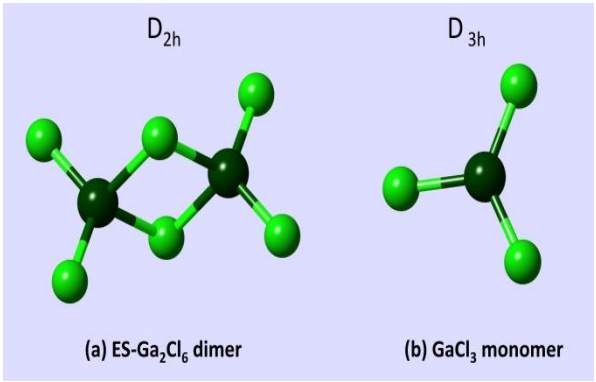


Figure IV.84. (a) Le dimère **ES-Ga_2Cl_6** dans **$GaCl_3$** monoclinique moléculaire, le groupe spatial ***C2/m*** [**131**] avec quatre distances $Ga\text{-}Cl_p$ pontantes et quatre distances $Ga\text{-}Cl_t$ terminales; **(b)** le monomère **$GaCl_3$** existant en phase gazeuse de haute température **[132], [133].**

La comparaison des distances interatomiques **Ga-X** (**X= Cl, Br, I**) dérivées dans les verres **NaX-Ga_2S_3-GeS_2** et dans les références cristallines **GaX_3 [131]** est montrée sur **la figure IV.83**. Les cristaux moléculaires de **GaX_3** sont constitués de dimères **ES-Ga_2X_6** ayant quatre distances ***Ga-X_p*** pontantes et quatre distances ***Ga-X_t*** terminales (**figure IV.84(a)**). La différence typique entre ***Ga-X_p*** et ***Ga-X_t*** est environ **Δr = 0.20±0.02Å**. Les séparations interatomiques **Ga-X** dans les verres **NaX-Ga_2S_3-GeS_2** sont en accord avec les données cristallines et ont été trouvé comme étant intermédiaires entre deux extrêmes : ***Ga-X_p*** et ***Ga-X_t***, à l'exception du verre **NaCl**.

En revanche, les distances interatomiques **Na-S** et **Na-X** dérivées dans les verres **NaX-Ga_2S_3-GeS_2** se comportent différemment de celles dans **Na_2S** cubique et **NaX** (**figure IV.85**).

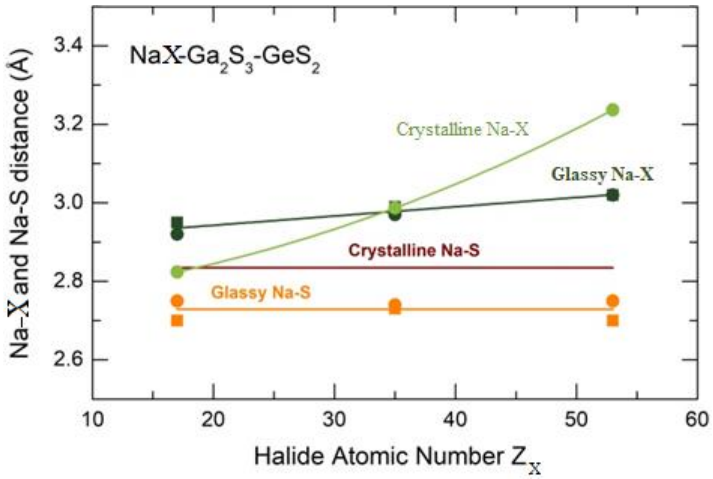


Figure IV.85. Les distances interatomiques **Na-X** (**X = Cl, Br, I**) et **Na-S** dérivées dans les verres **NaX-Ga_2S_3-GeS_2** (carrés: ND, cercles: XRD) et dans les références de **NaX** cubique **[134], [135], [136], [137]** et de **Na_2S [138].**

Les séparations plus proches moyennes voisines **Na-S** dans les verres, **2.73±0.02Å**, sont plus courtes que dans **Na_2S** cubique, **2.835Å [138]**. Cependant il faut noter la différence de la coordination locale du sodium, $N_{Na-S} \approx 2$ dans **NaX-Ga_2S_3-GeS_2** vitreux et $N_{Na-S} = 6$ dans le cristal cubique, du groupe spatial $Fm\bar{3}m$ **[138]**. Dans les études récentes de diffraction de verres **Na_2S-GeS_2**, la séparation du premier voisin **Na-S** a été trouvée être à **≈2.8 Å** et $N_{Na-S} = 3.5 \pm 0.5$ **[139].**

Les distances **Na-X** dérivées dans les verres **NaX-Ga_2S_3-GeS_2** augmentent avec le numéro atomique de l'halogénure **Z_X**, cependant, cette augmentation est beaucoup plus faible, **+0.12±0.03Å**, comparée à celle dans les cristaux cubiques **NaX**, **+0.413 Å**. La distance **Na-Cl** dans le verre **$(NaCl)_{0.30}(Ga_2S_3)_{0.14}(GeS_2)_{0.56}$** n'est pas résolue et pourrait être surestimée en raison de l'interférence possible avec les corrélations **Na-S** et **Ge-Ge**. Néanmoins, même dans ce cas le changement entre **Na-Cl** et **Na-I** reste faible, **≈0.2Å**. Cette petite variation des distances **Na-X** indique une certaine compression autour des unités structurales centrées sur **Na** dans les verres **NaX-Ga_2S_3-GeS_2** et pourrait être responsable d'une légère augmentation

de la conductivité ionique dans ces systèmes de verre lorsque **NaCl** est remplacé par **NaBr** ou **NaI**.

IV.5.3. Relation entre la spectroscopie Raman, les études de diffraction et les propriétés pour les verres $NaX\text{-}Ga_2S_3\text{-}GeS_2$ (X = Cl, Br, I)

Le modèle structural basé sur les données de Raman et de diffraction pour les verres $NaX\text{-}Ga_2S_3\text{-}GeS_2$ (**X = Cl, Br, I**) peut être formulé comme suit. La matrice vitreuse $Ga_2S_3\text{-}GeS_2$ est différente du réseau désordonné de type GeS_2 sous deux aspects :

1. La présence de triclusters **Ga-S** contenant du soufre coordonné **3** fois S_{3F}
2. Les unités $ETH\text{-}Ga_2S_{6/2}$ ressemblant à l'éthane avec des liaisons **Ga-Ga** homopolaires.

Les triclusters **Ga-S**, formant ⅔ du réseau cristallin dans Ga_2S_3 monoclinique, existent probablement dans la masse fondue. Les unités $ETH\text{-}Ga_2S_{6/2}$ apparaissent dans les verres $Ga_2S_3\text{-}GeS_2$ stœchiométriques au refroidissement et à la vitrification en raison de la rigidité excessive des triclusters **Ga-S** (la coordination moyenne $\langle N_{ij} \rangle$ **= 3.2** contre la valeur de verre optimale de **2.4**). Ils sont structurellement acceptables, $\langle N_{ij} \rangle$ **= 2.8**, et probablement défavorables énergétiquement mais congelés dans le réseau vitreux. L'alliage avec des halogénures de sodium propose une autre solution diminuant la rigidité du réseau: la formation de tétrahèdres mixtes $GaXS_{3/2}$, $\langle N_{ij} \rangle$ = 2.2. Par conséquent, les unités $ETH\text{-}Ga_2S_{6/2}$ disparaissent tandis que les tétraèdres mixtes $GaXS_{3/2}$ accroissent avec l'augmentation de la teneur en **NaX**. Les cations de sodium voisins des tétraèdres mixtes semblent également être coordonnés de façon mixte. En moyenne, chaque sodium a deux halogénures et deux soufres plus proches voisins.

La connectivité décroissante du réseau vitreux **Ga-Ge-S**, liée à la fraction d'augmentation des tétraèdres mixtes, entraîne des températures de transition vitreuse plus faibles. La rigidité décroissante diminue également la capacité de cristallisation ; les verres deviennent plus résistants à la cristallisation. Les cations Na^+ mobiles donnent naissance à la conductivité ionique dans les verres. La conductivité ionique augmente avec la teneur en **NaX** mais reste presque invariante à la nature de l'halogénure ; les verres contenant **NaI** ont à peu près la même conductivité que les verres avec des ajouts de **NaCl**. L'origine du dernier phénomène réside probablement dans la compression du réseau vitreux. Le sous-réseau covalent riche en Ge empêche l'expansion des régions structurales contenant des espèces mixtes de tétraèdres et de sodium, lorsque des halogénures plus petits en tant que **Cl** sont remplacés par de grandes espèces d'iode. Des changements modérés des distances

interatomiques **Na-X** par rapport à ceux des composés cristallins **NaX** sont compatibles avec cette hypothèse.

IV.6 Conclusion

Les verres de thiogermanate à cation unique $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$, où $0 \leq x \leq 0.5$ et $(Ag_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$, $0.3 \leq x \leq 0.5$, ont été étudiés en utilisant la spectroscopie Raman, la diffusion de neutrons puisés et la diffraction des rayons X à haute énergie complétée par la modélisation **DFT** des spectres Raman et la modélisation structurelle **RMC/DFT** des données de diffraction. En outre, les références cristallines connues dans les deux systèmes quasi-binaires ont été synthétisées et étudiées par la spectroscopie Raman.

Les motifs structuraux dans les verres semi-conducteurs de thiogermanate de thallium $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$, $x<0.3$, rappellent $Tl_4Ge_4S_{10}$ monoclinique pauvre en thallium (x = ⅓) et **β-**GeS_2 de haute température en couches. Le réseau vitreux est composé de **CS-**$GeS_{4/2}$ et de tétraèdres **ES-**$GeS_{4/2}$, et d'unités Ge_4S_{10} de type d'adamantane : les tétramères tétraédriques liés par des espèces de thallium.

Les motifs structuraux dans les alliages vitreux dans les conducteurs d'ions Tl^+ $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$, $x \gtrsim 0.3$, révèlent une signature claire des dimères **ES-**Ge_2S_6, similaires à ceux de $Tl_4Ge_2S_6$ (x = ½) triclinique équimolaire, mais aussi des dimères **CS-**Ge_2S_7 et des petites unités **Ge-S** oligomères, absents dans les cristaux Tl_2S-GeS_2 mais présents dans les analogues d'alcalis légers, comme $Na_6Ge_2S_7$ monoclinique.

L'alliage avec du sulfure de thallium change radicalement le réseau hôte GeS_2. Le squelette **Ge-S** continu devient fragmenté et divisé en de grands clusters et de petits oligomères diminuant significativement les températures de transition vitreuse. Simultanément, la fragmentation entraîne une distribution non-aléatoire de thallium, reflétée par le pré-pic à $\approx 1.6 Å^{-1}$ dans les facteurs de structure des neutrons et des rayons X. Les corrélations intermédiaires **Tl-Tl** dans les verres deviennent plus courtes que les distances **Tl-Tl** moyennes les plus proches dans $Tl_4Ge_4S_{10}$ monoclinique et $Tl_4Ge_2S_6$ triclinique à $x \geq 0.3$.

Les motifs structuraux dans les verres de thiogermanate d'argent, $(Ag_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$, où $0.3 \leq x \leq 0.5$, sont également liés aux homologues cristallins Ag_2S-GeS_2. Une différence significative entre les deux familles réside dans l'absence de composés cristallins pauvres en argent dans le système Ag_2S-GeS_2, ce qui explique la présence d'une large gamme de composition des verres présentant une séparation de phases composées de phases vitreuses pauvres en argent (**1-2 at.% Ag**) et riches en argent (**20 mol.% Ag**).

Trois contributions structurales principales ont été trouvées dans des verres Ag_2S-GeS_2 homogènes ($x \geq 0.4$):

1. Des chaînes de thiogermanate **(CS-$GeS_2S_{2/2}$)$_k$**, similaires à celles de **Ag_2GeS_3** orthorhombique.
2. Des dimères **CS-$Ge_2S_{7/2}$** comme dans **$Ag_{10}Ge_3S_{11}$** monoclinique.
3. Des espèces de soufre isolées, existant dans **α ''-Ag_8GeS_6** orthorhombique.

Ces trois types de fragments structuraux sont liés par des cations d'argent. La modélisation **RMC/DFT** de **$(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$** vitreux précise que **65-70%** des espèces **Ge** et **S** forment un seul fragment connecté constitué de chaînes de **CS** et de réticulation, et de patchs de type de réseau. Le germanium et le soufre restants forment des unités oligomères: les tétraèdres **ISO-GeS_4** isolés, les dimères **CS/ES**, les trimères et les petits oligomères **Ge-S**. En outre, environ **20%** de soufre ne possèdent pas d'atome de Ge comme plus proches voisins et ne sont connectés qu'à l'argent.

Le réseau continu analogue au **GeS_2** n'existe plus dans les alliages vitreux riches en thallium ou en argent. Cependant, les thiogermanates de thallium vitreux sont composés de grands clusters (**$x \leq 0.3$**) et de petits oligomères (**$x > 0.3$**) liés par le thallium, et n'ont pas de motifs structuraux étendus (chaînes, etc.) qui sont typiques pour des thiogermanates d'argent vitreux. Par conséquent, des températures de transition vitreuse plus élevées pour **Ag-Ge-S** par rapport à **Tl-Ge-S** sont liées aux différences structurelles observées dans l'ordre intermédiaire.

Le soufre isolé **$S_{(iso)}$** dans **$(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$** vitreux **(≈20%)** est relié uniquement à l'argent, et le rapport moyen $[\mathbf{Ag}]_{\mathbf{S(iso)}}/[\mathbf{S(iso)}] \approx \mathbf{2}$. Par conséquent, la majeure partie des cations d'argent (**70-75%**) a au moins un plus proche voisin **$S_{(iso)}$**. La distribution des atomes **Ag** et **$S_{(iso)}$** n'est pas aléatoire. Ils forment des voies connectées traversant toute la boîte de simulation. Les voies **Ag-$S_{(iso)}$** d'un diamètre moyen compris entre **4** et **5Å** servent comme des voies de conduction préférentielles assurant une conductivité ionique **Ag^+** élevée.

Les verres mixtes **Ag_2S-Tl_2S-GeS_2** et **Ag_2S-Tl_2S-GeS-GeS_2** présentent un changement de conductivité ionique non-monotone et un crossover de diffusivité mesuré à l'aide de traceurs **^{204}Tl** et **^{108m}Ag**, c'est-à-dire qu'ils montrent l'effet de cations mixtes centré sur **r=Ag/(Tl+Ag)≈0.2**. Les mesures par la spectroscopie Raman révèlent que la structure des verres mixtes n'est pas un simple mélange des membres terminaux (thiogermanates purs de thallium (r = 0) et d'argent (r = 1)). Les dimères **ES-Ge_2S_6** et les oligomères **CS-Ge_nS_{3n+1}** (n = 2 ou 3) disparaissent plus rapidement que prévu par les relations de stœchiométrie. L'évolution systématique des propriétés vibrationnelles en fonction de la fraction d'argent r suggère également que les deux cations ne sont pas séparés spatialement dans le réseau vitreux mais plutôt situés à proximité les uns des autres. Cette hypothèse est cohérente avec les interactions mutuelles des cations **Ag^+** et **Tl^+** mesurées à l'aide de la diffusion de traceur et reflétées par le rapport de **Haven** au voisinage de **$r \approx 0.2$**.

Les données de spectroscopie Raman, de diffraction de neutron et des rayons X pour les verres **NaX-Ga_2S_3-GeS_2** (**X = Cl, Br, I**) montrent que la matrice vitreuse **Ga_2S_3-GeS_2** diffère du réseau désordonné semblable à **GeS_2** dans deux aspects : (i) la présence de triclusters **Ga-S** contenant du soufre **S_{3F}** coordonné 3 fois, et (ii) les unités **ETH-$Ga_2S_{6/2}$** de type éthane avec des liaisons **Ga-Ga** homopolaires. Les unités **ETH-$Ga_2S_{6/2}$** apparaissent dans les verres **Ga_2S_3-GeS_2** stœchiométriques au refroidissement et à la vitrification en raison de la rigidité excessive des triclusters **Ga-S** (la coordination moyenne **$<N_{ij}> = 3.2$** contre la valeur optimale du verre de **2.4**). La coordination moyenne de **ETH-$Ga_2S_{6/2}$**, **$<N_{ij}> = 2.8$**, est structurellement plus acceptable. L'alliage avec des halogénures de sodium propose une autre solution diminuant la rigidité du réseau : la formation des tétrahèdres mixtes **$GaXS_{3/2}$**, **<Nij> = 2.3**. Par conséquent, les unités **ETH-$Ga_2S_{6/2}$** disparaissent tandis que les tétraèdres mixtes **$GaXS_{3/2}$** augmentent avec une teneur d'accroissement en **NaX**. Les cations de sodium voisins des tétraèdres mixtes semblent également être coordonnés de façon mixte. En moyenne, chaque sodium a deux halogénures et deux soufres parmi les plus proches voisins.

La diminution de la connectivité du réseau vitreux **Ga-Ge-S** liée à l'augmentation de la fraction de tétraèdres mixtes conduit à la diminution de la température de la transition vitreuse. Au même temps, la stabilité face à la cristallisation des verres augmente. Les cations mobiles **Na^+** apportent la conductivité ionique dans les verres. La conductivité ionique augmente avec la teneur en **NaX** mais reste presque invariante à la nature de l'halogénure, probablement à cause de la compression du réseau vitreux. En effet, le sous-réseau covalent riche en germanium prévient l'expansion de régions de la structure contenant les tétraèdres mixtes et les espèces de sodium, quand l'halogénure plus petit comme chlorure est remplacé par l'iodure plus large. Cette hypothèse peut est confirmée par les faibles changements dans les distances interatomiques **Na-X** par rapport à celles dans les composées cristallins **NaX**.

Références

[1] C.Y. Yang, M.A. Paesler, D.E. Sayers, Phys. Rev. B36 (1987) 980; D.A. Baker, M.A. Paesler, G. Lucovsky, P.C. Taylor, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 1621.

[2] T. Usuki, O. Uemura, S. Konno, Y. Kameda, M. Sakurai, J. Non-Cryst. Solids 293-295 (2001) 799.

[3] P. Armand, A. Ibanez, J.M. Tonnerre, D. Raoux, B. Bouochet-Fabre, E. Philippot, J. Non-Cryst. Solids 192-193 (1995) 330.

[4] H. Eckert, Angew. Chem. Adv. Mater. 101 (1989) 1763; A. Pradel, G. Taillades, M. Ribes, H. Eckert, J. Non-Cryst. Solids 188 (1995) 75.

[5] B. Bureau, J. Troles, M. Le Floch, F. Smektala, J. Lucas, J. Non-Cryst. Solids 326-327 (2003) 58; B. Bureau, J. Troles, M. Le Floch, F. Smektala, G. Silly, J. Lucas, Solid State Sciences 5 (2003) 219.

[6] S. Sakida, Y. Kawamoto, J. Non-Cryst. Solids 290 (2001) 15.

[7] M. Rubinstein, P.C. Taylor, Phys. Rev. B9 (1974) 4258.

[8] E. Ahn, G.A. Williams, P.C. Taylor, Phys. Rev. B74 (2006) 174206.

[9] M. Tenhover, P. Boolchand, W.J. Bresser, Phys. Rev. B27 (1983) 7533; P. Boolchand, Z. Naturforsch. 51a (1996) 572.

[10] Sakai, M. Yao, M. Inui, K. Maruyama, K. Tamura, K. Takimoto, H. Endo, J. Phys. Soc. Jpn. 57 (1988) 3587.

[11] J.-C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, A. Ibanez, E. Philippot, Hyperfine Interact. 28 (1986) 777; E. Bychkov, G. Wormann, J. Non-Cryst. Solids 159 (1993) 162.

[12] E. Bychkov, A. Yu. Grushko, G. Wortmann, Hyperfine Interact. 70-73 (1992) 709; E. Bychkov, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, J. Non-Cryst. Solids 298 (2002) 109.

[13] A.T. Ward, J. Phys. Chem. 72 (1968) 4133; G. Lucovsky, F.L. Galeener, J. Non-Cryst. Solids 35-36 (1980) 1209.

[14] P.M. Bridenbaugh, G.P. Espinosa, J.E. Griffits, J.C. Phillips, J.P. Remeika, Phys. Rev. B20 (1979) 4140; S. Sugai, Phys. Rev. B35 (1987) 1345.

[15] E.I. Kamitsos, J.A. Kapoutsis, G.D. Chryssikos, G. Taillades, A. Pradel, M. Ribes, J. Solid-State Chem. 112 (1994) 255.

[16] L. Koudelka, M. Pisarcik, L.N. Blinov, M.S. Gutenev, J; Non-Cryst. Solids 134 (1991) 86; P. Boolchand, M. Jin, D.I. Novita, S. Chakravarty, J. Raman Spectrosc. 38 (2007) 660.

[17] D.L. Price, M. Misawa, S. Susman, T.I. Morrison, G.K. Shenoy, M. Grimsditch, J. Non-Cryst. Solids 66 (1984) 443; D.L. Price, S. Susman, A.C. Wright, J. Non-Cryst. Solids 97-98 (1987) 167.

[18] A.C. Barnes, M.A. Hamilton, P. Buchanan, M.-L. Saboungi, J. Non-Cryst. Solids 250-252 (1999) 393; A.C. Hannon, Nucl. Instr. Methods A551 (2005) 88.

[19] J. Neuefeind, K.-D. Liss, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 100 (1996) 1341.

[20] T. Egami, S.J.L. Billinge, Underneath the Bragg peaks: structural analysis of complex materials (Pergamon Press, Oxford, 2003), 404 pp.

[21] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelincourt, F. Fillaux, Techniques de l'ingénieur, P2 (865) 1 (1999).

[22] M. Defranceschi, Techniques de l'Ingénieur (2013).

[23] P. Hohenberg, W. Kohn, Physical Review B 136 (1964) 864-B871.

[24] W. Kohn, L. J. Sham, Physical Review A 140 (1965) A1133-A1138.

[25] A. D. Becke, The Journal of Chemical Physics 98 (1993) 5648.

[26] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Physical Review B 37 (1988) 785.

[27] A. Cuisset, F. Hindle, J. Laureyns, et E. Bychkov, « Structural analysis of xCsCl (1− x) Ga2S3 glasses by means of DFT calculations and Raman spectroscopy », Journal of Raman Spectroscopy, vol. 41, no 9, p. 1050-1058, 2010.

[28] Y. Waseda, The structure of non-crystalline materials: liquids and amorphous solids. McGraw-Hill New York, 1980.

[29] T. E. Faber et J. M. Ziman, « A theory of the electrical properties of liquid metals », Philosophical Magazine, vol. 11, no 109, p. 153-173, 1965.

[30] D. Waasmaier et A. Kirfel, « New analytical scattering-factor functions for free atoms and ions », Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography, vol. 51, no 3, p. 416-431, mai 1995.

[31] B. L. Henke, E. M. Gullikson, et J. C. Davis, « X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at E = 50-30,000 eV, Z = 1-92 », Atomic Data and Nuclear Data Tables, vol. 54, no 2, p. 181-342, juill. 1993.

[32] S. Sasaki, « Numerical tables of anomalous scattering factors calculated by the Cromer and Liberman's method », KEK Report, vol. Vol. 88, no No. 14, p. 1-136, janv. 1989.

[33] 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 NonCrystalline Solids, vol. 179, p. 84-115, nov. 1994.

[34] B. E. Warren et R. L. Mozzi, « Multiple scattering of X-rays by amorphous samples », Acta Crystallographica, vol. 21, no 4, p. 459-461, oct. 1966.

[35] 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, no 5, p. 600-602, sept. 1975.

[36] E. Lorch, « Neutron diffraction by germania, silica and radiation-damaged silica glasses

», J. Phys. C: Solid State Phys., vol. 2, no 2, p. 229, févr. 1969.

[37] S. Susman, K. J. Volin, D. G. Montague, et D. L. Price, « The structure of vitreous and liquid GeSe2: a neutron diffraction study », Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 125, no 1-2, p. 168-180, nov. 1990.

[38] 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, no 6, p. 3895-3909, août 1996.

[39] 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.

[40] G. Eulenberger, «Die Kristallstruktur des Thallium(I)thiogermanats TI4Ge4S10,» *Acta Cryst. B32 (1976) 3059-3063.*

[41] G. Eulenberger, «Tetrathalllum(1)-di-/μ-thio-tetrathiodigermanat,» *Acta Cryst. B34 (1978) 2614-2616.*

[42] G. Eulenberger, «Die Kristallstruktur des Thallium(I)thiogermanats Tl4GeS4,» *Z. Kristallogr. 145 (1977) 427-436.*

[43] G. Dittmar, «H. Schäfer, Die Kristallstruktur von H.T.-GeS2,» *Acta Cryst. B31 (1975) 2060-2064.*

[44] G. Dittmar, H. Schäfer, «Die Kristallstruktur von L.T.-GeS2,» *Acta Cryst.*, B32 (1976) 1188-1192.

[45] K. O. Klepp, M. Zeitlinger, «Crystal structure of tetracesium decasulfidotetragermanate, Cs4Ge4S10,» *Z. Kristallogr. New Crystal Structures 215 (1) (2000) 7-8.*

[46] C. Köster, A. Lindemann, J. Kuchinke, C. Mück-Lichtenfeld, B. Krebs , «Syntheses, crystal structures and vibrational properties of Rb4Si4S10 and Rb4Si4Se10,» *Solid State Sciences 4 (2002) 641–650.*

[47] C. R. Nelson, S. A. Poling, S. W. Martin, «Synthesis and characterization of potassium, rubidium, and cesium thiogermanate glasses,» *J. Non-Cryst. Solids 337 (2004) 78–85.*

[48] J. Olivier Fourcade, E. Philippot, M. Ribes, M. Maurin, «Structure cristalline du thiogermanate de sodium Na2GeS3,» *C. R. Acad. Sci. Paris C274 (1972) 1185-1187.*

[49] B. Barrau, M. Ribes, M. Maurin, A. Kone, J.-L. Souquet, «Glass formation, structure and ionic conduction in the Na2S-GeS2 system,» *J. Non-Cryst. Solids* , 37 (1980) 1-14.

[50] P. Masselin, D. Le Coq, A. Cuisset, E. Bychkov, «Spatially resolved Raman analysis of laser induced refractive index variation in chalcogenide glass,» *Opt. Mater. Express 2 (2012) 1768-1775.*

[51] I. Petri, P. S. Salmon, A neutron diffraction study of glassy GeS2, J. Non-Cryst. Solids 293-295 (2001) 169-174. .

[52] E. Bychkov, M. Miloshova, D. L. Price, C. J. Benmore, A. Lorriaux, Short, intermediate and mesoscopic range order in sulfur-rich binary glasses, J. Non-Cryst.

Solids 352 (2006) 63–70. .

[53] A. Bytchkov, G. J. Cuello, S. Kohara, C. J. Benmore, D. L. Price, E. Bychkov, Unraveling the atomic structure of Ge-rich sulfide glasses, Phys.Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 8487-8494.

[54] J. E. Griffiths, J. C. Phillips, G. P. Espinosa, J. P. Remeika, P. M. Bridenbaugh, Assignment of the companion A1c line in Gex(S, Se)1−x glasses, Phys. Stat. Solidi B 122 (1984) K11–K15.

[55] S. Sugai, Stochastic random network model in Ge and Si chalcogenide glasses, Phys. Rev. B 35 (1987) 1345–1361.

[56] K. Inoue, O. Matsuda, and K. Murase, Raman spectra of tetrahedral vibrations in crystalline germanium dichalcogenides, GeS2 and GeSe2, in high and low temperature forms, Solid State Commun. 79 (1991) 905–910.

[57] G. Lucovsky, F. L. Galeener, R. C. Keezer, R. H. Geils, H. A. Six, Structural interpretation of the infrared and Raman spectra of glasses in the alloy system Ge1−xSx, Phys. Rev. B 10 (1974) 5134–5146.

[58] I. P. Kotsalas, C. Raptis, High-temperature structural phase transitions of GexS1−x alloys studied by Raman spectroscopy, Phys. Rev. B 64 (2001) 125210.

[59] K. Jackson, A. Briley, S. Grossman, D. V. Porezag, M. R. Pederson, Raman-active modes of a−GeSe2 and a−GeS2: a first-principles study, Phys. Rev. B 60 (1999) R14985–R14989.

[60] S. Blaineau, P. Jund, Vibrational signature of broken chemical order in a GeS2 glass: A molecular dynamics simulation, Phys. Rev. B 69 (2004) 064201.

[61] J.-C. Jumas, J. Olivier Fourcade, F. Vermot-Gaud-Daniel, M. Ribes, E. Philippot, M. Maurin, Etude structurale de thiocomposés à groupements anioniques de type -pyro-, Na6X2S7 (X = Ge, Sn) et Ba3Sn2S7, Rev. Chim. Miner. 11 (1974) 13-26. .

[62] O. Gorochov, Les composes Ag8MX6 (M = Si, Ge, Sn et X = S, Se, Te), Bull. Soc. Chim. France, 1968, 2263-2275.

[63] N. Chbani, X. Cai, A.M. Loireau-Lozac'h, M. Guittard, Ternaire argent-germanium-soufre. Quasibinaire disulfure de germanium – sulfure d’argent. Conductivité électrique du verre le plus riche en argent, Mater. Res. Bull., 1992, 27, 1355-1361.

[64] G.Eulenberger, «Die Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikation von Ag8GeS6,» *Monatsh. Chemie,* 108 (1977) 901-913.

[65] A. Nagel, K.-J. Range, Verbindungsbildung im System Ag2S-GeS2-AgI, Z. Naturforsch. B, 1978, 83, 1461-1464.

[66] J. Mandt, B. Krebs, Darstellung, Struktur und Eigenschaften von Ag10Si3S11, Z. Anorg. Allg. Chem., 1976, 420, 31-39.

[67] A. O. Fedorchuk, G. Lakshminarayana, Y. O. Tokaychuk, O. V. Parasyuk, The crystal structure of novel silver sulphogermanate Ag10Ge3S11, J. Alloys Compd., 2013, 576, 134–139.

[68] G. Eulenberger, «Die Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikation von Ag8GeS6,» *Monatsh. Chemie,* 108 (1977) 901-913.

[69] M. Balakrishnan, M. N. Kozicki, C. D. Poweleit, S. Bhagat, T. L. Alford, M. Mitkova, Crystallization effects in annealed thin GeS2 films photodiffused with Ag, J. Non-Cryst. Solids, 2007, 353, 1454–1459.

[70] C. Rau, P. Armand, A. Pradel, C. P. E. Varsamis, E. I. Kamitsos, D. Granier, A. Ibanez, E. Philippot, Mixed cation effect in chalcogenide glasses Rb2S-Ag2S-GeS2, Phys. Rev. B 63 (2001) 184204.

[71] G.N.Greaves, «EXAFS, glass structure and diffusion,» *Philos.Mg.,* B 60, 793 (1989).

[72] L.Cormier, G.Calas, B.Beuneu, «Structure of single and mixed alkali Li-Rb borate glasses by neutron diffraction,» *J.of Non-Cryst.Solids,* 353 (2007) 1779-1784.

[73] A.Vegiri, C.-P.E.varsamis, E.I.Kamitsos, «Molecular dynamics investigation of mixed-alkali borate glasses: Short-range order structure and alkali-ion environments,» *Phys.Review B,* B80 (2009) 184202.

[74] C.D.Hanson, T.Egami, «Distribution of Cs+ ions in single and mixed alkali silicate glasses from energy dispersive x-ray diffraction,» *J.of Non-Cryst.Solids,* 87 (1986) 171-184.

[75] A.Hall, J.Swenson, S.Adams, C.Meneghini, «Mixed mobile ion efect and cooperative motions in silver-sodium phosphate glasses,» *Phys.Review Letters,* 101 (2008) 195901.

[76] S.Faske, B.Koch, S.Murawski, R.Kuchler, R.Bohmer, J.Melchior, M.Vogel, «Mixed-cation LixAg1-xPO3 glasses studied by Li6, Li7 and Ag109 stimulated-echo NMR spectroscopy,» *Phys.Review B,* 84 (2011) 024202.

[77] Sung Keun Lee, Jonathan F. Stebbins, «Nature of Cation Mixing and Ordering in Na-Ca Silicate Glasses and Melts,» *J. Phys. Chem.,* 107, (2003) 3141-3148.

[78] H. F.Behrends, «Mixed-alkali effects in aluminophosphate glasses: A re-examination of the system [xNa2O(1-X)Li2O]0.46[yAl2O3(1-Y)P2O5]0.54,» *J.Phys.Chem.,* 115 (2011) 17175-17183.

[79] M. Kassem, A. Sokolov, A. Cuisset, T. Usuki, S. Khaoulani, P. Masselin, D. Le Coq, J. C. Neuefeind, M. Feygenson, A. C. Hannon, C. J. Benmore, E. Bychkov, Mercury sulfide dimorphism in thioarsenate glasses, J. Phys. Chem. B 120 (2016) 5278-5290.

[80] S. C. Moss, D. L. Price, Random packing of structural units and the first sharp diffraction peak in glasses. In: Physics of Disordered Materials, D. Adler, H. Fritzsche, S. R. Ovshinsky, Eds. (Plenum, New York, 1985) pp 77−95.

[81] S. R. Elliott, Medium-range structural order in covalent amorphous solids, Nature 354 (1991) 445−452.

[82] S. Le Roux, P. Jund, Ring statistics analysis of topological networks: New approach and application to amorphous GeS2 and SiO2 systems, Comput. Mater. Sci. 49 (2010) 70−83.

[83] M. Celino, S. Le Roux, G. Ori, B. Coasne, A. Bouzid, M. Boero, C. Massobrio, First-

principles molecular dynamics study of glassy GeS2: Atomic structure and bonding properties, Phys. Rev. B 88 (2013) 174201.

[84] J. Akola, A. Sokolov, E. Bychkov, Combined RMC/DFT-MD study of Ge-S glasses, unpublished results.

[85] M. Bokova, I. Alekseev, D. Kalyagin, V. Tsegelnik, Yu. Ermolenko, E. Bychkov, 204Tl tracer diffusion and conductivity in thallium thiogermanate glasses, Solid State Ionics 253 (2013) 101-109.

[86] M. Bokova, I. Alekseev, E. Bychkov, 204Tl tracer diffusion and conductivity in thallium germanium sulphide glasses over a wide composition range, J. Electroceram. 34 (2015) 63-68.

[87] M. Bokova, unpublished results on electrical conductivity in crystalline thallium thiogermanates.

[88] I. Alekseev, unpublished results on 204Tl tracer diffusion in crystalline Tl2S.

[89] E. Philippot, M. Ribes, O. Lindqvist, Structure cristalline de Na4Ge4S10, Rev. Chimi. Miner. 8 (1971) 477-489.

[90] A. C. Hannon, XTAL: a program for calculating interatomic distances and coordination numbers for model structures, Rutherford Appleton Laboratory Report RAL-93-063 (1993).

[91] I. T. Penfold, P.S. Salmon, Glass formation and short-range order in chalcogenide materials: The (Ag2S)x(As2S3)1−x ($0 \leq x \leq 1$) pseudobinary tie line, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 2164-2168.

[92] R. J. Dejus, S. Susman, K. J. Volin, D. G. Montague, D. L. Price, Structure of vitreous Ag-Ge-Se, J. Non-Cryst. Solids 143 (1992) 162-180.

[93] C. J. Benmore, P. S. Salmon, Structure of fast ion conducting and semiconducting glassy chalcogenide alloys, Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 264-2167.

[94] E. Bychkov, D. L. Price, Neutron diffraction studies of Ag S–As S glasses in the percolation and modifier-controlled domains, Solid State Ionics 136–137 (2000) 1041–1048.

[95] E. Bychkov, Superionic and ion-conducting chalcogenide glasses: Transport regimes and structural features, Solid State Ionics 180 (2009) 510–516.

[96] L. C. Bourne, S. C. Rowland, A. Bienenstock, Radial distribution function studies of glassy germanium-silver-chalcogen alloys, J. Phys. Coll. 42 (1981) C4-951-C4-954.

[97] P. Armand, A. Ibanez, J.-M. Tonnerre, B. Bouchet-Fabre, E. Philippot, Structural characterization of Ag2GeS3 glass by anomalous wide-angle x-ray scattering, Phys. Rev. B 56 (1997) 10852-10859.

[98] D. Fontanari, A. Sokolov, RMC/DFT modelling of glassy (Ag2S)0.45(GeS2)0.55, unpublished results.

[99] R. L. McGreevy, L. Pusztai, Reverse Monte Carlo simulation: A new technique for the

determination of disordered structures, Mol. Simul. 1 (1988) 359−367.

[100] O. Gereben, L. Pusztai, Structure of amorphous semiconductors: Reverse Monte Carlo studies on a-C, a-Si and a-Ge, Phys. Rev. B 50 (1994) 14136−14143.

[101] R. L. McGreevy, Reverse Monte Carlo modelling. J. Phys. Condens. Matter 13 (2001) R877−R913.

[102] O. Gereben, P. Jóvári, L. Temleitner, L. Pusztai, A new version of the RMC++ Reverse Monte Carlo programme, aimed at investigating the structure of covalent glasses. J. Optoelectron. Adv. Mater. 2007, 9, 3021−3027.

[103] O. Gereben, L. Pusztai, Extension of the invariant environment refinement technique + Reverse Monte Carlo method of structural modelling for interpreting experimental structure factors: the cases of amorphous silicon, phosphorus, and liquid argon. J. Chem.

[104] J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schimann, J. VandeVondele, CP2K: atomistic simulations of condensed matter systems. Wiley Interdiscipl. Reviews: Computational Molecular Science 4 (2014) 15-25.

[105] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865-3868.

[106] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136406.

[107] J. VandeVondele, J. Hutter, Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases, J. Chem. Phys. 127 (2007) 114105.

[108] F. Weigend, R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, Phys. Chem. Chem. Phys. 7 (2005) 3297-3305.

[109] S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter, Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. Phys. Rev. B 54 (1996) 1703-1710.

[110] J. Akola, B. Beuneu, R. O. Jones, P. Jóvári, I. Kaban, J. Kolář, I. Voleská, T. Wágner, Structure of amorphous Ag/Ge/S alloys: experimentally constrained density functional study, J. Phys.: Condens. Matter 27 (2015) 485304.

[111] A. Cuisset, DFT modelling of Raman spectra in sulphur clusters, unpublished results.

[112] P. Boolchand, J. Grothaus, M. Tenhover, M. A. Hazle, R. K. Grasselli, Structure of GeS_2 glass: Spectroscopic evidence for broken chemical order, Phys. Rev. B 33 (1986) 5421-5434.

[113] I. P. Kotsalas, C. Raptis, High-temperature structural phase transitions of Ge_xS_{1-x} alloys studied by Raman spectroscopy, Phys. Rev. B 64 (2001) 125210.

[114] P. Masselin, D. Le Coq, A. Cuisset, E. Bychkov, Spatially resolved Raman analysis of laser induced refractive index variation in chalcogenide glass, Opt. Mater. Express 2 (2012) 1768-1775.

[115] C. Y. Jones, J. C. Bryan, K. Kirschbaum, J. G. Edwards, Refinement of the crystal structure of digallium trisulfide, Ga2S3, Z. Kristallogr. NCS 216 (2001) 327-328..

[116] M. F. Thorpe, D. J. Jacobs, M. V. Chubynsky, J. C. Phillips, Self-organization in network glasses, J. Non-Cryst. Solids 266-269 (2000) 859-866.

[117] J. C. Phillips, Topology of covalent non-crystalline solids I: Short-range order in chalcogenide alloys, J. Non-Cryst. Solids 34 (1979) 153-181.

[118] A. Tverjanovich, Yu. S. Tveryanovich, S. Loheider, Raman spectra of gallium sulfide based glasses, J. Non-Cryst. Solids 208 (1996) 49-55..

[119] J. Heo, J. M. Yoon, S.-Y. Ryou, Raman spectroscopic analysis on the solubility mechanism of La^{3+} in GeS_2-Ga_2S_3 glasses, J. Non-Cryst. Solids 238 (1998) 115-123.

[120] C. Lin, L. Calvez, H. Tao, M. Allix, A. Moreac, X. Zhang, X. Zhao, Evidence of network demixing in GeS_2–Ga_2S_3 chalcogenide glasses: A phase transformation study, J. Solid State Chem. 184 (2011) 584–588.

[121] M. Le Toullec, P. S. Christensen, J. Lucas, R. W. Berg, A new family of vitreous materials: the cesium aluminum or gallium thiohalide glasses, Mater. Res. Bull. 22 (1987) 1517-1523.

[122] F. Hindle, M. Miloshova, E. Bychkov, C. J. Benmore, A. C. Hannon, Structural analysis of xCsCl (1−x)Ga2S3 glasses, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 134–137.

[123] A. Kuhn, A. Chevy, Refinement of the 2H GaS β-type, Acta Cryst. B 32 (1976) 983-984.

[124] M. P. Pardo, J. Flahaut, Sur une nouvelle forme de GaS, rhomboédrique 3R métastable: formation et étude structurale, Mater. Res. Bull. 22 (1987) 323-329..

[125] F. G. Edwards, J. E. Enderby, R. A. Howet, D. I. Page, The structure of molten sodium chloride, J. Phys. C: Solid State Phys. 8 (1975) 3483-3491.

[126] S. Biggin, J. E. Enderby, Comments on the structure of molten salts, J. Phys. C: Solid State Phys. 15 (1982) L305-L309.

[127] T. Koishi, S. Tamaki, Structure and transport properties of molten NaCl and AgI by computer simulation, J. Non-Cryst. Solids 250-252 (1999) 501-505.

[128] H.-J. Deiseroth, M. Wagener, E. Neumann, $(AgI)_2Te_6$ and $(AgI)_2Se_6$: New composite materials with cyclic Te_6 and Se_6 molecules stabilized in the ‘‘solid solvent’’ AgI, Eur. J. Inorg. Chem. (2004) 4755-4758.

[129] A. Pfitzner, S. Reiser, $(CuI)_3P_4Se_4$: β-P_4Se_4 cages between columns of copper iodide, Inorg. Chem. 38 (1999) 2451-2454.

[130] P. Schwarz, J. Wachter, M. Zabel, PAs_3S_3 cage as a new building block in copper halide coordination polymers, Inorg. Chem. 50 (2011) 8477–8483.

[131] S. I. Troyanov, T. Krahl, E. Kemnitz, Crystal structures of GaX3 (X = Cl, Br, I) and

AlI3, Z. Krist. 219 (2004) 88-92.

[132] G. V. Girichev, N. I. Giricheva, V. A. Titov, T. P. Chusova, Structural, vibrational and energetic characteristics of gallium and indium halide molecules, J. Struct. Chem. 33 (1992) 362-371.

[133] A. Haaland, A. Hammel, K.-G. Martinsen, J. Tremmel, H. V. Volden, Molecular structures of monomeric gallium trichloride, indium trichloride and lead tetrachloride by gas electron diffraction, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1992) 2209–2214.

[134] V. L. Cherginets, V. N. Baumer, S. S. Galkin, L. V. Glushkova, T. P. Rebrova, Z. V. Shtitelman, Solubility of Al2O3 in some chloride-fluoride melts, Inorg. Chem. 45 (2006) 7367-7371.

[135] P. Fontana, J. Schefer, D. Pettit, Characterization of sodium chloride crystals grown in microgravity, J. Cryst. Growth 324 (2011) 207-211.

[136] J. E. Nickels, M. A. Fineman, W. E. Wallace, X-ray diffraction studies of sodium chloride – sodium bromide solid solutions, J. Phys. Chem. 53 (1949) 625-628.

[137] H. E. Swanson, M. Mehmel, Sodium iodide, NaI (cubic), National Bureau of Standards 539 (1955) 31-32.

[138] P. R. Bonneau, R. F. Jarvis, R. B. Kaner, Solid-state metathesis as a quick route to transition- metal mixed dichalcogenides, Inorg. Chemi. 31 (1992) 2127-2132.

[139] K. Itoh, T. Fukunaga, Structure of Na2S–GeS2 glasses studied by using neutron and X-ray diffraction and reverse Monte Carlo modelling, Solid State Ionics 180 (2009) 351–355.

Chapitre V
ETUDE DES VERRES CHALCOGENURES DE SYSTEME Tl_2S-Ag_2S-GeS_2 EN TANT QUE MEMBRANES DES CAPTEURS CHIMIQUE POUR LE DOSAGE DE Tl^+ IONS

V.1 Introduction

Les membranes à base de verres chalcogénures et chalcohalogénures sont de nouveaux 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_3^{3-}** et **AsO_4^{3-}**). Par rapport aux dispositifs disponibles dans le commerce et basés sur des matériaux cristallins, les détecteurs chimiques à base de verres chalcogénures montrent :

- Une stabilité, une fiabilité et une durabilité chimique bien meilleure, ce qui est extrêmement important pour des mesures ***in situ*** et ***en continu***. Par conséquent, les capteurs développés peuvent être utilisés pendant de longues périodes sans entretien.
- L'aptitude presque illimitée à doper et à modifier les verres afin de synthétiser des matériaux sensibles présentant des propriétés analytiques plus adaptées et ainsi développer un nouveau capteur.
- Une sensibilité plus élevée de l'ordre du **ppb** et une faible limite de détection.
- Une sélectivité plus élevée en présence de nombreuses espèces interférentes.

L'objectif de cette partie de thèse consiste à développer et utiliser les capteurs à base de verres chalcogénures notamment le capteur sensible aux ions **Tl^{+}** pour le dosage de thallium en solution.

Dans **le tableau V.1** sont présentées les normes en vigueur concernant certains métaux lourds dans les rejets atmosphériques industriels en France et dans l'Union Européenne. Dans la colonne **(4)** sont indiquées les limites des flux pour un contrôle ***in situ***. On constate également que le thallium est situé dans le **1^{er} groupe**, reconnu pour être le plus dangereux du point de vue environnemental et sanitaire. Sa forme ionique **Tl^{+}** est classée parmi les plus toxiques. Le thallium est hautement toxique comme le mercure et le plomb. L'absorption d'une concentration élevée de **Tl** affecte les systèmes nerveux centrale et périphérique, l'appareil digestif et les reins. Une absorption de concentrations plus basses mais régulières provoque la chute de cheveux, les polynévrites, le vomissement, la diarrhée, la dépression etc. **[1].**

Le tableau V.2 présente les données consacrées à l'apparition de thallium dans l'environnement. On a noté l'augmentation de la concentration de thallium provoquée par les rejets industriels dans l'atmosphère **[2].** Il est donc très important de contrôler et surveiller la concentration **Tl^{+}** dans les matières premières, les gaz de combustion, les eaux usées etc. dans les zones industrielles. C'est-à-dire cette recherche consacrée au dosage de thallium en solution aqueuse est très actuelle.

Tableau V.1. Normes relatives aux métaux lourds dans les rejets atmosphériques industriels en France et dans l'Union Européenne.

№ du groupe	Eléments	Limite de flux pour débuter le contrôle ($g.h^{-1}$)	Limite de flux pour le contrôle in situ ($g.h^{-1}$)	Limite de concentration $mg.Nm^{-3}$
1	Cd, Hg, Tl	1	10 (Cd + Hg)	0.05 par métal 0.1 pour le groupe 1 en entier
2	As, Se, Te	5	50	1
3	Pb	10	100	1
4	Sb, Cr, Co, Cu, Sn, Mn, Ni, V	25	500	5

Tableau V.2. Thallium dans l'environnement **[3]**

Source	µg/L (ppb)	µg/kg (ppb)
Eau potable	7.2	
Eau souterraine, eau de la rivière	20-24	
Sédiments de mer profonde		200–5700
Nodules de manganèse de mer profonde		100000
Centrales au charbon (mondial), kg/an		599000
Minerais de thallium (Lanmuchabg), Hg-Tl Eau de puits, de source, de ruisseaux, de mine.	0.4–2.7	720000–3800000
Minerais de thallium (Nanhua), As-Tl Eau de source, de mine, de laitier.	0.1–16.5	960–1,900
Les minéraux sulfurés: Chalcopyrite Galène Sphalerite Pyrite		 5% 1400–20000 8000–45000 5000–23000
Production de sulfures (mondial), kg/an		15500 (1998)
Pb, Zn, Cu fusion (mondial), kg/an		>160000
Production de la fonte du fer (US), kg/an		>140000
Mobilisation totale de monde, kg/an		>2000000

V.2 Bibliographie

V.2.1 Propriétés chimiques et physiques du thallium.

Les éléments chimiques le bore (**B**), l'aluminium (**Al**), le gallium (**Ga**), l'indium (**In**), le thallium (**Tl**) se trouvent dans le groupe **13** (les métaux pauvres) de système périodique de **Mendeleïev**. Le numéro atomique de thallium est **81** et sa masse atomique – **204.38**. Les éléments du **13ième** groupe ont les propriétés suivantes **[4]:**

- **Ga**, **In** et **Tl** sont très mous ;

- Les températures des fusions sont basses. Elles augmentent selon la direction **Ga → Tl** drastiquement (**29.76°C** Ga→**303.8°C** Tl).
- Les hydroxydes de gallium, indium et aluminium sont amphotères ;
- L'aluminium et le thallium forment les sels doubles de type $\mathbf{M^{I}M^{III}(SO_4)_2{*}4H_2O}$;
- Les composés entre l'hydrogène et **B**, **Al**, **Ga**, **In**, **Tl** ont tendance de se polymériser ;
- Le gallium, l'indium et l'aluminium forment aisément des aluns ($\mathbf{M^{+}M^{3+}(SO_4)_2^{2-}{*}12H_20}$).

Le thallium existe à deux degrés d'oxydation:

- $\mathbf{1^+}$ (les halogénures **TlX** (X=Cl^-, Br^-, I^-), **TlCN**, **TlOH**, $\mathbf{Tl_2O}$, $\mathbf{Tl_2S}$ etc.) ;
- $\mathbf{3^+}$ ($\mathbf{TlCl_3}$, $\mathbf{TlI_3}$, $\mathbf{Tl_2O_3}$, $\mathbf{Tl(NO_3)_3}$ etc.).

Les minéraux contenant zinc, cuivre et fer sont accompagnés très souvent par le thallium. On peut trouver aussi **Tl** dans des micas et des composés avec le potassium. Les minéraux de thallium sont très rares, par exemple la lorandite ($\mathbf{TlAsS_2}$).

V.2.1.1 Le thallium monovalent (Tl^+)

Les composés de thallium ($\mathbf{1^+}$) sont assez stables. Les composés monovalents ressemblent aux ceux des métaux alcalins. Par exemple l'hydroxyde **TlOH** est une base forte et soluble dans l'eau. La plupart de sels de $\mathbf{Tl^+}$ sont incolores.

D'autre coté $\mathbf{Tl^+}$ a des propriétés semblables à celles de l'argent comme la faible solubilité des halogénures, des chromates, des sulfures et des oxydes **[4].**

Le thallium forme les halogénures (**TlF**, **TlCl, TlBr, TlI**) dont la solubilité est faible dans l'eau sauf le fluorure de thallium **TlF.** L'iodure de thallium **TlI** existe dans deux variétés – jaune (système orthorhombique à la température ambiante) et rouge (système réticulaire cubique). La dernière variété est stable jusqu'à plus de **168°C [4].**

$\mathbf{Tl_2S}$ est noir et peut être facilement oxydé. Le sulfate de thallium est un composé cristallin incolore. Il est soluble dans l'eau (**tableau V.3**). Le sulfate de thallium donne des composés doubles avec les sulfates d'aluminium qui appartiennent aux aluns $\mathbf{TlAl(SO_4))_2{*}12H_2O}$.

Habituellement le nitrate de thallium $\mathbf{TlNO_3}$ est synthétisé à partir de l'hydroxyde ou du carbonate de thallium ($\mathbf{1^+}$) avec l'acide nitrique à température ambiante. Il existe dans deux variétés : les cristaux du système réticulaire orthorhombique (à température ambiante) et du système réticulaire cubique (à température supérieure à **143.5°C**). La solubilité du nitrate de thallium augmente avec la température dans l'eau (**tableau V.3**).

La plupart de sels de thallium ($\mathbf{1^+}$) sont solubles. L'évolution de leur solubilité est positive avec l'augmentation de la température (**tableau V.3**).

Tableau V.3. La solubilité des composés de thallium (**1**$^{+}$) dans l'eau **[5], [6].**

	Solubilité (g/100gH_2O)										
	Température (C°)										
	0	**10**	**20**	**30**	**40**	**50**	**60**	**70**	**80**	**90**	**100**
TlCl	0.161	0.240	0.325	-	-	0.783	0.8	-	1.2	-	1.8
TlBr	0.022	0.032	0.048	0.068	0.097	0.132	-	0.250	-	-	-
$TlClO_3$	1.96	2.0	3.77	-	-	11.24	-	-	26.82	-	36.43
$TlClO_4$	5.66	7.44	-	16.47	-	28.37	-	39.51	44.90	-	-
$TlNO_2$	15.15	22.44	28.75	34.73	45.53	55.10	68.40	86.19	-	94.45	-
$TlNO_3$	3.76	5.86	8.72	12.51	17.33	23.33	31.55	41.01	52.60	68.66	80.54
Tl_2SO_4	2.63	3.57	4.64	5.80	-	8.44	9.89	11.31	12.77	14.19	16.06
TlOH	25.44	-	-	39.9	49.5	-	73.8	-	106.0	126.1	148.3
Tl_2SeO_4	-	2.13	2.8	-	-	-	-		8.5	-	10.86

V.2.1.2 Le thallium trivalent (Tl^{3+})

Les composés du thallium trivalent sont peu stables. La réduction des composés de Tl^{3+} jusqu'à Tl^{1+} est facile. Ce sont donc des oxydants forts.

L'hydroxyde du thallium trivalent **$Tl(OH)_3$** est un précipité rouge-brune qui est soluble dans les acides.

L'oxyde de thallium (**III**) **Tl_2O_3** existe dans la variété cristalline cubique (brun). L'augmentation de la température provoque sa désintégration jusqu'à **Tl_2O** et **O_2 [4].**

Tl^{3+} a une forte tendance à la formation des complexes **$M^I[TlX_4]$** ou **$M^I{}_3[TlX_6]$** (ou X=S, Se, Te). Cependant il existe des complexes mixtes avec **Tl** monovalent et trivalent, par exemple **$Tl^I{}_3[Tl^{III}S_3]$**, **$Tl^I[Tl^{III}S_2]$, $Tl^I[Tl^{III}Se_2]$ [4].**

Le chlorure de thallium **$TlCl_3*4H_2O$** est un cristal incolore qui se décompose dans l'air humide. **$TlCl_3$** forme des complexes avec les ions du chlore, par exemple **$M^I{}_3[TlCl_6]$** et **$M^I{}_2[TlCl_5*H_2O]$.** Le chlorure de thallium trivalent peut s'associer avec les molécules neutres. Le bromure de thallium **$TlBr_3$** est moins stable que **$TlCl_3$.** L'iodure de thallium **TlI_3** forme des cristaux noirs avec la structure réticulaire orthorhombique. Les iodures alcalins et le triiodure de thallium donnent des sels doubles rouges comme **$M^I[TlI_4]$.** Le fluorure de thallium **TlF_3** réagit avec l'eau et forme **$Tl(OH)_3$ [4].**

Dans le **tableau V.4** on peut trouver les constantes d'instabilité des complexes de thallium **3**$^{+++}$ en solution aqueuse.

Tableau V.4. La constante d'instabilité de complexes de thallium Tl^{3+} (pK=-lgK) **[6].**

№		pK $_1$	pK $_{1,2}$	pK$_{1,2,3}$	pK$_{1,2,3,4}$
1	**(NH_3)**	?	?	?	17(?)
3	**(Cl^-)**	8.14	13.60	15.78	18.00
4	**(Br^-)**	9.7	16.6	21.2	23.9
5	**(I^-)**	11.41	20.88	27,60	31.82
6	**(OH^-)**	12.86	25.37	-	-
7	**(NO_3^-)**	0.92	-	-	-
13	**(SO_3^{2-})**	?	?	?	41
16	**(CH_3COO^-)**	?	?	?	15.4

Les complexes les plus stables sont ceux formés avec les halogénures (**Cl^-**, **Br^-**, **I^-**) et l'hydroxyde (**OH^-**). Leur stabilité varie de **10^{-13}**→ligand (**OH^-**) à **10^{-1}**→ligand (**NO_3^-**).

V.2.2 Sources du thallium

V.2.2.1 Sources naturelles de thallium dans l'environnement

Le thallium se trouve presque dans tous les milieux de l'environnement. Il est répandu largement dans la croûte continentale (**0.49 ppm**) et dans la croûte océanique (**0.013 ppm**) **[2].** Le thallium est essentiellement présent dans les minerais sulfurés de zinc, de cuivre, de plomb et aussi dans le charbon : **0.1-1.7 mg/kg [2].** Des valeurs plus élevées ont été trouvées dans le granit et le schiste. Des valeurs beaucoup plus élevées ont été découvertes dans les schistes et les charbons riches en produits organiques de la période **Jurassique** : jusqu'à **1000 mg/kg [7].** La lorandite et la crooksite sont les minéraux dont les niveaux de thallium peuvent atteindre jusqu'à **60%**. Il existe des régions dans le monde dont les sources naturelles de thallium sont très élevées, par exemple l'**Alsar** en **Macédoine [8].**

La concentration de thallium dans le sol est environ **0.1-1 mg/kg**, cependant dans les certaines régions de **Pologne** cette valeur est plus élevée, jusqu'à **5 mg/kg,** tandis qu'elle est plus basse dans les sols maraîchers de certaines parties de la **Chine** – **0.01 mg/kg [8]**. Les sédiments marins de différentes régions ont montré une concentration de thallium de **0.14** à **1.13 mg/kg**. Cette valeur varie de **0.01** à **0.07 mg/kg** dans les petites rivières et les ruisseaux **[7].**

La concentration en thallium dans les plantes est habituellement inférieure à **0.1 mg/kg** de poids sec, mais des niveaux plus élevés ont été trouvés dans l'**Adsar** en **Macédoine** : **17 g/kg**. La famille des **Brassicaceae** contient du thallium dont la concentration est de **1.5 mg/kg [8].**

V.2.2.2 Les sources anthropique de thallium dans l'environnement

On produit **≈15 tonnes** de thallium chaque année dans le monde, cependant on a estimé qu'environ **2000-5000 tonnes/année** sont dues à des procédés industriels **[8].** Les émissions et les déchets solides provenant de la combustion du charbon et de la production de fer et des métaux non-ferreux sont les principales sources anthropiques de thallium. Pourtant il y a d'autres procédés qui participent également aux émissions humaines du thallium comme par exemple la production de sulfures **[2].** Aux Etats-Unis on a déterminé que **≈1000 tonnes/an** de thallium sont rejetés dans l'environnement, dont **350 tonnes** sont émis dans les vapeurs et les poussières atmosphériques, **60 tonnes** sont liés à l'industrie des métaux non-ferreux et plus de **500 tonnes** sont présents dans les déchets solides et liquides **[8].**

L'influence du thallium peut être ressentie dans l'air, l'eau ou la nourriture. Le plus grand effet négatif est la consommation des fruits crus et les légumes verts contaminés par le thallium. Ce sont les centrales électriques à charbon, les usines de ciment, la production de fer qui provoquent l'apparition du thallium dans l'atmosphère. Ces rejets retombent sur les cultures de fruits et de légumes. Le thallium peut alors être absorbé facilement par les racines des plantes et par conséquent apparaître dans la nourriture **[2].**

V.2.2.2.1 Les centrales électriques à charbon

Il faut noter que les centrales électriques notamment celles qui utilisent le lignite et le charbon à partir de la période **Jurassique** fournissent les principales sources d'émission de thallium dans l'atmosphère **[8].** Les émissions de **Tl** dans les gaz de combustion des centrales électriques à charbon peuvent atteindre **700 µg/m^3 [9].** Un certain nombre d'études effectuées dans les centrales électriques à charbon ont déterminé que le thallium se volatilise et se condense à la surface des particules de cendres volantes, dans les parties plus froides du système. Ces particules sont enrichies en poussières de petite taille et de surface développée importante. Il est possible qu'après l'évaporation et la condensation **Tl** peut être **2-10 fois** plus concentré dans les fractions fines de cendres volantes que dans le charbon avant la combustion **[10].**

Tableau V.5. Contenu en thallium dans les cendres volantes **[10]**

Diamètre des particules, µm	Tl mg/kg de cendres volantes
1.1-2.1	76
2.1-7.3	62-67
7.3-11.3	40
>11.3	29

De plus le thallium est concentré dans les plus petites particules qui passent à travers les filtres conventionnels des centrales électriques, restent suspendues dans l'atmosphère pendant

de longues périodes et sont respirables. Le **tableau V.5** présente les exemples du contenu de thallium dans les cendres volantes. Les particules ayant le diamètre moins que **7 µm** sont les plus toxiques et dangereuses car le thallium est préférentiellement concentré sur les surfaces de ces particules et donc sont relativement biodisponibles.

V.2.2.2.2 Les usines de ciment

Il a été observé d'abord en **1977** qu'il y avait un certain effet du thallium sur la végétation autour de l'usine de ciment à **Lengerich** (**Allemagne**). Mais personne n'a pas fait attention jusqu'au moment où les lièvres de la même région ont perdu leurs poils. Et alors on a commencé à soupçonner que le thallium était la cause des effets toxiques **[10].** On a découvert que la source de thallium se trouvait dans les résidus de la pyrite **(FeS_2)**. Il a été ajoutée sous forme d'oxyde dans le calcaire en poudre afin de produire des qualités spéciales de ciment.

Les usines de ciment émettent le thallium à cause des cendres volantes avec un diamètre autour de **0.2-0.8 µm [10]**. La concentration en thallium dans la poussière émise à **Lengerich** (**Allemagne**) était environ **2.5 mg/m^3**. Presque toute la quantité était sous forme soluble de **TlCl**. L'efficacité des filtres par rapport aux poussières de ciment était en **99%** tandis qu'elle était de **50 %** par rapport aux particules avec **Tl**. En conséquence **≈140-200g/h** de thallium ont été émis **[10].**

V.2.2.2.3 Les industries de la production de métaux.

Il a été estimé que dans le monde entier plus de **600 tonnes/an** de thallium sont émis à cause de la métallurgie non-ferreuse de plomb, de cuivre et de zinc **[10].** Les émissions de thallium des fonderies peuvent varier considérablement d'une usine à l'autre. Elles dépendent de la concentration de thallium dans les matières premières et de la technologie utilisée. Pour cette raison les rejets mondiaux peuvent être quantifiés approximativement. Il a été déterminé qu'environ **90 tonnes** de thallium peuvent être jetées chaque année dans l'atmosphère à cause de la production des métaux non-ferreux aux **Etats-Unis**, au **Canada** et en **Allemagne [10].**

V.2.2.3 L'effet toxique de thallium

Dans le passé, **Tl** était largement utilisé dans la médecine pour le traitement des maladies vénériennes, de teigne, de tuberculose et de malaria. L'observation des effets secondaires de thallium a conduit à des études toxicologiques plus détaillées après **1918** et son utilisation médicale a été abandonnée après **1945 [10].** Avant **1934** il a été fait le bilan sur les intoxications de thallium. Il a été constaté que **8006** enfants ont été traités avec une dose de

thallium **8 mg/kg** contre la teigne **[8].** Il y avait une intoxication dans **447** cas et **8** enfants sont morts **[10].**

La large utilisation de thallium en tant que le rodenticide (pour élimination des rats et d'autres rongeurs) a entraîné la mort d'un grand nombre de chiens, de chats, de blaireaux, de martres sauvages et de renards rouges. En plus la teneur élevée en thallium dans la végétation a provoqué l'empoisonnement des animaux de ferme. En raison de sa toxicité, l'utilisation de thallium comme le rodenticide a été interdite dans les nombreux pays cependant on l'utilise encore dans certains pays sous-développés **[10].**

L'empoisonnement par le thallium peut être deux types : aigu et chronique. L'empoisonnement aigu affecte le système nerveux central, les reins, l'appareil digestif, la peau. En plus on observe la polynévrite, les convulsions, l'inquiétude, l'insomnie, l'absence de l'appétit, la diarrhée. Les empoisonnements chroniques provoquent d'abord la trouble du sommeil, l'excitation. Les douleurs dans les articulations des pieds, la faiblesse dans les membres, les convulsions des muscles, le tremblement des paupières, la perte des cheveux, le dégout, le vomissement sont constatés en quelques semaines ou mois. Il est possible de remarquer aussi la dépression, les déséquilibres psychiques **[1].**

Par exemple l'empoisonnement chronique a été observé en **Chine** à cause de la contamination du sol des jardins après le transfert de déchets provenant de l'extraction des minerais de mercure et de charbon qui contenaient **25-106 mg de Tl/kg [8].** Habituellement les effets chroniques sont observés parmi la population qui habite à proximité des centrales électriques à charbon, des fonderies minérales, des usines de ciment **[8].**

Dans **le tableau V.6** on peut voir les valeurs limites de concentration du thallium, qui étaient définies par l'institut national de recherche et de sécurité. On trouve aussi les valeurs moyennes d'expositions (**VME**).

Tableau V.6. Les valeurs limites de concentration de thallium.

	Valeur limite	**Les notes**
Thallium	VME = 0.1 mg/m^3 **[11]**	VME - valeurs limites moyennes d'exposition (sur 8 heures, et en milieu professionnel)
Le thallium dans l'eau de boisson	2 μg/L **[12]**	
Le thallium dans les eaux usées	140 μg/L **[3]**	
Le thallium dans le gaz de fumée	0.2 mg/m^3 **[3]**	République fédérale d'Allemagne
Le thallium dans le sol	1 mg/kg **[3]**	République fédérale d'Allemagne

V.2.3 Méthodes chimiques et physico-chimiques de dosage du thallium

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

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

Les méthodes massiques : le dosage du thallium est réalisé par précipitation sous forme des composés insolubles **[13]** : Les composés utilisés sont :

a) sulfure de thallium (**I**) (**Tl_2S** PS=**$5*10^{-21}$**) ;

b) chromate de thallium (**I**) (**Tl_2CrO_4** PS=**$9.8*10^{-13}$**) ;

c) iodure de thallium (**I**) (**TlI** PS=**$6.5*10^{-8}$**) **[6].**

Le sulfure de thallium est environ **3** fois moins soluble que **TlI**. Mais il est **2** fois moins soluble par rapport **Tl_2CrO_4** donc la limite de détection du premier composé est la plus basse.

Les précipités obtenus sont bien stables et on peut facilement sécher et peser. Le poids minimal d'échantillon pesé est **0.001 mg [14]** pour les balances avec une haute exactitude (les microbalances et les ultra-microbalances).

Il existe deux méthodes volumiques **[13]** :

1. La titration de thallium (**III**) par un réducteur.

Les échantillons qui contiennent le thallium (**I**) doivent être oxydées d'abord. On utilise l'eau bromée en excès comme un oxydant. Après on élimine tous les traces du brome. Pour ça on ajoute la solution de phénol **5%** (quelques ml) ou on fait bouillir la solution (**3 min**).

On effectue la titration d'iodométrie à base de **la réaction chimique (1)**. La solution de thiosulfate (**$S_2O_3^{2-}$**) est utilisée comme le titrant.

$Tl^{3+} + 3J^- = TlJ\downarrow + J_2$ à pH<1 **(1)**

1 ml de la solution de thiosulfate (**0.1M**) correspond à **10.22 mg** du thallium.

2. La titration de thallium (**I**) par un oxydant.

La solution d'iodate est utilisée comme titrant tandis que le méthylorange **$C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$** s'utilise comme indicateur. **La réaction chimique (2)** de la titration effectuée est suivante :

$JO^{3-} + Cl^- + 6H^+ + 2Tl^+ = JCl + 3H_2O + 2Tl^{3+}$ **(2)**

L'évolution de la quantité de thallium est obtenue parce que **1 ml** de la solution d'oxydant (**0.1M**) correspond à **10.22 mg** du thallium.

Les méthodes colorimétriques sont réalisées à l'aide d'un composé coloré **[13] :**

1. Une des méthodes colorimétriques est basée sur l'oxydation d'iodure. On applique les étapes suivantes :

   a) oxydation du thallium (**I**) par le brome ;

b) élimination de trace du brome par l'ajout du phénol **25%** (**0.25 ml**) ou par l'ébullition de la solution (**3 min**) ;

c) ajout de l'iodure : $\mathbf{Tl^{3+}+3J^{-}=TlJ\downarrow+J_2}$ **;**

d) extraction de l'iode par le tétrachlorure de carbone ;

e) mesure de la densité optique de la solution reçue.

Cette méthode permet de mesurer **500 µg** de thallium.

2. La deuxième méthode colorimétrique est basée sur l'utilisation de la **rhodamine B** :

a) ajout d'eau bromée dans la solution analysée contenue l'acide chlorhydrique ;

b) ébullition de la solution jusqu'à l'élimination de toutes les traces du brome ;

c) refroidissement de la solution et ajout de rhodamine B (**1 ml**) et de benzol (**5 ml)**;

d) séparation de couche du benzol et mesure de la densité optique.

Cette méthode permet mesurer **0.5-10 µg** de thallium **[13].**

Les inconvénients principaux des méthodes classiques de dosage de thallium sont les limites hautes de détection et l'impossibilité d'utilisation sur le terrain.

Les méthodes analytiques utilisées habituellement aujourd'hui pour le dosage du thallium dans l'environnement sont présentées dans **le tableau V.7**. La limite de détection des méthodes spectroscopiques est assez basse. Toutefois ce type d'analyse de thallium a aussi les inconvénients suivants :

- le coût d'acquisition des appareils est surtout très élevé donc tous les laboratoires ne sont pas capables de dépenser de telles sommes d'argent ;
- l'impossibilité de l'utilisation sur le terrain et ***en continu***.

Tableau V.7. Les méthodes analytiques pour la détermination du thallium dans l'environnement **[15].**

Echantillon	Méthode analytique	Limite de détection
L'air	AAS	Sans les données
	ICP/AES	1 µg par échantillon
L'eau	AAS - une aspiration directe	0.1 mg/L
	AAS -la technique de four	1 µg/L
L'eau usée	ICP/AES	40 µg/L
Les déchets solides	AAS- une aspiration directe	0.1 mg/L
	AAS -la technique de four	1 µg/L
	ICP/AES	40 µg/L

Les capteurs chimiques sont des dispositifs utilisés largement pour le dosage de différents types d'ions depuis plus de 100 ans. L'électrode de verre a été mise au point par exemple entre **1906** et **1909 [16], [17], [18].** Ses avantages principaux sont:

- le coût d'acquisition faible ;
- la possibilité de les utiliser ***in situ*** et ***en continu***.

Tableau V.8. La limite de détection des électrodes ioniques sélectives **[19], [20], [21], [22], [23].**

	10^{-8} mol/L	**10^{-7} mol/L**	**10^{-6} mol/L**	**10^{-5} mol/L**
«Radiometer Analytical»	-	CN^-, F^-, S^{2-}	Br^-, Ca^{2+}, Cl^-, Cu2+, I^-, K^+, Na^+, NH_4^+, NO_3^-, Pb_2^+	-
«Orion»	Cu^{2+}, I^-	NH_3, NH_4^+, Cd^{2+}, Ca^{2+}	Br^-, CN^-, F^-, BF_4^-, Pb^{2+},NO_3^-,NO_2^-,ClO_4^-, K^+, Na^+, SCN^-	Cl^-
«Radelkis»	-	I^-	Br^-, CN^-, F^-, S^{2-}, SCN^-, K^+, NH_4^+, Na^+	Ag^+, Cl^-, Ca^{2+}, NO_3^+
«Hach-Lange»	-	NH_3, F^-,	NH_4^+ , Cl-, NO_3^-, Na^+	-
«NICO 2000»	Cu^{2+}, Ag^+, S^{2-}	Ca^{2+}, Cd^{2+}, I^-	NH^{4+}, Ba^{2+}, Br^-, CN^-, F^-, Pb^{2+}, Hg^{2+}, NO_3^-, ClO_4^-, Na^+	Cl^-, NO_2^-, K^+, SCN^-

Tableau V.9. Les types de membrane pour l'identification des ions.

Ions	**«Radiometer Analytical»**	**«Orion»**	**«Radelkis»**	**«Hach-Lange»**	**«NICO 2000»**
	Type de membrane				
Ag^{2+}	-	-	AgS	-	AgS
Hg^{2+}	-	-	-	-	HgS/Ag_2S
Ba^{2+}	-	-	-	-	PVC
NH_3 CO_2 NO_2	-	Capteurs sensible aux différents type de gaz	-	Capteurs sensible au NH_3	
Ca^{2+}	PVC	PVC	PVC	-	PVC
Cd^{2+}	CdS/Ag_2S	CdS/Ag_2S	-	-	CdS/Ag_2S
Br^-	$AgBr/Ag_2S$	$AgBr/Ag_2S$	$AgBr/Ag_2S$	-	$AgBr/Ag_2S$
Cl^-	$AgCl/Ag_2S$	$AgCl/Ag_2S$	$AgCl/Ag_2S$	$AgCl/Ag_2S$	$AgCl/Ag_2S$
CN^-	$AgCN/Ag_2S$	$AgCN/Ag_2S$	$AgCN/Ag_2S$	-	$AgCN/Ag_2S$
Cu^{2+}	CuS/Ag_2S	CuS/Ag_2S	-	-	CuS/Ag_2S
F^-	LaF_3 (dopé avec Eu^{3+})	LaF_3 (dopé avec Eu^{3+})	LaF_3 (dopé avec Eu^{3+})	LaF_3 (dopé avec Eu^{3+})	LaF_3 (dopé avec Eu^{3+})
I^-	AgI/Ag_2S	AgI/Ag_2S	AgI/Ag_2S	-	AgI/Ag_2S
K^+	PVC	PVC	PVC	-	PVC
Na^+	Verre silicate	Verre silicate	Verre silicate	Verre silicate	PVC
NH_4^+	PVC	PVC	PVC	PVC	PVC
NO_3^-	PVC	PVC	PVC	PVC	PVC
NO_2 -	-	PVC	-	-	PVC
Pb^{2+}	PbS/Ag_2S	PbS/Ag_2S	-	-	PbS/Ag_2S
S^{2-}	Ag_2S	Ag_2S	Ag_2S	-	Ag_2S
BF_4^-	-	PVC	-	-	-
SCN-	-	$AgSCN/Ag_2S$	$AgSCN/Ag_2S$	-	$AgSCN/Ag_2S$
ClO_4^-	-	PVC	-	-	PVC

C'est évident qu'il existe depuis longtemps des nombreuses entreprises pour la fabrication des électrodes ioniques sélectives. La plupart des capteurs qui sont en vente ont une limite de détection d'environ **10^{-6} mol/L** (**tableau V.8**). Dans **le tableau V.9** on trouve les

producteurs et les types de membranes commercialisées **[19], [20], [21], [22], [23].** Il faut souligner que pour le dosage des métaux lourds il n'existe qu'un seul type d'électrodes poli-cristallines à base de **Ag_2S** (**tableau V.9**). En plus il est important de souligner qu'il n'y a pas d'entreprise qui produit le capteur pour la détection de l'ion thallium. Donc le développement des capteurs à la base de verres chalcogénures est une continuation logique.

V.2.4 Les capteurs chimiques

Les capteurs chimiques permettent de détecter certaines espèces ioniques dans le milieu aqueux. La partie la plus importante d'un capteur est sa membrane sensible aux ions mesurés. **La figure V.1** présente le schéma d'une des nombreuses classifications des électrodes à membrane sélective **[24]:**

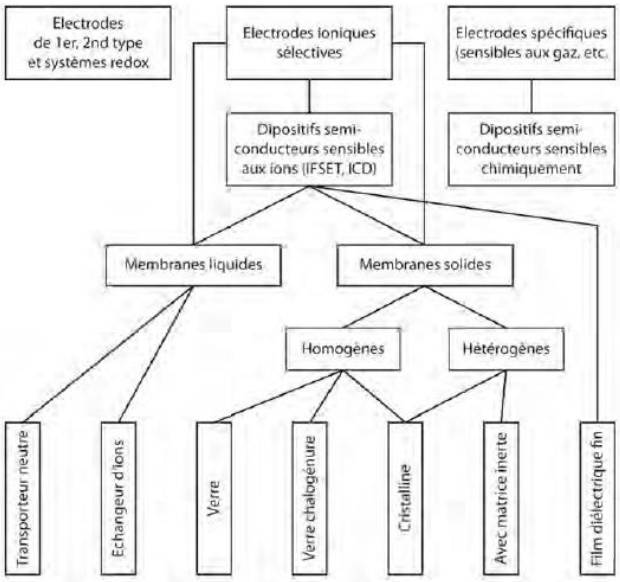


Figure V.1. Schéma de classification des capteurs chimiques

La figure V.1 montre que les capteurs avec une membrane en verre chalcogénures appartiennent au groupe des électrodes avec des membranes solides et aussi homogènes. Les capteurs à base des certaines phases cristallines et aussi les verres silicatés font partie du même groupe.

V.2.5 Généralités sur les capteurs chimiques potentiométriques

Avant de décrire les propriétés des capteurs chimiques il est important de présenter quelques généralités sur les capteurs chimiques.

V.2.5.1 Cellule électrochimique

Le système de mesure est une cellule électrochimique (**figure V.2**) et comprend généralement :

a) une électrode de référence qui garantit un potentiel (E_R) constant quelle que soit la solution étudiée;
b) un capteur chimique dont le potentiel (E_m) est une fonction de la concentration (voir de l'activité ionique) du milieu.

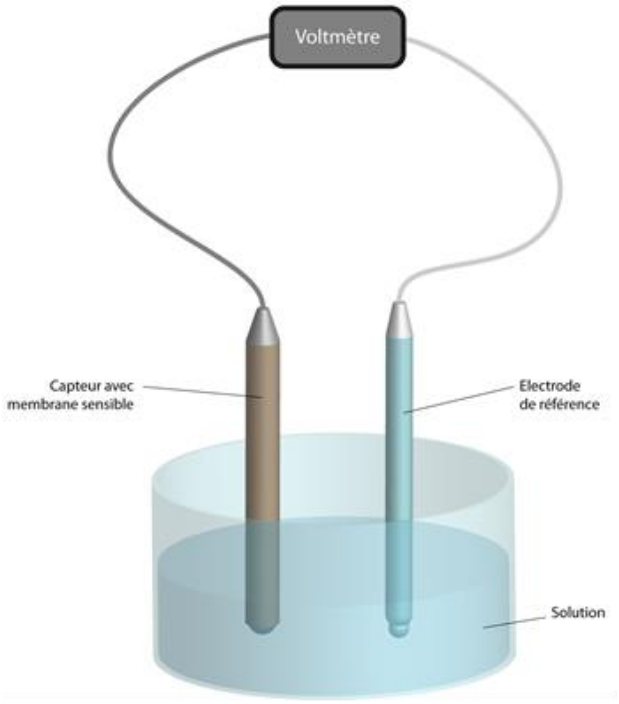


Figure V.2. Schéma d'une cellule électrochimique

Le schéma d'une cellule électrochimique simplifiée est présenté sur **la figure V.2**. Le potentiel du capteur chimique E_m suit la **loi de Nernst [25] :**

$$E_m = E^0 \pm \frac{RT}{z_i F} ln a_i \qquad \textbf{(V.1)}$$

avec:

$\mathbf{a_i}$ → l'activité de l'espèce ionique mesurée ;

$\mathbf{E^0}$ → 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**) ;

$\mathbf{z_i}$ → charge de l'espèce ionique mesuré.

En remplaçant l'activité a_i de l'ion i par la concentration c_i et le coefficient d'activité γ_i ($a_i = c_i\gamma_i$), on obtient :

$$E_m = E^0 \pm 2.303 \frac{RT}{z_i F} log(c_i \gamma_i) \qquad \textbf{(V.2)}$$

Le potentiel total E de la cellule électrochimique simplifiée est alors donné par la relation suivante :

$$E = E_R + E_m = const \pm 2.303 \frac{RT}{z_i F} log(c_i \gamma_i) \qquad \textbf{(V.3)}$$

On peut présenter la cellule électrochimique utilisée autrement :

E_{R1} E_{j1} E_{j1} E_m E_{R2} **(V.4)**

Ag,AgCl | KCl (saturé) || KNO_3 **(0.1 M) ||** $TlNO_3$**,** KNO_3 **(0.1 M) | glass |** $TlNO_3$ **(0.1 M),** $AgNO_3$ **(0.1 M) |Ag**

Electrode de référence Pont salin Solution analysée Electrode à membrane spécifique du thallium

Où :

Ag, AgCl | KCl(saturé) → électrode de référence ;

|| → la double barre représente le potentiel de diffusion ;

Ej_1 → potentiel de diffusion à l'interface entre la solution d'électrode de référence et la solution du pont salin ;

Ej_2 → potentiel de diffusion à l'interface entre la solution de l'électrolyte du pont salin et la solution analysée ;

E_{R1} → potentiel à l'interface **Ag,AgCl | KCl** (saturé);

E_{R2} → potentiel à l'interface $TlNO_3$**,**$AgNO_3$ **|Ag** ;

E_m → potentiel de membrane.

La différence de potentiel globale est la somme de tous les potentiels inter-faciaux de la cellule (**V.6**).

$$E = E_{R1} + E_{R2} + E_{j1} + E_{j2} + E_m \quad \textbf{(V.5)}$$

En supposant que

$$E_{R1} + E_{R2} + E_{j1} + E_{j2} = constante \quad \textbf{(V.6)}$$

la différence de potentiel globale devient identique à celle de **l'équation (V.3).** Cependant, il ne faut pas oublier que le potentiel de diffusion n'est pas toujours constant.

V.2.5.2 Potentiel de jonction liquide

La formation du potentiel de diffusion E_j est présentée sur **la figure V.3**. Il s'établit toujours sur l'interface de la jonction liquide lorsqu'il y a des différences dans les mobilités et (ou) dans les concentrations des ions.

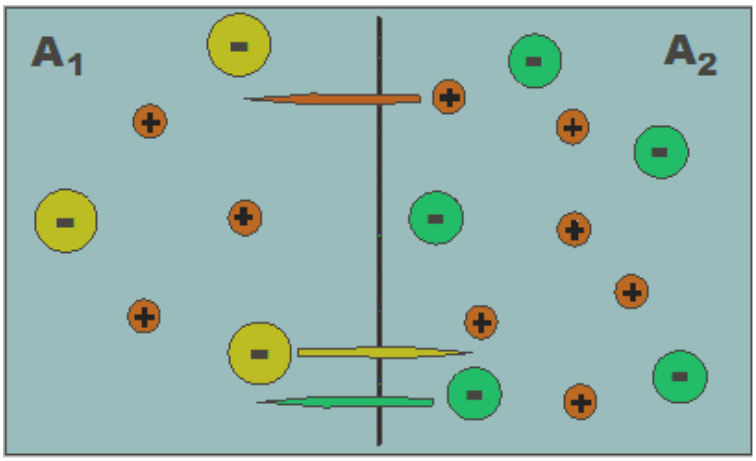


Figure V.3. Schématisation de la formation d'un potentiel de diffusion à l'interface entre deux solutions A_1 et A_2

L'existence d'un potentiel de jonction liquide entre deux électrolytes complique souvent les mesures expérimentales, parce qu'il peut avoir des valeurs significatives et variables. Autrement dit, la différence de potentiel globale ***E*** n'est pas souvent décrite par **l'équation (V.3)** mais par

$$\boldsymbol{E = E_R + E_{j1} + E_{j2} + E_0 \pm 2.303 \frac{RT}{z_i F} log(c_i \gamma_i)} \qquad \textbf{(V.7)}$$

Pour mesurer directement le potentiel de jonction liquide E_j il est nécessaire de connaître les coefficients d'activité des ions γ_i. A son tour, pour mesurer les coefficients d'activité des ions, il faut connaître E_j. C'est une situation thermodynamiquement indéfinie **[26].** Il y a trois solutions possibles pour résoudre ce problème :

- Minimiser le potentiel de jonction liquide en utilisant le pont salin approprié **[26].**
- 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.
- Estimer le potentiel de jonction liquide en utilisant l'équation de **Henderson [27]:**

$$E_j = -\frac{RT}{F} \sum \int \frac{t_i}{z_i} \partial \ln a_i \qquad \textbf{(V.8)}$$

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

V.2.5.3 Electrode de référence

Les exigences principales pour les électrodes de référence sont données par **Janz** et **Ives [28]:**

- Les électrodes de référence doivent être réversibles. La réversibilité peut être estimée par la valeur du courant d'échange ionique à l'interface électrode de référence/électrolyte de référence interne, laquelle doit être très élevée.
- Les électrodes de référence doivent être reproductibles, c'est-à-dire que, -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 (**Hg,Hg_2Cl_2 | $KCl_{saturée}$**), mais aussi l'électrode argent/chlorure d'argent (**Ag,AgCl | $KCl_{(saturé)}$**) correspondent parfaitement à toutes ces conditions et peuvent donc être utilisées comme électrodes de référence.

V.2.5.4 Electrode indicatrice

Les conditions imposées pour les électrodes de référence sont aussi valables pour les capteurs chimiques excepté la quatrième exigence. Bien au contraire, le potentiel du capteur chimique doit être sensible aux espèces ioniques à mesurer et doit suivre la loi de **Nernst**.

Il existe plusieurs types de capteurs chimiques (**Figure V.1**). Les capteurs utilisés comportent une membrane sélective à base de verre chalcogénure.

V.3 Méthodes expérimentales utilisées

Dans ce chapitre on va présenter les méthodes expérimentales pour l'assemblage des capteurs et aussi celles qu'on a utilisé lors de la mesure de leurs caractéristiques.

V.3.1 Assemblage des capteurs

A partir des verres synthétisés selon la procédure décrite au **chapitre I, paragraphe I.2**, on a préparé des capteurs (**Figure V.4**) sensibles au thallium, à base de compositions suivantes :

$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-25GeS-$25GeS_2$ ⇒ 6 capteurs

$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$ ⇒ 16 capteurs

$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$ ⇒ 16 capteurs

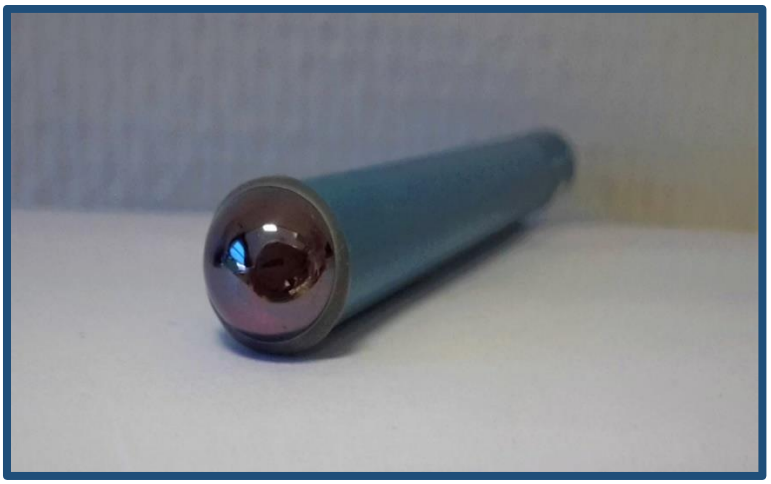


Figure V.4. Capteur chimique avec une membrane sensible aux ions thallium à base de verres chalcogénures

En effet, **GeS** et **GeS_2** jouent le rôle de formateur de réseaux. Le rôle de **Ag_2S** est de maintenir le niveau de la conductivité ionique au système. Enfin **Tl_2S** est introduit pour intégrer des ions **Tl^+** dans le système et ainsi permettre de rendre les capteurs développés plus spécifiques des ions thallium.

La membrane sensible a une taille de **6 mm** de diamètre et une épaisseur de l'ordre **≈4-5 mm**. Elle a été collée à l'extrémité d'un tube **PVC** par l'époxy-résine et on l'a rempli à

l'intérieur par un mélange (**1:1**) des solutions **$TlNO_3$ 10^{-1} M** et **$AgNO_3$ 10^{-1} M** (**2 ml**). L'électrode de référence interne (**Ag**) a été reliée au câble électrique par soudage (**figure V.5**).

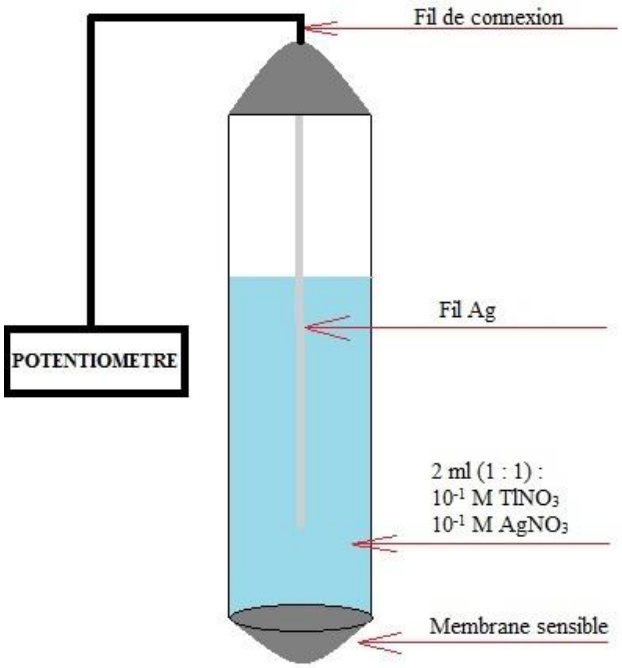


Figure V.5. Le capteur chimique avec contact liquide.

V.3.2 Méthodes appliqués dans les mesures des caractéristiques potentiométriques

Les caractéristiques mesurées des capteurs sont :

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

Les paramètres principaux des électrodes telles que la sensibilité, la limite de détection, l'interférence, la pente sont mis en évidence sur **la figure V.6**. Pour cette étude on s'est limité de déterminer la sensibilité, la limite de détection, la sélectivité par rapport aux ions interférents, l'influence du **pH** et la reproductibilité. Dans les paragraphes suivants on décrit les méthodes expérimentales utilisées pour la détermination de ces caractéristiques.

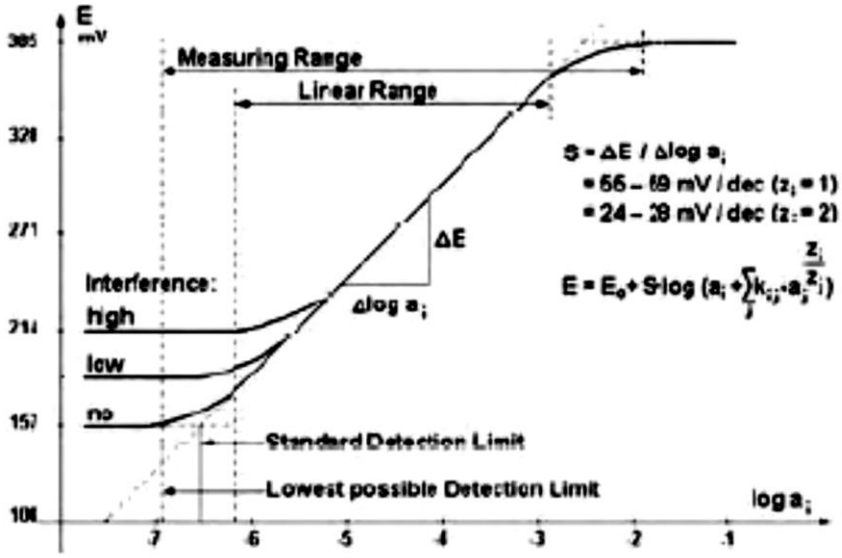


Figure V.6. Exemple classique d'une calibration d'un capteur chimique

V.3.2.1 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 deuxième caractéristique importante des capteurs chimiques est la limite de détection qui correspond à une concentration limite en dessous de laquelle le capteur n'est plus sensible aux ions mesurés.

La sensibilité et la limite de détection ont été mesurées par la réalisation des calibrations dans le domaine de concentrations compris entre $\mathbf{10^{-9}}$ mol/L et $\mathbf{10^{-3}}$ mol/L (**tableau V.10**).

Tableau V.10. La méthode de la titration basée sur les ajouts dosés en calibration.

$C_{mesuré}$ $TlNO_3$ mol/L	µl ajouté $TlNO_3$ (100 ml KNO_3)	$C_{ajoutée}$ $TlNO_3$ mol/L
$1*10^{-9}$	100	10^{-6}
$2*10^{-9}$	100	10^{-6}
$5*10^{-9}$	300	10^{-6}
$1*10^{-8}$	50	10^{-5}
$2*10^{-8}$	100	10^{-5}
$5*10^{-8}$	300	10^{-5}
$1*10^{-7}$	50	10^{-4}
$2*10^{-7}$	100	10^{-4}
$5*10^{-7}$	300	10^{-4}
$1*10^{-6}$	50	10^{-3}
$2*10^{-6}$	100	10^{-3}
$5*10^{-6}$	300	10^{-3}
$1*10^{-5}$	50	10^{-2}
$2*10^{-5}$	100	10^{-2}
$5*10^{-5}$	300	10^{-2}
$1*10^{-4}$	50	10^{-1}
$2*10^{-4}$	100	10^{-1}
$5*10^{-4}$	300	10^{-1}
$1*10^{-3}$	50	10^{0}

Toutes les calibrations étaient effectuées en appliquant la méthode de titration par ajouts dosés. Tous les ajouts sont introduits dans **100 ml** de solution de **KNO_3** avec la concentration **10^{-1} mol/L** (la force ionique constate). Après l'introduction des ajouts un certain temps est nécessaire pour atteindre le potentiel d'équilibre. On utilise souvent la règle empirique qui dit que le potentiel est en équilibre quand il ne se change pas plus que **±2 mV** pendant **2** minutes **[29].** En même temps si on a besoin de connaître le temps d'équilibre précis, on mesure le potentiel en dépendance en mode automatique.

Les solutions standards de **$TlNO_3$** de concentration connue ont été préparées par la méthode des dilutions successives. On commence par la préparation de la solution avec la concentration **10^0 mol/L**. Ensuite on la dilue à **10^{-1} mol/L** etc. jusqu'à **10^{-6} mol/L.**

La solution de support avec force ionique constante était le nitrate de potassium **KNO_3** **10^{-1} mol/L** avec **pH≈7**. Il permet également d'utiliser la concentration des ions au lieu de leur activité et donc d'éviter le calcul des coefficients d'activité des ions. De plus, il stabilise le potentiel de jonction liquide. Afin d'éviter la contamination des solutions standards par les ions **Cl^-** on a également utilisé une électrode de référence combinée donc qui contient un pont salin. Dans ce cas on a réussi à minimiser le potentiel de jonction liquide.

V.3.2.2 Sélectivité en présence d'ions interférents

La sélectivité est un paramètre qui montre la possibilité d'utilisation des capteurs chimiques en présence de différentes espèces interférentes dans la solution mesurée. Plus la valeur du coefficient de sélectivité $K_{Tl^+,M^{z+}}$ est faible, plus le capteur chimique est sélectif. Théoriquement, le coefficient de sélectivité est donné par l'équation d'**Eisenman-Nicolsky [27]:**

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

où :

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

a_y → l'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, on peut utiliser la méthode préconisée par **IUPAC [29]**. Il s'agit de la méthode des solutions mixtes avec deux versions correspondant à une :

- Concentration constante des ions interférents
- Concentration variée des ions interférents

La première méthode 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 deuxième méthode, on fixe la concentration des ions primaires et change la concentration des espèces interférentes. Cette version est utilisée habituellement 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. Typiquement, lorsque l'interférence est forte, on travaille avec une concentration faible qui est généralement de l'ordre de **10^{-3}** à **10^{-4} mol/L**.

V.3.2.3 Reproductibilité

La reproductibilité du potentiel est un paramètre essentiel pour tester la fiabilité des capteurs. La reproductibilité est étudiée en utilisant une série de mesures consécutives dans des solutions standards. La méthode utilisée est suivante : les capteurs restent dans une solution pendant **2** minutes puis on relève la valeur de potentiel. Après ils sont placés à l'air libre et au bout de **2** minutes ils sont plongés dans la même solution. Ensuite cette procédure est répétée dix fois. On obtient donc la reproductibilité du potentiel en fonction du temps. La valeur moyenne du potentiel et surtout l'écart quadratique moyen de cette valeur donnent une bonne estimation de la stabilité et de la reproductibilité de la réponse des capteurs.

V.3.2.4 Stabilité à long temps

La stabilité à long terme est un paramètre important car il est lié surtout aux mesures *en continu.* Expérimentalement on étudie cette caractéristique dans une cellule électrochimique fermée hermétiquement pour éviter l'évaporation de solvant et donc le changement dans la concentration de la solution mesurée. Les études se réalisent pendant au moins un mois. Dans le cadre de ce travail on n'a pas mesuré ce paramètre parce qu'on n'a pas la cellule nécessaire dans notre dispositif.

V.3.2.5 Influence du pH

Les études de l'influence du **pH** sont importantes afin de déterminer le domaine optimal de **pH** dans lequel on peut utiliser les capteurs**.** L'influence du **pH** sur la réponse des capteurs a été étudiée en utilisant les solutions de **$TlNO_3$** dans le domaine de la concentration de **10^{-7} mol/L** à **10^{-1} mol/L**. Les changements de **pH** ont été réalisés avec des ajouts des solutions d'acide nitrique et de l'hydroxyde de potassium. Les détails sont présentés dans le **tableau V.11**.

L'obtention du potentiel d'équilibre pour chaque valeur de **pH** a exigé un long temps. C'est pourquoi les mesures de **pH** ont pris deux jours pour chaque concentration de **$TlNO_3$** :

- **1er jour** : on a réalisé le changement de **pH** de ≈**6** à **1** en ajoutant les solutions de **HNO_3** avec les différentes concentrations d'après **le tableau V.11**;
- **2ème jour** : on a effectué le changement de **pH** de ≈**6** à **9** en ajoutant les solutions de **KOH** avec la concentration **0.1 mol/L**.

Tableau V.11. Les changements de **pH**

C_{HNO3}, mol/L	≈V ajouté, µl	≈pH reçu	C_{KOH}, mol/L	≈V ajouté, µl	≈pH reçu
0.1	25	5	0.1	15	7
0.1	100	4	0.1	30	8
1	75	3	0.1	30	9
10	100	2			
10	1200	1			

V.4 Discutions des résultats

Dans ce chapitre on va présenter les discussions des résultats obtenus pour les mesures des paramètres des capteurs.

V.4.1 Discussion des résultats de la sensibilité et de la limite de détection

La sensibilité et la limite de détection des capteurs ont été déterminées en utilisant des solutions standards avec force ionique constante (solution de nitrate de potassium **KNO_3 0.1 mol/L pH≈7**).

La réponse typique des capteurs avec les membranes à base de composition **$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$** et **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$** est présentée **sur la figure V.7**. Dans **le tableau V.12** sont indiquées les valeurs de la limite de détection et de la pente des capteurs étudiés. On voit clairement que la limite de détection et la pente des capteurs dépendent de la composition des membranes (**le tableau V.12**).

(a) **(b)**

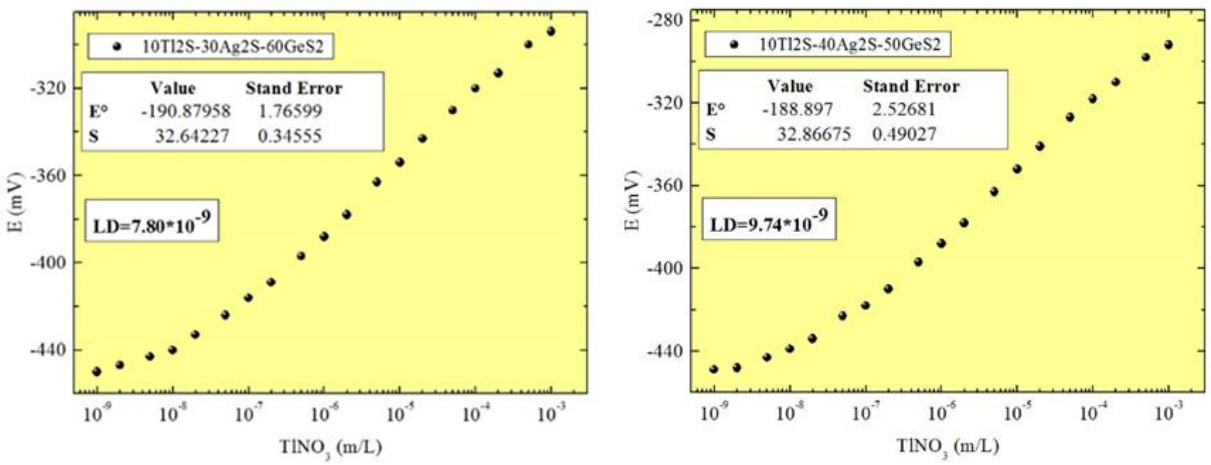


Figure V.7. Calibration des capteurs de composition **$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$ (a)** et **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$ (b)**

Le **tableau V.12** indique que les membranes avec les compositions **$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$** et **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$** donnent la meilleure limite de détection. En même temps tous les capteurs présentent une pente **S** différente de la valeur théorique (**59.16 mV/décade)**. C'est un témoin qui prouve que le mécanisme de fonctionnement dépend de la composition du verre et de sa structure.

Tableau V.12. La limite de détection et la pente des électrodes.

№	Capteur	≈LD	≈S
1	**$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$25GeS$-$25GeS_2$**	$1.72*10^{-6}$	41.64
2	**$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$**	$7.80*10^{-9}$	32.65
3	**$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$**	$9.74*10^{-9}$	32.86

Les résultats des études de la limite de détection et de la sensibilité ont montré que les capteurs avec la composition de membranes suivantes

$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$25GeS$-$25GeS_2$ →≈6 mois

ne sont pas stables au cours de temps. On note aussi que la plupart des capteurs avec une telle composition perdent de la sensibilité suffisamment vite. Les courbes sur les **figures V.8** mettent en évidence l'instabilité et la perte de sensibilité des capteurs avec la composition des membranes **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$25GeS$-$25GeS_2$.** Leur durée de vie est affichée à côté de la composition.

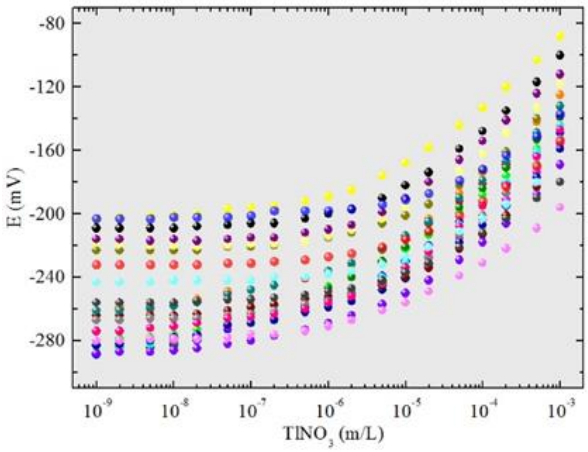


Figure V.8. Calibration des capteurs **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$25GeS$-$25GeS_2$**
du 02.02.2016 au 08.06.2016

Par conséquent on a décidé de continuer les études des paramètres des capteurs avec deux compositions seulement de membranes **$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$** et **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$**. Leur stabilité au cours du temps est présentée sur les **figures V.9 et V.12**.

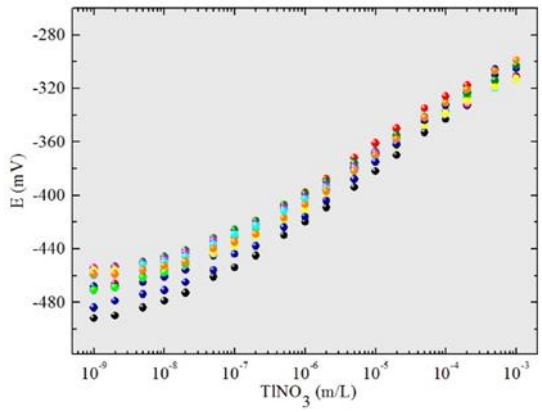


Figure V.9. Calibration de capteurs **$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$** du 02.09.2016 au 28.09.2016

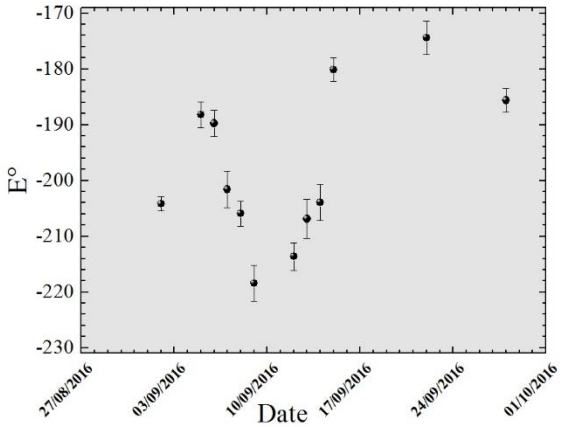


Figure V.10. E^0 $10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$ du 02.09.2016 au 28.09.2016

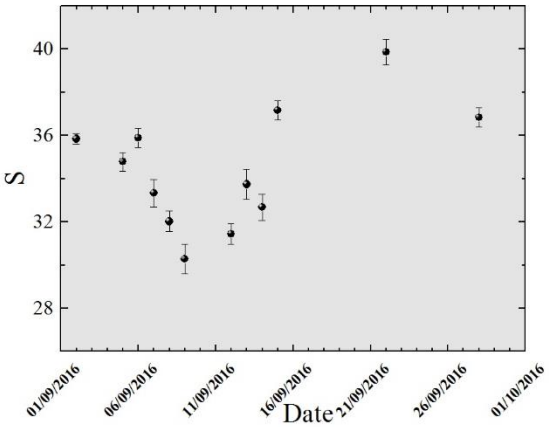


Figure V.11. S $10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$ du 02.09.2016 au 28.09.2016

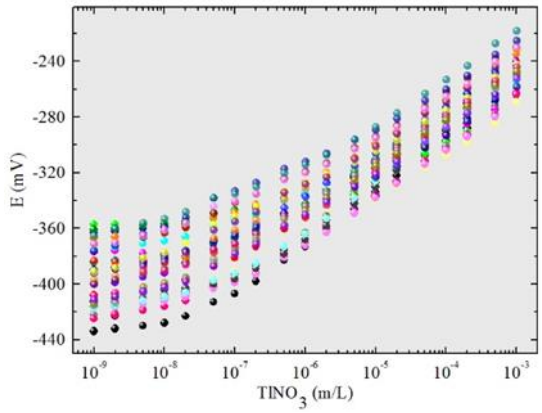


Figure V.12. Calibration de capteurs **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$** du 01.03.2016 au 28.09.2016

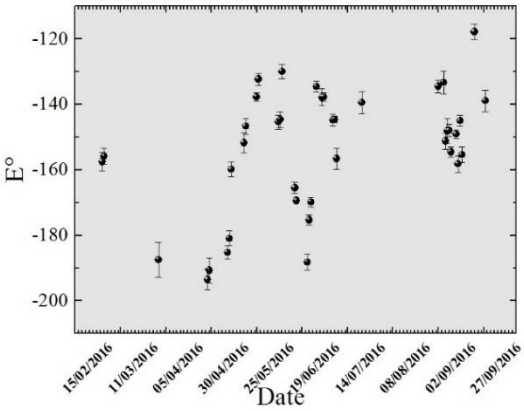


Figure V.13. **E^0 $10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$** du 01.03.2016 au 28.09.2016

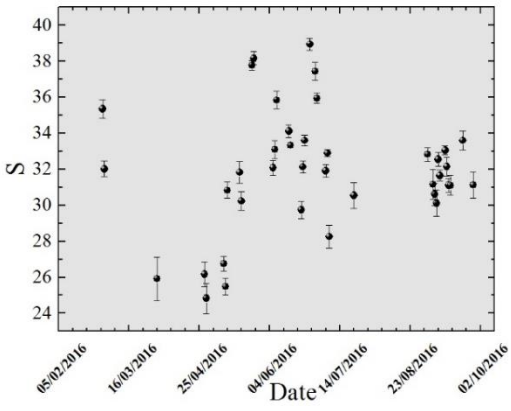


Figure V.14. **S $10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$** du 01.03.2016 au 28.09.2016

La pente des courbes (**S**) et le potentiel standard de la membrane ($\mathbf{E^0}$) indiquent la même chose (**figures V.10, V.11, V.13, V.14**). Les figures dévoilent que la pente reste presque stable (**34.5±4, 31.9±7**) tandis que le potentiel standard change considérablement (**-197.7±24, -153.8±40**). Ce changement significatif dans le potentiel standard est témoin de l'instabilité à court de temps.

V.4.2 Discussion des résultats de la sélectivité en présence d'ions interférents.

Dans le **paragraphe V.2.2.2** on a décrit les méthodes utilisées pour l'étude de la sélectivité en présence des ions interférents. Ici on va présenter les discussions de résultats obtenus.

V.4.2.1 Cas du potassium et du sodium.

Le coefficient de sélectivité en présence des ions interférents $\mathbf{K^+}$ et $\mathbf{Na^+}$ a été mesuré en utilisant la méthode des solutions mixtes et plus précisément sa première version avec concentration constante des ions interférents. **L'équation V.10** suivante a été utilisée pour calculer le coefficient de sélectivité :

$$\boldsymbol{K_{x,y} = \frac{a_x}{a_y}} \qquad \textbf{(V.10)}$$

ou $\boldsymbol{K_{x,y}}$- coefficient de sélectivité,

$\boldsymbol{a_x}$- intersection de l'extrapolation de partie linéaire de la courbe ***E/C***(ion primaire),

$\boldsymbol{a_y}$- concentration de l'ion interférent.

On a réalisé les ajouts dosés dans le domaine de $\mathbf{10^{-9}}$ à $\mathbf{10^{-3}}$ **mol/L**. La concentration des ions interférents était $\mathbf{10^0}$ **mol/L** (**KNO_3** ou **$NaNO_3$**). Les coefficients de sélectivité des capteurs avec la composition des membranes suivantes **$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$** et **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$** sont présentés dans **le tableau V.13**.

Tableau V.13. Coefficient de sélectivité des capteurs en présence des ions interférents $\mathbf{K^+}$ ou $\mathbf{Na^+}$

Composition de la membrane sélective	**Concentration de l'ion interférant, mol/L**	$\mathbf{K_{Tl^+,K^+}}$	$\mathbf{K_{Tl^+,Na^+}}$
$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$	$C(K^+)$=1 mol/L $C(Na^+)$=1 mol/L	$1.91*10^{-8}$	$3.74*10^{-8}$
$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$		$2.67*10^{-8}$	$2.08*10^{-7}$
(I ;n=5)-NPOE	-	$3*10^{-1}$	$1*10^{-4}$
Calixarene (1)	-	$7.41*10^{-4}$	$2.29*10^{-4}$
2-cyclohexylthio-4-oxo-1(4H)quinoline-3-carbonitrile (IV)	-	$9.77*10^{-3}$	$4.57*10^{-4}$

Les figures V.15 et V.16 montrent les résultats expérimentaux des mesures des coefficients de sélectivité vers les ions interférents de potassium et de sodium.

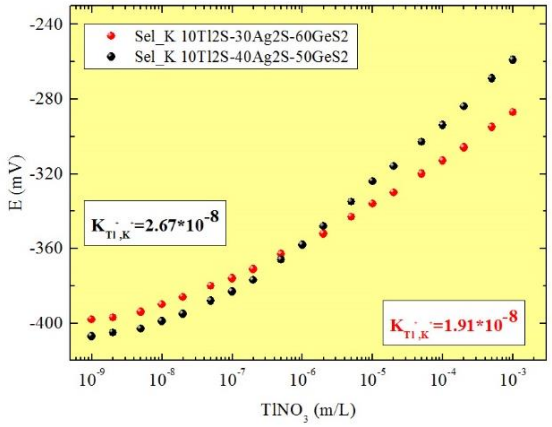


Figure V.15. Sélectivité de capteurs **$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$** (●) et **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$** (●) en présence des ions interférents de **K^+**

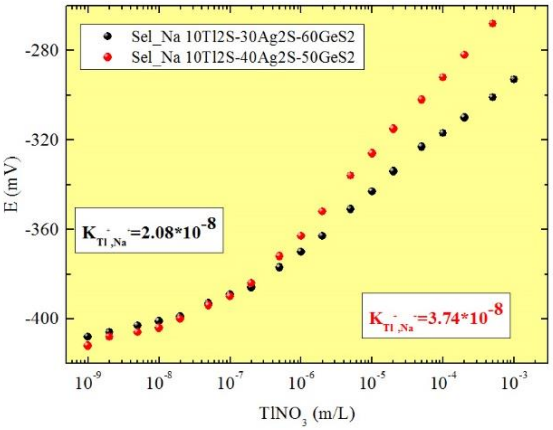


Figure V.16. Sélectivité de capteurs **$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$** (●) et **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$** (●) en présence des ions interférents de **Na^+**

Dans **le tableau V.13** sont donnés aussi les coefficients de sélectivités des capteurs de **Tl^+** en présence des ions **K^+** et **Na^+** trouvés dans la littérature **[30], [31], [32]**. Ce tableau permet de comparer les coefficients de sélectivité de nos capteurs à ceux trouvés dans la bibliographie. On peut constater que nos électrodes montrent clairement les meilleurs coefficients de sélectivité par rapport aux ions de **K^+** et **Na^+**.

V.4.2.2 Cas du calcium et du nickel.

Dans le cas du calcium et du nickel les coefficients de sélectivité ont été mesurés en utilisant la même méthode des solutions mixtes et plus précisément sa première version avec une concentration constante des ions interférents (**10^0 mol/L** dans le cas **$Ca(NO_3)_2$** et **10^{-1} mol/L - $Ni(NO_3)_2$**). Les ajouts dosés ont été réalisés dans le domaine de **10^{-9}** à **10^{-3} mol/L**. Les coefficients de sélectivités des capteurs avec la composition des membranes **$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$** et **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$** en présence des ions interférents **Ca^{2+}** et **Ni^{2+}** sont présentés dans **le tableau V.14.** Les calculs étaient effectués en utilisant **l'équation V.10**.

Tableau V.14. Coefficient de sélectivité des capteurs en présence des ions interférents **Ca^{2+}** ou **Ni^{2+}**

Composition de la membrane sélective	**Concentration de l'ion interférant, mol/L**	**$K_{Tl^+,Ca^{2+}}$**	**$K_{Tl^+,Ni^{2+}}$**
$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$	$C(Ca^{2+})$=1 mol/L $C(Ni^{2+})$=0.1 mol/L	$4.58*10^{-9}$	$3.08*10^{-5}$
$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$		$8.49*10^{-9}$	$7.09*10^{-5}$
(I ;n=5)-NPOE	-	$1*10^{-5}$	-
[Tl(DOEDDSA)]$^-$-selective electrode.	-	$2.4*10^{-4}$	$4.2*10^{-4}$
Calixarene (1)	-	$1.17*10^{-6}$	-
2-cyclohexylthio-4-oxo-1(4H)quinoline-3-carbonitrile (IV)	-	$1.62*10^{-4}$	$4.07*10^{-5}$

Les figures V.17 et V.18 dévoilent les résultats expérimentaux des mesures des coefficients de sélectivité vers les ions interférents de calcium et de nickel.

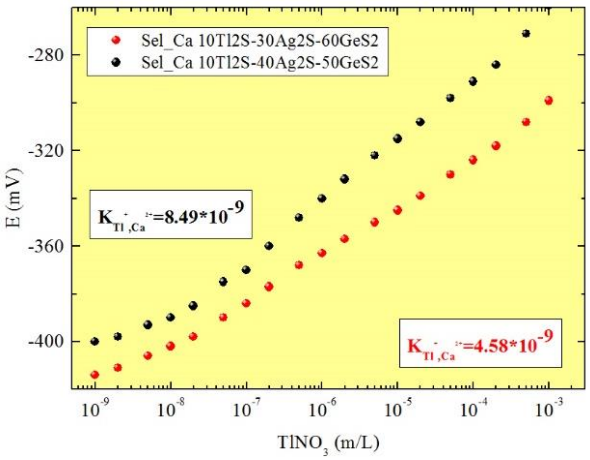


Figure V.17. Sélectivité de capteurs **$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$** (•) et **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$** (•) en présence des ions interférents de **Ca^{2+}**

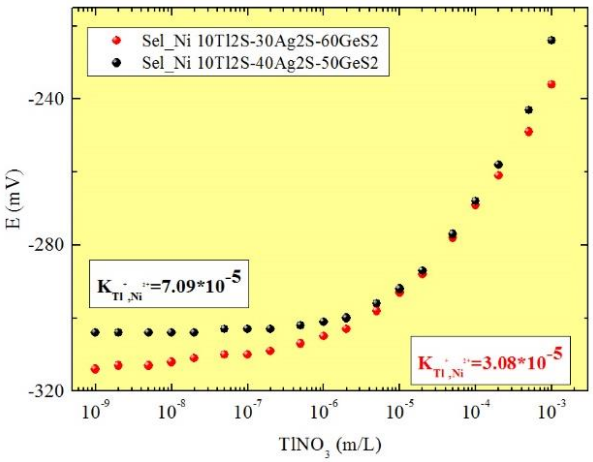


Figure V.18. Sélectivité de capteurs **$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$** (•) et **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$** (•) en présence des ions interférents de **Ni^{2+}**

Dans **le tableau V.14** on trouve aussi les données bibliographiques **[30], [33], [31], [32]** pour les coefficients de sélectivité du thallium vis-à-vis des ions interférents de **Ca^{2+}**et de **Ni^{2+}**. On peut conclure que les capteurs développés ont nettement les meilleurs coefficients de sélectivité.

V.4.2.3 Cas du cadmium, du plomb et du cuivre.

Les coefficients de sélectivité en présence des ions **Pb^{2+}**, **Cd^{2+}** et **Cu^{2+}** ont été mesurés en utilisant la deuxième méthode des solutions mixtes c'est-à-dire avec une concentration des ions primaires fixée et en faisant varier la concentration des ions interférents. L'équation suivante a été appliquée pour calculer le coefficient de sélectivité :

$$\boldsymbol{K_{y,x} = \frac{a_y}{a_x},} \qquad \textbf{(V.11)}$$

ou $\boldsymbol{K_{y,x}}$- coefficient de sélectivité,

$\boldsymbol{a_x}$- intersection de l'extrapolation de partie linéaire de la courbe ***E/C***(ion interférent),

$\boldsymbol{a_y}$- concentration de l'ion primaire.

On utilise habituellement cette manière de faire quand la sélectivité d'un capteur en présence des ions interférents n'est pas assez bonne pour éviter l'empoisonnement éventuel de la membrane par des espèces interférentes. On a supposé que les ions **Pb^{2+}**, **Cd^{2+}** et **Cu^{2+}** entrent dans cette catégorie.

Il faut souligner que la plupart des capteurs de **Tl^+** développés pendant ces dernières vingtaines années sont à base de composés organiques **[30], [31], [32], [33]**. Alors ils possèdent deux spécificités :

1. Leurs coefficients de sélectivité dépendent fortement du solvant utilisé car les influences significatives sont jouées par les associations et aussi les solvatations

des ions. Donc le nombre des espèces chargés libres est décisif pour la formation du potentiel trans-membrane **[25].**

2. Beaucoup d'auteurs préfèrent utiliser la méthode des solutions séparées pour la mesure des coefficients de sélectivité **[29].** Mais cette méthode est recommandée seulement quand les capteurs montrent une pente théorique (complétement **Nernstienne**). En général cette méthode est moins adaptée car elle ne représente pas bien les conditions réelles dans lesquelles le capteur était utilisé **[34].**

Par conséquent la comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature nous oblige de tenir toujours compte de ces deux particularités des capteurs.

V.4.2.3.1 Sélectivité vis-à-vis des ions Cd^{2+}.

Les figures V.19-V.20 et **le tableau V.15** présentent les résultats des mesures de sélectivité vis-à-vis de Cd^{2+} pour les capteurs avec la composition de membrane **$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$** et **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$**.

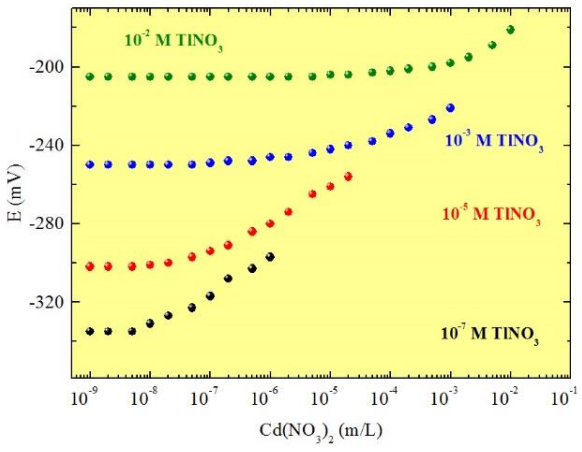


Figure V.19. Sélectivité de capteur **$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$** en présence des ions interférents de **Cd^{2+}**

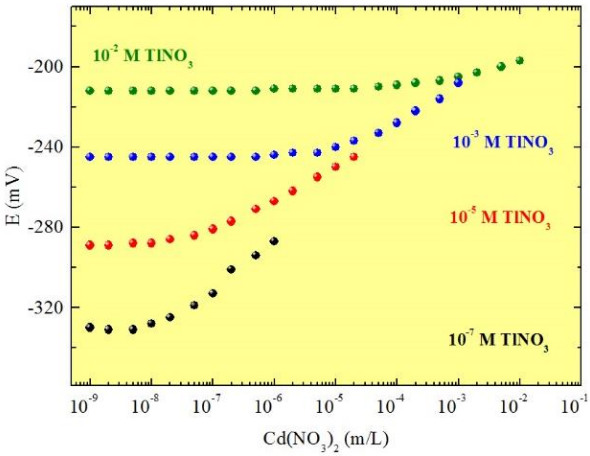


Figure V.20. Sélectivité de capteur **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$** en présence des ions interférents de **Cd^{2+}**

Tableau V.15. Coefficient de sélectivité des capteurs **$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$** et **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$** en présence des ions interférents **Cd^{2+}**

$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$			**10Tl2S-40Ag2S-50GeS2**		
$a_{Cd^{2+}}$ (mol/L)	**a_{Tl^+} (mol/L)**	**$K_{Tl^+,Cd^{2+}}$**	**$a_{Cd^{2+}}$ (mol/L)**	**a_{Tl^+} (mol/L)**	**$K_{Tl^+,Cd^{2+}}$**
$8.0*10^{-4}$	10^{-2}	$1.25*10^{1}$	$1.2*10^{-3}$	10^{-2}	$8.3*10^{0}$
$7.4*10^{-6}$	10^{-3}	$1.35*10^{2}$	$9.0*10^{-6}$	10^{-3}	$1.11*10^{2}$
$4.8*10^{-8}$	10^{-5}	$2.08*10^{2}$	$1.0*10^{-7}$	10^{-5}	$1*10^{2}$
$2.1*10^{-9}$	10^{-7}	$4.76*10^{1}$	$2.0*10^{-9}$	10^{-7}	$5*10^{1}$

Tableau V.16. Coefficient de sélectivité des capteurs Tl^{+} en présence des ions Cd^{2+} publiés dans la littérature.

№	Composition de la membrane sélective	La méthode pour le mesure $K_{Tl^{+}, Cd^{2+}}$	$K_{Tl^{+}, Cd^{2+}}$
1	(I ;n=5)-NPOE	Méthode des solutions mixtes	$4*10^{-6}$
2	$[Tl(DOEDDSA)]^{-}$-selective electrode.	Méthode des solutions séparées	$4*10^{-4}$
3	Calixarene (1)	Méthode des solutions	$6.46*10^{-7}$
4	2-cyclohexylthio-4-oxo-1(4H)quinoline-3-carbonitrile (IV)	Méthode des solutions séparées	$5.25*10^{-5}$
5	$TlI-Ag_2S-As_2S_3$ (TlI=20 mol.%) verre chalcogénure	Méthode des solutions mixtes	$1.2*10^{-4}$

Le tableau V.16 nous permet de comparer nos résultats avec ceux de la littérature **[30], [33], [31], [32]. [35]** L'observation des courbes et des tableaux nous permet de constater que:

- les ions de Cd^{2+} sont fortement interférents ;
- les coefficients de sélectivités mesurés dans le cadre de la présente thèse sont nettement plus élevés que ceux obtenus par d'autres scientifiques **[30], [33], [31], [32], [35];**
- on ne peut pas utiliser les capteurs en la potentiométrie directe en présence de **Cd**. Chaque utilisation exige l'élimination de son interférence par une méthode appropriée**.**

Il ne faut pas oublier que les capteurs présentés dans **le tableau V.16** contiennent en partie des membranes à base de composés organiques.

V.4.2.3.2 Sélectivité vis-à-vis des ions Pb^{2+}.

Les résultats des mesures du coefficient de sélectivité en présence d'ions Pb^{2+} sont mis en évidences aux **figures V.21-V.22** et dans les **tableaux V.17**. **Le tableau V.18** rassemble les résultats des autres auteurs publiés dans la littérature **[30], [33], [31], [32], [35].**

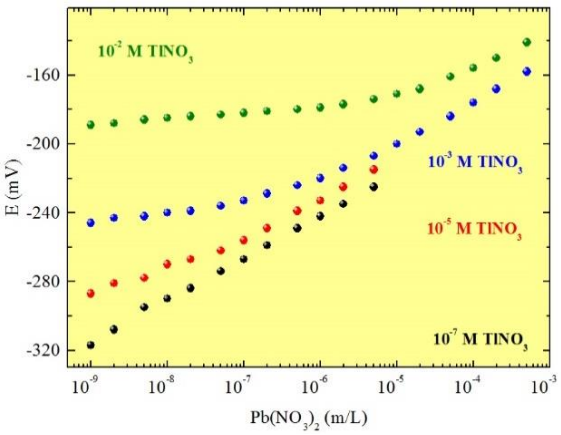


Figure V.21. Sélectivité de capteur **$10Tl_2S-30Ag_2S-60GeS_2$** en présence des ions interférents de Pb^{2+}

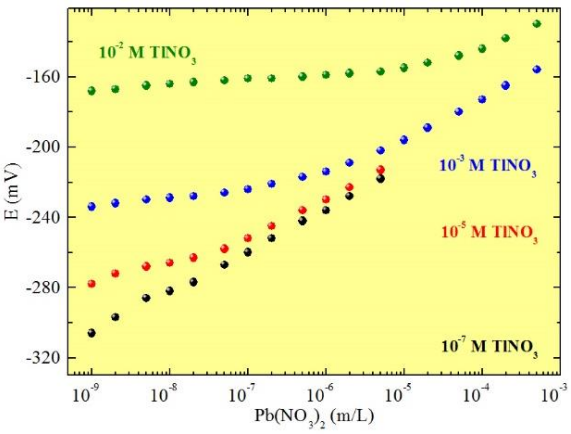


Figure V.22. Sélectivité de capteur **$10Tl_2S-40Ag_2S-50GeS_2$** en présence des ions interférents de Pb^{2+}

Tableau V.17. Coefficient de sélectivité de capteurs **$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$** et **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$** en présence des ions interférents **Pb^{2+}**

$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$			**$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$**		
$a_{Pb^{2+}}$ (mol/L)	**a_{Tl^+} (mol/L)**	**$K_{Tl^+, Pb^{2+}}$**	**$a_{Pb^{2+}}$ (mol/L)**	**a_{Tl^+} (mol/L)**	**$K_{Tl^+, Pb^{2+}}$**
$2.1*10^{-5}$	10^{-2}	$4.76*10^{2}$	$5.2*10^{-5}$	10^{-2}	$1.92*10^{2}$
$5.2*10^{-7}$	10^{-3}	$1.92*10^{3}$	$5.0*10^{-6}$	10^{-3}	$2*10^{2}$
$\approx 1.0*10^{-9}$	10^{-5}	$1*10^{4}$	$\approx 1.0*10^{-9}$	10^{-5}	$1*10^{4}$
$\approx 1.0*10^{-9}$	10^{-7}	$1*10^{2}$	$\approx 1.0*10^{-9}$	10^{-7}	$1*10^{2}$

Tableau V.18. Coefficient de sélectivité des capteurs **Tl^+** en présence des ions **Pb^{2+}** découverts dans la bibliographie.

№	**Composition de la membrane sélective**	**La méthode pour le mesure $K_{Tl^+, Pb^{2+}}$**	**$K_{Tl^+, Pb^{2+}}$**
1	(I ;n=5)-NPOE	Méthode de solutions mixtes	$2*10^{-5}$
2	$[Tl(DOEDDSA)]^-$-selective	Méthode de solutions séparées	$1.5*10^{-2}$
3	Calixarene (1)	Méthode de solutions séparées	$1.45*10^{-5}$
4	2-cyclohexylthio-4-oxo-1(4H)quinoline-3-carbonitrile	Méthode de solutions séparées	$5.62*10^{-4}$
5	TlI-Ag_2S-As_2S_3 (TlI=20 mol.%) verre chalcogénure	Méthode de solutions mixtes	$4.5*10^{-4}$

La comparaison des résultats prouve que :

- Les ions **Pb^{2+}** sont en général plus interférents que les ions **Cd^{2+}** ;
- Les coefficients de sélectivité en présence des ions **Pb^{2+}** sont plus élevés que ceux obtenus par d'autres auteurs **[30], [33], [31], [32], [35];**
- L'utilisation directe des capteurs en présence de **Pb** exige l'élimination de son influence.

V.4.2.3.3 Sélectivité vis-à-vis des ions Cu^{2+}.

La situation avec la sélectivité vis-à-vis des ions du cuivre est analogue à celle du cadmium et du plomb. Les résultats des mesures sont mis en évidences dans **les figures V.23-V.24** et dans **le tableau V.19**.

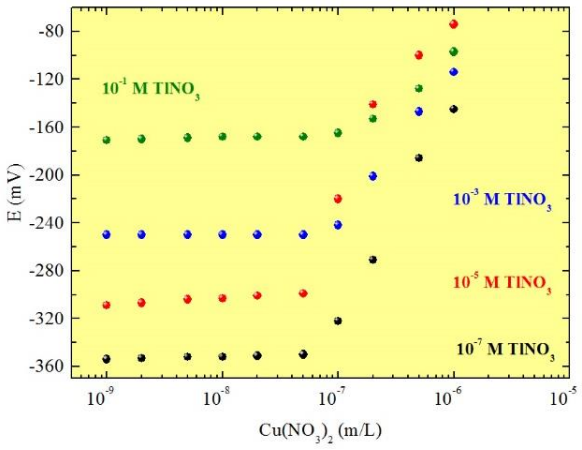


Figure V.23. Sélectivité de capteur **$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$** en présence des ions interférents de **Cu^{2+}**

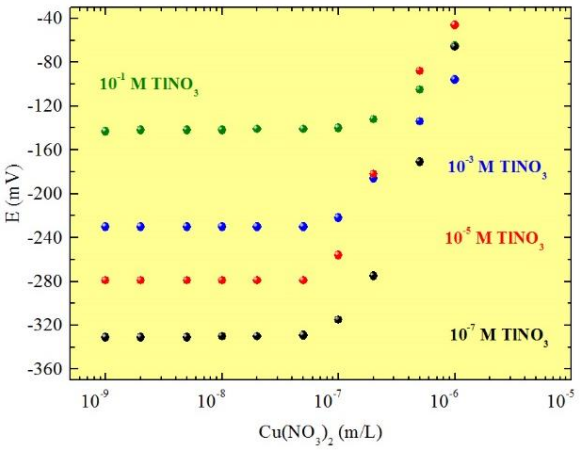


Figure V.24. Sélectivité de capteur **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$** en présence des ions interférents de **Cu^{2+}**

Tableau V.19. Coefficient de sélectivité de capteurs **$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$** et **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$** en présence des ions interférents **Cu^{2+}**

$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$			**$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$**		
$a_{Cu^{2+}}$ (mol/L)	**a_{Tl^+} (mol/L)**	**$K_{Tl^+, Cu^{2+}}$**	**$a_{Cu^{2+}}$ (mol/L)**	**a_{Tl^+} (mol/L)**	**$K_{Tl^+, Cu^{2+}}$**
$5.1*10^{-7}$	10^{-1}	$1.96*10^5$	$5.0*10^{-7}$	10^{-1}	$2*10^5$
$1.0*10^{-7}$	10^{-3}	$1*10^4$	$1.5*10^{-7}$	10^{-3}	$6.67*10^4$
$5.1*10^{-8}$	10^{-5}	$1.96*10^2$	$5.0*10^{-8}$	10^{-5}	$2*10^2$
$5.1*10^{-8}$	10^{-7}	$1.96*10^0$	$5.0*10^{-8}$	10^{-7}	$2*10^0$

Tableau V.20. Coefficient de sélectivité des capteurs **Tl^+** en présence des ions **Cu^{2+}** décelés dans la bibliographie.

№	**Composition de la membrane sélective**	**La méthode pour le mesure $K_{Tl^+, Cu^{2+}}$**	**$K_{Tl^+, Cu^{2+}}$**
1	[Tl(DOEDDSA)]$^-$-selective	Méthode de solutions séparées	$7.7*10^{-3}$
2	Calixarene (1)	Méthode de solutions séparées	$1.28*10^{-6}$
3	2-cyclohexylthio-4-oxo-1(4H)quinoline-3-carbonitrile	Méthode de solutions séparées	$4.90*10^{-4}$
4	TlI-Ag_2S-As_2S_3 (TlI=20 mol.%) verre chalcogénure	Méthode de solutions mixtes	$6.6*10^{-4}$

Le tableau V.20 présente des coefficients de sélectivités des capteurs **Tl^+** en présence des ions de **Cu^{2+}** trouvés dans la littérature **[30], [31], [32], [35].** En comparant ces résultats avec ceux des capteurs développés on peut faire les conclusions suivantes :

- Les ions **Cu^{2+}** sont en général plus interférents que **Cd^{2+}** et **Pb^{2+}** ;
- Les coefficients de sélectivités obtenus dans cette thèse vis-à-vis de **Cu^{2+}** sont nettement plus élevés que ceux publiés par d'autres auteurs ;
- La recherche du moyen d'éviter l'interférence de **Cu** est indispensable pour l'utilisation des capteurs.

Enfin on peut conclure que :

1. la tendance à la dégradation des coefficients de sélectivité dans la série de **Cd→Pb→Cu** augmente de manière continue ;
2. les meilleurs coefficients de sélectivité dans les cas des capteurs avec les membranes organiques est facilement explicable car la structure des composés utilisés est complètement différente de la structure des verres chalcogénures. Mais aussi le mécanisme de fonctionnement des capteurs dépend fortement de la structure ;
3. la différence entre les valeurs de coefficient de sélectivité obtenues dans la présente thèse et ceux présentés dans l'article **[35]** concernant la série **Cd→Pb→Cu** est inexplicable;
4. la constatation des insuffisances de sélectivité vers **Cd, Pb** et **Cu** néanmoins ne fait pas obstacle dans notre application. On peut toujours trouver le moyen d'éviter l'interférence de ces ions. Les meilleurs exemples sont les projets réalisés dans notre laboratoire avec **ARCELOR MITTAL** pour la mesure du **Pb** dans les rejets canalisés d'atelier d'agglomération.

V.4.2.4 Sélectivité vers les ions H^+ et OH^- (influence de pH).

La réponse typique des capteurs développés en fonction du **pH** aux concentrations différentes de **$TlNO_3$** est présentée sur **les figures V.25 et V.26**. Les courbes dévoilent l'existence de trois régions :

- **pH< ≈4** : la domaine ou le potentiel dépend fortement de la concentration de **H^+**. Quand nous sommes obligés de travailler dans cette domaine il faut fixer le **pH** avec une solution tampon ;
- **≈4≤pH≤≈(6-8)** (**tableau V.21**) : la région optimale d'utilisation des capteurs développés. Dans cette région le potentiel mesuré ne dépend pas du **pH** ;
- **pH>≈(6-8)** : la zone où on trouve l'influence des ions **OH^-** sur les capteurs. Cette région nous donne la concentration de **OH^-** à partir de laquelle la membrane du capteur commence à se dissoudre, car il est bien connu que les verres chalcogénures ne sont pas stables dans les solutions alcalines.

Le tableau V.21 met en évidence le domaine optimal de **pH** obtenu dans la présente thèse. On voit clairement qu'avec l'augmentation de la concentration de **Tl** le domaine optimal de **pH** s'élargi. Cependant il n'y a presque pas de différence entre les deux compositions des membranes présentées.

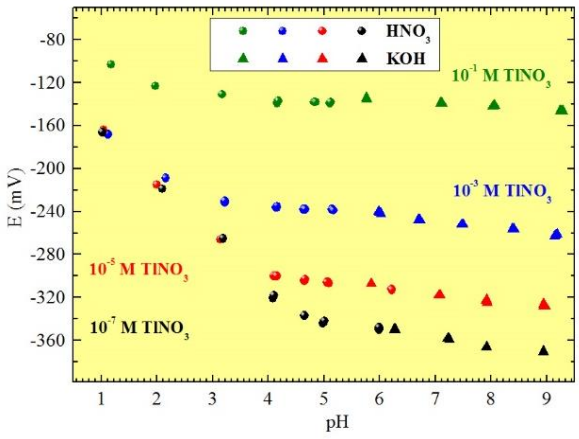


Figure V.25. Influence du **pH** sur la réponse du capteur **$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$**

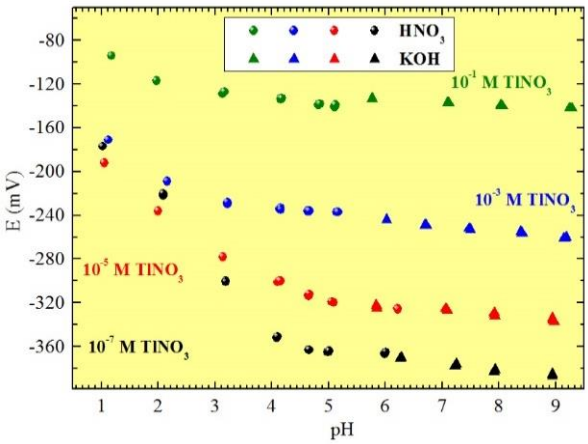


Figure V.26. Influence du **pH** sur la réponse du capteur **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$**

Tableau V.21. Domaine de **pH** optimal obtenue dans la présente thèse.

Concentration de $TlNO_3$ (mol/L)	**pH ($10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$)**	**pH ($10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$)**
10^{-7}	5≤pH≤6.3	4.6≤pH≤6
10^{-5}	4.1≤pH≤5.9	5≤pH≤7
10^{-3}	3.2≤pH≤6	3.2≤pH≤5.2
10^{-1}	4.2≤pH≤7.1	4.2≤pH≤8

Le tableau V.22 présente les régions optimales trouvées dans la littérature **[30], [33], [36], [32]** dans lesquelles les capteurs sensibles au **Tl** ne dépendent pas du **pH.**

Tableau V.22. Domaine de **pH** optimal trouvés dans la littérature.

Composition de la membrane sélective	**Concentration de Tl^+ (mol/L)**	**pH**
(I ;n=5)-NPOE **[30]**	10^{-1}	3≤pH≤12
	10^{-2}	3≤pH≤11
	10^{-3}	3≤pH≤12
	10^{-4}	3≤pH≤11
	10^{-5}	2.5≤pH≤11.5
	10^{-6}	3≤pH≤11.5
[Tl(DOEDDSA)]⁻sélective **[33]**	10^{-3}	4.7≤pH≤9
Compound IP **[36]**	10^{-2}	4≤pH≤11
	10^{-3}	4≤pH≤11
	10^{-5}	4≤pH≤11
2-cyclohexylthio-4-oxo-1(4H)quinoline-3-carbonitrile (IV) **[32]**	10^{-2}	3≤pH≤10
	10^{-4}	3≤pH≤10
	10^{-5}	3≤pH≤10

On peut indiquer que le potentiel change quand le **pH** diminue au-delà de la valeur **4** pour les capteurs développés mais aussi pour les capteurs cités dans la littérature **[30], [33], [36], [32].**

V.4.3 Reproductibilité mesurée pour des solutions standards.

Les mesures de reproductibilité ont été faites dans le domaine de concentrations compris entre 10^{-3} et 10^{-7} mol/L. La reproductibilité typique pour les capteurs **$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$** et **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$** est présentée sur **les figures V.27 et V.28**.

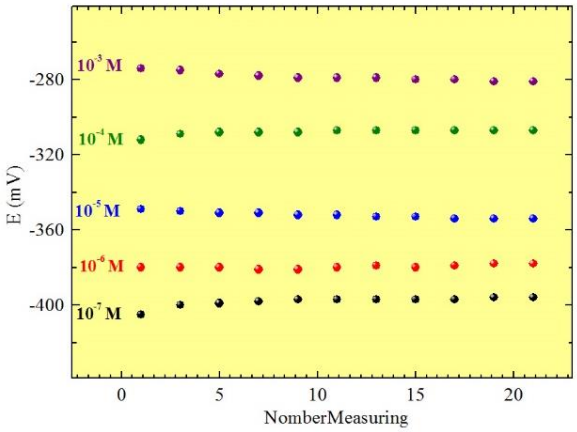


Figure V.27. Reproductibilité de capteur **$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$**

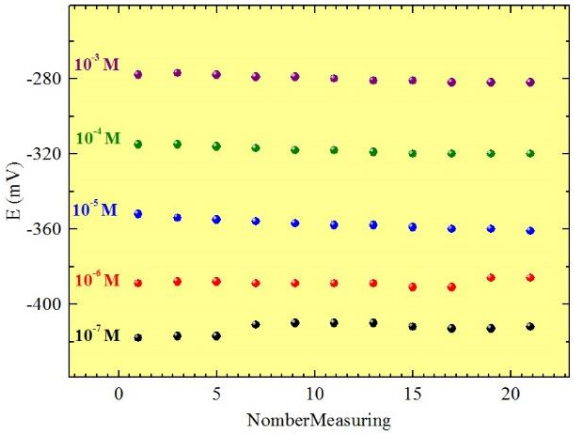


Figure V.28. Reproductibilité de capteur **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$**

On constate que le changement de potentiel lors des mesures consécutives est faible : **±(2-3) mV** dans tous les domaines de concentration. De plus, on note également que la reproductibilité ne dépend pas de la concentration des ions primaires. Autrement dit, les capteurs montrent une très bonne reproductibilité dans les conditions laboratoires.

V.5 L'échange des traceurs ^{204}Tl entre la solution et les membranes en verres chalcogénures.

Dans tous les paragraphes du **chapitre V** jusqu'au là nous avons décrit tous nos recherches liées avec la synthèse, la préparation des capteurs, les mesures des paramètres de capteurs. Dans ce paragraphe on va se concentrer sur les processus qui se produisent entre la membrane et la solution dans laquelle elle est plongée. On s'intéresse donc à l'échange ionique en utilisant des traceurs radioactifs notamment **^{204}Tl**. Nous avons utilisé les membranes avec les compositions suivantes : **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$25GeS$-$25GeS_2$** et **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$**.

L'expérience de l'échange des ions était réalisée par les étapes suivantes :

1. Synthèse des verres **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$25GeS$-$25GeS_2$** et **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$**.
2. Découpée des verres synthétisés en petits morceaux. Après leur polissage avec **SiC** (**9.3 µ**) pour former des parallélépipèdes (**figure V.29**). Les cinq faces traitées ont été couvertes avec le vernis pour éviter l'échange avec la solution. Les paramètres des échantillons obtenus sont présentés dans **le tableau V.23.**

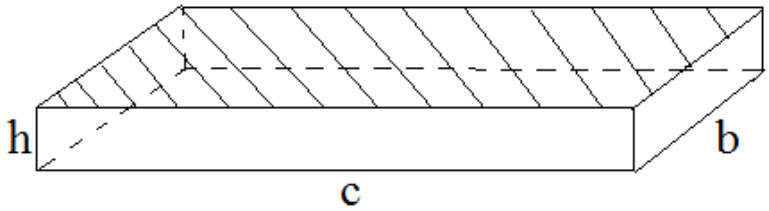


Figure V.29. La forme de l'échantillon. La face sans le vernis est pointillée.

Tableau V.23. Les paramètres des échantillons obtenus.

L'échantillon	h moyen (mm)	b moyen (mm)	c moyen (mm)	S (mm^2)	m (g)
$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$	1.24	4.07	7.63	90.95	0.18
	1.18	4.23	6.59	79.88	0.15
	1.28	4.66	5.86	81.39	0.16
	0.99	4.61	5.14	66.79	0.11
$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$25GeS_2$-25GeS	1.51	4.41	5.99	84.13	0.19
	0.84	3.88	4.94	53.06	0.08
	1.03	4.68	5.44	71.76	0.12
	1.18	4.36	7.09	88.85	0.18

3. La procédure d'obtention du traceur radioactif **^{204}Tl** a été décrite dans **le paragraphe III.3.3.** La solution **$2.5*10^{-3}$** de **$^{204}TlNO_3$** a été préparée par la méthode de la dilution successive (**paragraphe V.2.2.1**).
4. Chaque échantillon a été plongé dans la solution radioactive durant un certain temps exprimé en secondes (**tableau V.24**) après lequel on a mesuré son activité.

Tableau V.24. Le temps de glissement d'échantillon dans la solution

Le temps total (sec)	Le temps de mesure d'activité (sec)
3	3
10	7
30	20
100	70
300	200
1000	700
3000	2000
5000 (or 6000)	2000 (or 3000)
>50000	>55000

Après chaque intervalle du temps il a été enlevé, puis essuyé en utilisant un papier filtre et placé dans une cuvette en polyéthylène qui était insérée dans le détecteur (**Camberra Ind.Model 1510**). L'activité gamma des échantillons a été déterminée à l'aide de pics caractéristiques de **^{204}Tl** dans la gamme d'énergie **68-71 keV** dont l'efficacité était **0.469-0.789%**. Les échantillons ont été mesurés pendant **500 s**. Un programme **Génie 2000** a été utilisé pour l'analyse des données.

La valeur obtenue de l'activité ***A*** a été normalisée par rapport à la surface ***S*** et au temps de mesure ***t*** d'après l'équation suivant :

$$A_s = \frac{A}{t_c S} \qquad \textbf{(V.12)}$$

ou A_s est l'activité résiduelle.

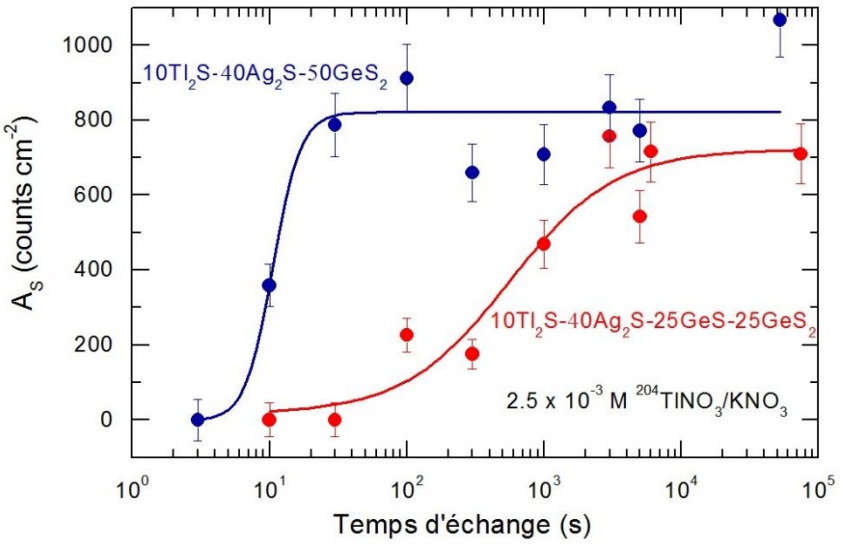


Figure V.30. L'activité résiduelle des verres **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-25GeS-$25GeS_2$** et **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$** en fonction du temps d'échange.

La figure V.30 présente l'activité résiduelle des verres **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$** et **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-25GeS-$25GeS_2$** en fonction du temps d'échange. Il est important de souligner qu'il y a une différence significative dans l'échange des ions de thallium entre les verres à base de **GeS_2** et de **Ge_2S_3**. Dans le premier cas l'échange de **^{204}Tl** avec la solution **$^{204}TlNO_3/KNO_3$** est rapide donc la sensibilité remarquable des électrodes avec cette type de membrane est compréhensible. Dans le deuxième cas la mauvaise performance des capteurs à base de **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-25GeS-$25GeS_2$** est liée à l'échange lent de **^{204}Tl**.

Il est très important de comprendre et d'expliquer cette différence dans l'échange des cations de **Tl**. Dans cette situation le paramètre principal est l'espace libre dans la structure des verres chalcogénures où les ions de thallium pénètrent et se déplacent. La différence dans la structure des verres à base de **GeS_2** et **Ge_2S_3** a été prouvée par les simulations théoriques en utilisant les méthodes **RMC** et **DFT-MD [37]** (**figure V.31**). On a calculé des cavités pour les verres **Ge-S [38]. La figure V.32** présente les cavités pour les structures de **GeS_2** et **$Ge_{43}S_{57}$** (très proche à **Ge_2S_3**). On voit que le verre **GeS_2** a plus de cavités (**53-55%**) que le verre riche en **Ge** (**36-41%**) donc les cavités de **GeS_2** sont plus grandes que celles de **Ge_2S_3**. Cette différence explique simplement pourquoi les cations **Tl^+** ont pu pénétrer plus facilement dans les membranes à base de **GeS_2** que dans ceux de **Ge_2S_3** (**figure V.33**).

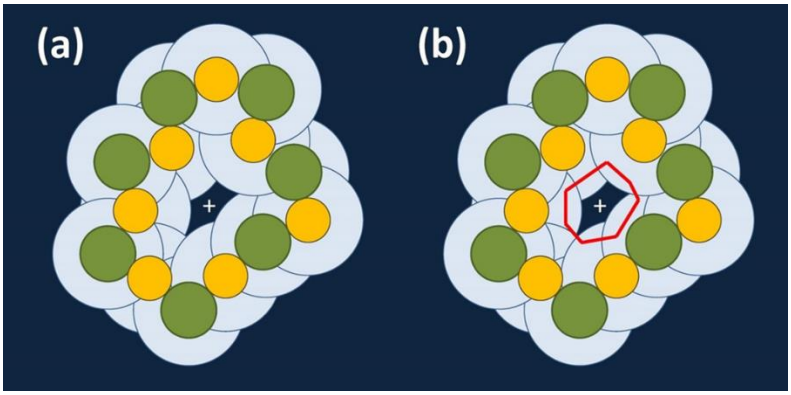


Figure V.31. La représentation schématique des cavités dans les verres **Ge-S.**

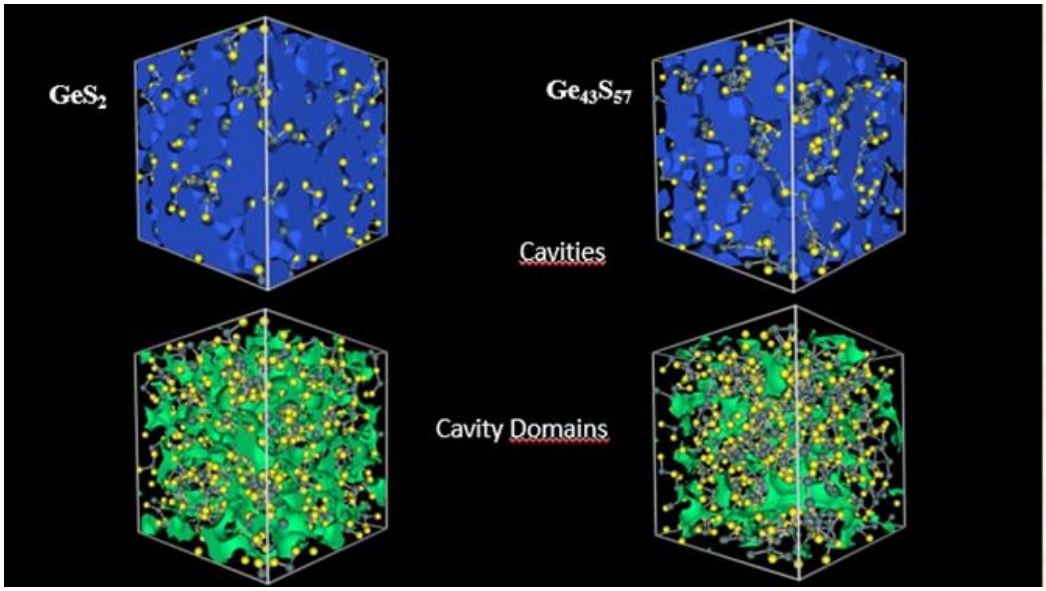


Figure V.32. Les cavités dans les structures de **GeS_2** (**53-55%**) et **$Ge_{43}S_{57}$** (**36-41%**).

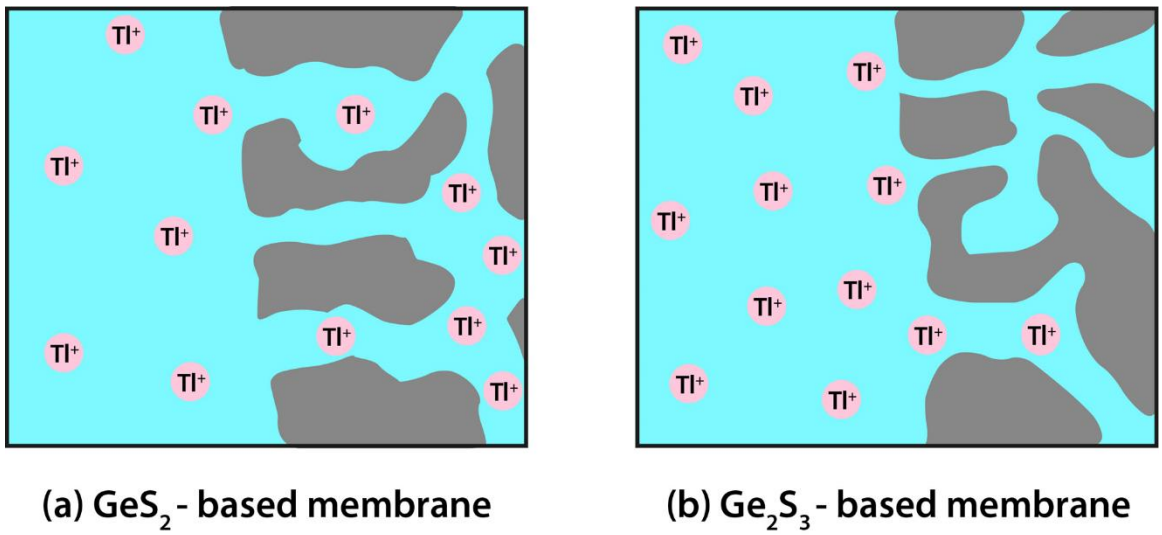


Figure V.33. Les membranes à base de **GeS_2 (a)** et **Ge_2S_3 (b)**.

On a déjà noté dans **le paragraphe V.3.1** que les pentes des capteurs développés ne sont pas celles attendues dans la théorie de **Nernst**. C'est facilement explicable avec la grande taille des cations thallium qui exige une grande espace dans la structure pour effectuer un échange rapide entre la membrane et la solution. Les meilleurs échanges sont réalisés avec les membranes à base de **GeS_2** où les cavités sont entre **53-55%**.

L'expérience avec **^{204}Tl** montre que :

- il y a un échange des ions de **Tl** entre la membrane et la solution ;
- l'efficacité et la vitesse d'échange dépendent de la structure des verres utilisés.

V.6 Conclusion.

Les études dévoilées dans ce dernier chapitre indiquent que les verres **$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$** et **$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$** sont prometteurs pour les membranes sensibles par rapport au thallium. Les électrodes développées montrent des résultats favorables dans les conditions de laboratoire :

- Une très bonne limite de détection ≈**$7.8*10^{-9}$** mol/L (**$10Tl_2S$-$30Ag_2S$-$60GeS_2$**) et ≈**$9.7*10^{-9}$** mol/L (**$10Tl_2S$-$40Ag_2S$-$50GeS_2$**) ;
- Une sélectivité raisonnable en présence de **K^+**, **Na^+**, **Ca^{2+}**, **Ni^{2+} ;**
- Un domaine optimal de **pH** suffisamment large pour les mesures *in situ* et *en continu* ;
- Une reproductibilité remarquable des potentiels de l'ordre de **±(2-3) mV** .

Le point faible de ce type de capteurs est le coefficient de sélectivité par rapport aux **Pb**, **Cd**, **Cu.** La constatation des insuffisances de sélectivité vers **Cd, Pb** et **Cu** néanmoins ne fait pas obstacle dans l'application des capteurs. On peut toujours trouver le moyen d'éviter l'interférence de ces ions. Les meilleurs exemples sont les projets réalisés dans notre laboratoire avec **ARCELOR MITTAL** pour la mesure du **Pb** dans les rejets canalisés de l'atelier d'agglomération.

L'échange des traceurs **^{204}Tl** entre la solution et les verres à base de **GeS_2** et **Ge_2S_3** a montré que l'efficacité et la vitesse d'échange dépendent de la structure des verres utilisés.

Références

[1] N.V.Lazareva, E.N.Levin, Substances nocives dans l'industrie, Leningrad, «Chimie», 1977.

[2] John Peter A.L., Viraraghavan T., « Thallium: a review of public health and environmental concerns.,» *Environment International,* 31 (2005) 493-501.

[3] Twidwell L.G., Beam C.W., «Potential technologies for removing thallium from mine and process wastewater: an abbreviated annotation of literature,» *Eur J Miner Process Environ Prot,* 2(1) (2002) 1 – 10.

[4] H. Remy, Lehrbuch der anorganishen chemie, Vol. 2, 1966.

[5] Kogan V.B., Fridman V.M., Kafarov V.V. , Référence de la solubilité, Vol.1, 1961, pages 311-315.

[6] Y.Y. Lure, Hand book of analytical chemistry, 1971, page 88-89.

[7] I.C. Smith, B.L. Carson. Trace Metals in the Environment: Vol. 1 – Thallium, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan, 1977.

[8] G. Kazantzis, «Thallium in the environment and health effects,» *Environmental Geochemistry and Health* , 22 (2000) 275-280.

[9] A.Antonia Lopez-Anton, D.Alan Spears, M. Diaz-Somoano, L. Diaz, M. Rosa Martinez-Tarazona, «Enrichment of thallium in fly ashes in a Spanish circulating fluidized-bed combustion plant,» *Fuel,* 146 (2015) 51-55.

[10] Environmental Health Criteria (EHC) 182. Thallium.International programme on chemical safety World Health Organization, Geneva. WHO Library. http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc182.htm#SubSectionNumber.

[11] www.inrs.fr/dms/inrs/CataloguePapier/ED/TI-ED-984/ed984.pdf.

[12] https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/table-regulated-drinking-water-contaminants.

[13] G.Charlot, Les méthodes de la chimie analytique, 1965.

[14] http://www.aandd.jp/products/weighing/balance/analytical/bm.html.

[15] http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=309&tid=49.

[16] Cremer M. , Über die Ursache der elektromotorischen Eigenschaften der Gewebe, zugleich ein Beitrag zur Lehre von Polyphasischen Elektrolytketten, Z. Biol., 47 (1906) 56.

[17] F. Haber und Z. Klemensiewicz. Über elektrische Phasengrenzkräft. Zeitschrift für Physikalische Chemie. Leipzig. 1909 (Vorgetragen in der Sitzung der Karlsruher chemischen Gesellschaft am 28. Jan. 1909).

[18] W. S. Hughes, J. Am. Chem. Soc., 44, 2860. 1922; J. Chem. Soc. Lond., 491, 2860.

1928.

[19] http://www.radelkis.hu/en/elekt/ion/frames.html.

[20] http://www.radiometer-analytical.com/en_meterlab_ion_electrodes.asp.

[21] http://www.orion-electrochimie.com/go/orion%C2%AE/9609bnwp-or.htm.

[22] http://www.hach-lange.fr/view/content?acc=true.

[23] http://www.nico2000.net/datasheets/electrodes.html.

[24] Y. G. Vlasov, E. A. Bychkov, «Ion-selective chalcogenide glass electrodes,» *Ion-Sel. Electrode Rev*, 9(1) (1987) 5-93.

[25] W.E. Morf, The principle of ion-selective electrodes and of membrane transport, Akadémiai Kiado, Budapest, 1981.

[26] R.G. Bates, «Further studies of the hydration model for ionic activities in unassociated electrolytes,» *Anal. Chem.*, 58 (1986) 2339.

[27] Glass electrodes for hydrogen and other cations. Principle and practice. Ed. by G. Eisenman, Marcel Dekker, NY (1967); B.P. Nicolsky, J. Phys. Chim. 10 (1937) 495..

[28] G.J. Janz, D.J.G. Ives, *Ann. NY Acad. Sci.*, 148 (1968) 210.

[29] IUPAC recommendations for nomenclature of ion selective electrodes , *Pure Appl. Chem.*, 48 (1970) 127.

[30] H.Tamura, K.Kimura, T.Shono, *J.Electronal.Chem.*, 115 (1980) 115-121.

[31] R.Chester, M.Sohail, M.I.Ogden, M.Mocerino, E.Pretsh, R.D.Marco, *Analytica Chomica Acta.*, 851 (2014) 78-86.

[32] M.B.Saleh, *J.of Electroanalytical Chemistry*, 448 (1998) 33-39.

[33] S.V.Kharitonov, Y.V.Zarembo, V.I.Zarembo, *Electroanalysis*, 18 (2006) 1354-1462.

[34] RECOMMENDATIONS FOR NOMENCLATURE OF ION-SELECTIVE ELECTRODES , *Pure and Appl. Chem.*, 48 (1976) 127-132.

[35] Yu. E. Ermolenko, D. S. Kalyagin, V. V. Eremin, M. A. Myagkova-Romanova, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 89 (2016) 949−954..

[36] A.A.A. Gaber, *Sensors and Actuators B*, 96 (2003) 615-620.

[37] I.Heimbach, F.Rhiem, F.Beule, D.Knodt, J.Heinen, R.O.Jones. PyMolDyn: Identification, Structure, and Properties of Cavities/Vacancies in Condensed Matter and Molecules. J.of Computational Chemistry, 38 (2017) 389-394.

[38] J. Akola, A. Sokolov, E. Bychkov, Combined RMC/DFT-MD study of Ge-S glasses, unpublished results..

Chapitre VI
L'ETUDE DE PERSPECTIVES DE DEVELOPPEMENT DES CAPTEURS AVEC LES MEMBRANES A BASE DE VERRES CHALCOGENURES POUR LE DOSAGE DE Na^+ IONS

VI.1 Introduction

Le sodium est un élément très répandu dans la nature. La croûte terrestre contient **2.27%** de sodium. L'océan contient **≈1.08*10^4** milligrammes par litre de sodium **[1]**.

Le sodium est le principal cation du fluide extracellulaire dans le corps humain. Environ **50%** du sodium corporel est présent dans les os, **40%** dans le fluide extracellulaire et encore **10%** dans les tissus mous **[2].** L'ion sodium assure les fonctions suivantes :

- il régule l'équilibre acide-base en association avec le chlorure et le bicarbonate;
- sa présence est obligatoire pour la maintenance de la pression osmotique et de l'équilibre des fluides ;
- il est responsable de l'irritabilité musculaire normale et de la perméabilité cellulaire ;
- le sodium est indispensable dans l'absorption intestinale du glucose, du galactose et des acides aminés ;
- il est essentiel pour initier et maintenir le rythme cardiaque.

La quantité nécessaire de sodium pour les individus normaux est environ **5-10 g/jour** et il est principalement consommé sous la forme de **NaCl [2].**

Dans le plasma (sérum), la concentration normale de sodium est **135-145 mEq/l**. Le sodium est un cation extracellulaire. Les reins constituent les voies principals d'elimination du sodium du corps **[2].**

Il faut souligner que même les petits changements de la concentration d'ions **Na^+** peuvent entraîner des changements dans le fonctionnement de nombreux systèmes physiologiques du corps.

VI.2 Méthodes de dosage de sodium

La photométrie de flamme est une méthode traditionnelle pour le dosage de sodium. On utilise cette méthode depuis plus de **60 ans [3].** La solution qui contient **Na** est introduite dans la flamme où se produit l'atomisation des composants. La température de la flamme est entre **1920-2900°C**. Grace à cette température élevée les atomes subissent une transition vers l'état excité. Le retour vers l'état normal est accompagné par l'émission de lumière avec une longueur d'onde de : **589±5 nm [3].** On mesure l'intensité d'émission observée.

Dans le **chapitre V** on a énuméré les avantages principaux des capteurs chimiques. La plupart des électrodes à membranes sélectives qui sont en vente pour la détection des ions sodium ont une limite de détection d'environ **10^{-6} mol/L** (**tableau V.8, chapitre V**). Il faut noter qu'en vente il n'y a que deux types de capteurs pour le dosage de **Na^+** : 1) avec une membrane à base de verre silicaté, 2) avec une membrane à base de **PVC** (**tableau V.9, chapitre V**). Il est évident qu'il faut essayer de développer des capteurs sensibles au sodium

avec une limite de détection plus basse que celle des capteurs actuels. En général les capteurs à base de verre chalogénure présentent les caractéristiques favorables par rapport à celles des électrodes habituelles.

VI.3 Les capteurs à base de verres chalcogénures sensibles aux ions Na^+

Le premier objectif de cette thèse était le développement des capteurs de thallium (**chapitre V**). Le deuxième but était les études de perspectives de développement des capteurs avec des membranes à base de verres chalcogénures sensibles aux ions **Na^+** parce qu'ils peuvent être utilisés pour les dosages dans les fluides biologiques.

A partir des verres synthétisés selon la procédure décrite au **chapitre I, paragraphe I.2**, on a préparé des capteurs (**Figure VI.1**) sensibles au sodium à base des compositions suivantes :

$15NaCl\text{-}68GeS_2\text{-}17Ga_2S_3 \Rightarrow$ 2 capteurs

$15NaBr\text{-}68GeS_2\text{-}17Ga_2S_3 \Rightarrow$ 2 capteurs

$15NaI\text{-}68GeS_2\text{-}17Ga_2S_3 \Rightarrow$ 2 capteurs

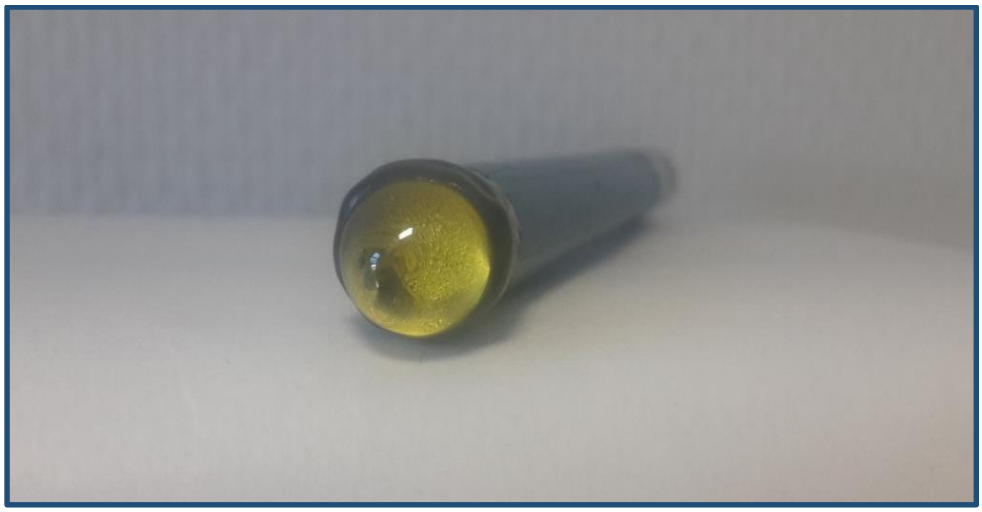


Figure VI.1. Capteur chimique avec membrane sensible aux ions sodium.

En général **GeS_2** et **Ga_2S_3** jouent le rôle de formateur tandis que le chlorure de sodium, le bromure de sodium et l'iodure de sodium se présentent comme les sources des ions sodium dans les systèmes. Ils permettent aussi de rendre les capteurs spécifiques aux ions sodium.

La figure VI.2 présente la membrane sensible aux **Na^+**. Le diamètre typique de la membrane est environ **6 mm** tandis que son épaisseur est ≈ **4-5 mm**. La procédure de réassemblage des capteurs a été décrite en détail dans **le chapitre V**, **paragraphe V.3.1**. Le contact liquide a été réalisé par une solution **NaCl (0.1M)**.

Figure VI.2. La membrane sensible aux ions de sodium à la composition **$15NaCl\text{-}68GeS_2\text{-}17Ga_2S_3$.**

Dans ce chapitre on présente les résultats de la sensibilité et de la limite de détection.

Les généralités sur les capteurs chimiques étaient présentées en détail dans **le chapitre V**. Cependant il est important de signaler qu'il y a un certain changement dans la cellule électrochimique :

E_{R1} E_{j1} E_{j2} E_m E_{R2}

Ag,AgCl | KCl (saturé) || KNO_3 **(0.1 M)** **||** $NaNO_3$**,** $Ca(NO_3)_2$ **(0.1 M) | glass | NaCl (0.1 M) |Ag, AgCl**

Electrode de référence Pont salin Solution analysée Electrode à membrane sélective de Na **(1)**

Où :

Ag, AgCl | KCl(saturé) → électrode de référence ;

|| → la double barre représente le potentiel de diffusion ;

Ej_1 → potentiel de diffusion à l'interface entre la solution d'électrode de référence et la solution du pont salin ;

Ej_2 → potentiel de diffusion à l'interface entre la solution de l'électrolyte du pont salin et la solution analysée ;

E_{R1} → potentiel à l'interface **Ag,AgCl | KCl** (saturé) ;

E_{R2} → potentiel à l'interface **NaCl |Ag, AgCl** ;

E_m → potentiel de membrane.

La sensibilité et la limite de détection étaient mesurées par des calibrations dans le domaine de concentrations compris entre **10^{-6} mol/L** et **10^{-3} mol/L** (**tableau VI.1**).

Tableau VI.1 La méthode de la calibration par les ajouts dosés.

$C_{mesuré}$ $NaNO_3$ mol/L	µl $_{ajouté}$ $NaNO_3$ (100 ml $Ca(NO_3)_2$)	$C_{ajoutée}$ $NaNO_3$ mol/L
$1*10^{-6}$	100	10^{-3}
$2*10^{-6}$	100	10^{-3}
$5*10^{-6}$	300	10^{-3}
$1*10^{-5}$	50	10^{-2}
$2*10^{-5}$	100	10^{-2}
$5*10^{-5}$	300	10^{-2}
$1*10^{-4}$	50	10^{-1}
$2*10^{-4}$	100	10^{-1}
$5*10^{-4}$	300	10^{-1}
$1*10^{-3}$	50	10^{0}

Les figures VI.3-VI.5 mettent en évidence les résultats obtenus en terme de sensibilités et de limite de détection pour les membranes avec les différentes compositions. La limite de détection et la pente des capteurs étudiés sont présentées dans **le tableau VI.2**. On peut voir que ces deux paramètres ne diffèrent pas beaucoup. Donc on peut dire que la présence des différents halogénures de sodium dans la composition de la membrane ne change pas beaucoup la sensibilité et la limite de détection.

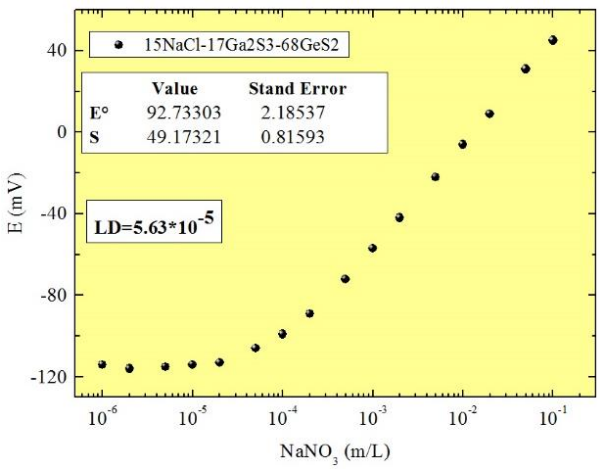


Figure VI.3. Calibration des capteurs avec la composition **15NaCl-68GeS$_2$-17Ga$_2$S$_3$**

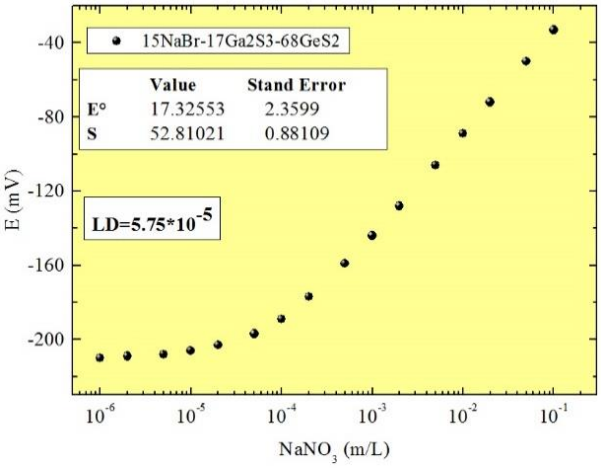


Figure VI.4. Calibration des capteurs avec la composition **15NaBr-68GeS$_2$-17Ga$_2$S$_3$**

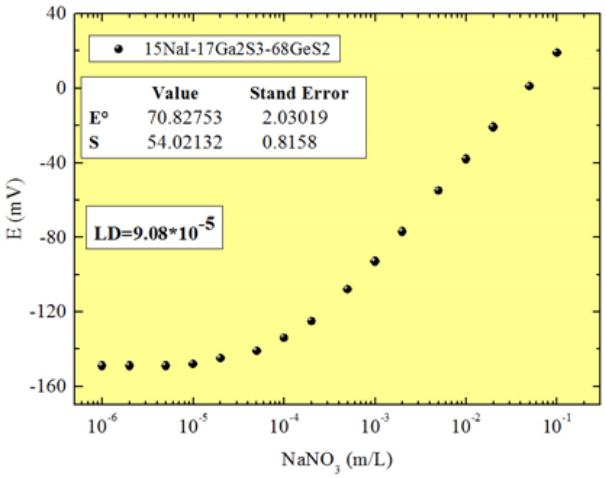


Figure VI.5. Calibration des capteurs avec la composition **15NaI-68GeS$_2$-17Ga$_2$S$_3$**

Tableau VI.2. Limite de détection et pente des électrodes.

№	Capteur	≈LD	≈S
1	**15NaCl-68GeS$_2$-17Ga$_2$S$_3$**	5.63*10^{-5}	49.17
2	**15NaBr-68GeS$_2$-17Ga$_2$S$_3$**	5.75*10^{-5}	52.81
3	**15NaI-68GeS$_2$-17Ga$_2$S$_3$**	9.08*10^{-5}	54.02

La pente moyenne **S** des courbes de calibration de nos trois types de capteurs est **≈52 mV/décade** et elle est proche à la valeur théorétique nernstienne : **59.1 mV/décade.** Cette valeur est une preuve que le mécanisme du fonctionnement des capteurs est aussi un échange ionique.

VI.4 Conclusion

Le temps des études des capteurs sensibles aux ions sodium était très court. C'est pourquoi on n'a mesuré que la sensibilité et le limite de détection. Les mesures effectuées ne sont pas suffisantes pour déterminer la limite de détection précisément. Nos études montrent l'existence d'une bonne sensibilité donc le développement des capteurs pour le dosage des ions sodium est possible, mais il est obligatoire de faire des travaux plus approfondis.

Références

[1] «https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium,» [En ligne].

[2] U.Satyanarayana, U.Chakrapani, Biochemisry, Elsevier Health Sciences, 2014, p.411.

[3] A. Buzanovskii, «FLAME-PHOTOMETRIC AND POTENTIOMETRIC METHODS FOR MEASURING SODIUM CONCENTRATION IN BLOOD,» *Measurement Techniques*, 59 (2016) 316–321.

[4] B.P.Nicolskii, E.A.Materova, Ion-selective electrodes, Leningrad, "Chemistry", 1980.

[5] H. Remy, Lehrbuch der anorganishen chemie, Vol. 1, 1966.

[6] Y. Lure, Hand book of analytical chemistry, 1971, p. 82-85.

[7] G.Charlot, Les méthodes de la chimie analytique, 1965.

[8] http://www.aandd.jp/products/weighing/balance/analytical/bm.html.

[9] Y.A.Erchova, La chimie biophysique. La chimie des éléments biogènes, Moscou, "Vyschaya shkola", 2003, p.236.

[10] D.J.Taylor, N.P.O.Green, G.W.Stout, Biologie. Volume 3, Moscou, "MIR", 2004, page 33.

[11] A.R.Michell, The clinical biology of sodium: the physiology and pathophysiology of sodium in mammals, Pergamon, 1995, pages 14, 29, 57.

[12] N.K.Chertko, A.V.Taranchuk, H.N.Chertko, D.A.Budko, La fonction biologique des éléments chimiques, Minsk, "Cheture chetverti", 2012, p.30.

CONCLUSION GENERAL

Les travaux réalisés dans cette thèse peuvent être divisés en trois grandes parties :

1. Synthèses et caractérisation de verres chalcogénures dans les systèmes avec $\mathbf{Tl^+}$, $\mathbf{Ag^+}$ et $\mathbf{Na^+}$ ions (**chapitre I**) ;
2. Propriétés physico-chimiques de ces systèmes (**chapitres de II à IV**) ;
3. Evaluation de potentiel de nouveaux verres en tant que membrane sensible dans des capteurs chimiques potentiométriques (**chapitre V et VI**).

Les premières études présentées dans ce manuscrit concernent les caractéristiques physiques et thermiques des systèmes vitreux $\mathbf{Tl_2S\text{-}GeS_2}$, $\mathbf{Ag_2S\text{-}GeS_2}$, $\mathbf{Tl_2S\text{-}GeS\text{-}GeS_2}$, $\mathbf{Tl_2S\text{-}Ag_2S\text{-}GeS_2}$, $\mathbf{Tl_2S\text{-}Ag_2S\text{-}GeS\text{-}GeS_2}$ et $\mathbf{NaX\text{-}Ga_2S_3\text{-}GeS_2}$ ($\mathbf{X=Cl^-, Br^-, I^-}$). Pour les verres contenant un seul cation, l'évolution monotone de la densité et de la température vitreuse est observée avec l'ajout du cation/anion dans la matrice. Les systèmes vitreux aux cations mixtes **Tl/Ag** présente l'effet de cation mixte : une déviation négative de l'additivité de la température de transition vitreuse pour la fraction $\mathbf{r = Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)}$ compris entre **0.05** et **0.3**. Le changement du volume atomique moyen dépend de taille de cation/anion ajouté pour tous les systèmes.

La conductivité électrique mesurée sur les échantillons $\mathbf{(Tl_2S)_x(GeS_2)_{100-x}}$, $\mathbf{(Ag_2S)_x(GeS_2)_{100-x}}$ augmente avec la teneur en cation mobile**.** Le système $\mathbf{(Tl_2S)_{10}(GeS)_x(GeS_2)_{90-x}}$ montre une variation de la conductivité non-monotone ce qui est lié avec le soufre non-pontant avec un doublet non liant (**LP**). Les systèmes vitreux aux cations **Tl/Ag** montre l'effet de cation mixte: la conductivité à température ambiante σ_{298} montre le minimum tandis que l'énergie d'activation E_σ montre le maximum pour la fraction $\mathbf{r = Ag_2S/(Ag_2S+Tl_2S)}$ à $\mathbf{0.05 \leq x \leq 0.3}$**.** Le système $\mathbf{(NaCl)_x(Ga_2S_3)_{20-0.2x}(GeS_2)_{80-0.8x}}$ présente deux différents régimes de transport : le régime de la percolation critique pour les verres pauvres en **NaCl** (**y ≤ 1-3 at.%**) et le régime contrôlé par le modificateur pour ceux riches en chlorure de sodium (**y > 1-3 at.%**).

L'effet de cations mixtes a été observé pour les coefficients de diffusion par traceurs radioactifs $\mathbf{^{108m}Ag}$ et $\mathbf{^{204}Tl}$ dans les verres $\mathbf{(Ag_2S)_x(Tl_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}}$. On constante la présence de « **diffusivity crossover** » qui est décalé dans le domaine de cation moins mobile. Le coefficient de diffusion d'argent $D_{\mathbf{Ag}}$ augmente de quatre ordres de grandeur à température ambiante lorsque x augmente tandis que le coefficient de diffusion de thallium $D_{\mathbf{Tl}}$ à **170°C** montre la diminution quasi-exponentielle de deux ordres de grandeur. Le rapport de **Haven** spécifique à chaque cation, $H_{\mathbf{R}}(\mathbf{Tl})$ et $H_{\mathbf{R}}(\mathbf{Ag})$, indique les effets de corrélation des ions secondaires sur les ions primaires, en variant de **0.4** à **0.3** lorsque x augmente.

Pour comprendre mieux les propriétés de nos systèmes, on a réalisé les études des propriétés structurales des verres de systèmes **Tl_2S-GeS_2, Ag_2S-GeS_2, Tl_2S-Ag_2S-GeS_2 et NaX-Ga_2S_3-GeS_2** (**X=Cl^-, Br^-, I^-**) à l'aide de la spectroscopie Raman, la modélisation **DFT,** la diffusion de neutrons et la diffraction des rayons X à haute énergie. Les motifs structurels des verres du système **$(Tl_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$** (**$0 \leq x \leq 0.5$**) rappellent les cristaux respectifs de **Tl_2S-GeS_2**. Les motifs structuraux dans les verres de thiogermanate d'argent, **$(Ag_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$** (**$0.3 \leq x \leq 0.5$**) sont également liés aux homologues cristallins **Ag_2S-GeS_2**. Les mesures de spectroscopie Raman révèlent que la structure des verres mixtes **Ag_2S-Tl_2S-GeS_2** n'est pas un simple mélange des membres terminaux (thiogermanates de thallium pur (**r=0**) et d'argent (**r=1**)). Les dimères **ES-Ge_2S_6** et les oligomères **CS-Ge_nS_{3n+1}** (**n=2** ou **3**) disparaissent plus rapidement que prévu par les relations de stœchiométrie. La matrice vitreuse **Ga_2S_3-GeS_2** des systèmes **NaX-Ga_2S_3-GeS_2** (**X = Cl, Br, I**) est différente du réseau désordonné de type **GeS_2** sous deux aspects :la présence de triclusters **Ga-S** contenant du soufre coordonné **3** fois **S_{3F}** et les unités **ETH-$Ga_2S_{6/2}$** ressemblant à l'éthane avec des liaisons **Ga-Ga** homopolaires. Les unités **ETH-$Ga_2S_{6/2}$** disparaissent tandis que les tétraèdres mixtes **$GaXS_{3/2}$** accroissent avec l'augmentation de la teneur en **NaX**.

Enfin, la partie application est consacrée au développement de nouveaux capteurs chimiques pour la détection des ions de **Tl^+** et **Na^+**. Dans le premier cas, on a préparé et testé les électrodes avec les membranes sensibles de **3** compositions. Les verres **10Tl_2S-30Ag_2S-60GeS_2** et **10Tl_2S-40Ag_2S-50GeS_2** sont prometteurs pour les membranes sensibles par rapport au thallium. Les électrodes développées montrent des résultats favorables : une très bonne limite de détection (**$7.80*10^{-9}$** mol/L et **$9.74*10^{-9}$** mol/L), une sélectivité raisonnable en présence de **K^+**, **Na^+**, **Ca^{2+}**, **Ni^{2+}**, un domaine optimal de **pH** suffisamment large pour les mesures in situ et en continu, une reproductibilité remarquable des potentiels de l'ordre de **±(2-3) mV** . L'échange des traceurs **^{204}Tl** entre la solution et les verres à base de **GeS_2** et **Ge_2S_3** montre que l'efficacité et la vitesse de celui dépendent de la structure des verres utilisés. Dans le deuxième cas, les études révèlent l'existence de la sensibilité aux ions **Na^+** donc le développement des capteurs pour le dosage des ions de **sodium** est possible mais il est obligatoire de faire une recherche approfondie.

Résumé

Le but de ce travail de thèse a consisté à étudier les propriétés physico-chimiques des verres chalcogénures des systèmes pour pouvoir les utiliser comme les membranes des capteurs chimiques pour le dosage des ions $\mathbf{Tl^+}$ et $\mathbf{Na^+}$.

D'abord on a effectué les mesures des propriétés macroscopiques telles que les densités et les températures caractéristiques ($\mathbf{T_g}$, $\mathbf{T_c}$, $\mathbf{T_f}$) et leur analyse selon les compositions des verres.

Après les propriétés de transport ont été étudiés à l'aide de la spectroscopie d'impédance complexe ou par les mesures de la résistivité. Il a été ainsi montré l'effet de cation mixte pour les trois systèmes vitreux avec les ions **Tl/Ag** et le régime de la percolation dans le système $\mathbf{NaCl\text{-}Ga_2S_3\text{-}GeS_2}$.

Puis on a réalisé les mesures de diffusion par traceur $\mathbf{^{108m}Ag}$ et $\mathbf{^{204}Tl}$ pour le système $\mathbf{(Tl_2S)_x(Ag_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}}$. Les résultats ont permis d'expliquer l'effet de cation mixte.

Afin de comprendre mieux les phénomènes de transport des systèmes étudiés, diverses études structurales ont été déployées par spectroscopie Raman, diffusion de neutrons et diffraction de Rayons X haute énergie.

Enfin la dernière partie de ce travail est entièrement consacrée à la caractérisation de nouveaux capteurs chimique pour la détection des ions $\mathbf{Tl^+}$ et $\mathbf{Na^+}$ en solution. Dans le premier cas, les électrodes sélectives aux ions $\mathbf{Tl^+}$ avec les différentes compositions de membrane ont été testées afin de définir la sensibilité, la limite de détection, les coefficients de sélectivité en présence d'ions interférents, la reproductibilité, l'influence de **pH**. En plus il était effectué l'échange des traceurs $\mathbf{^{204}Tl}$ entre la solution et les verres à base des matrices $\mathbf{GeS_2}$ et $\mathbf{Ge_2S_3}$ pour comprendre et expliquer les différences significatives dans la sensibilité et la limite de détection présentés par les capteurs dont les membranes ont la composition de verre similaire. Dans le deuxième cas, les études montrent l'existence de la sensibilité aux ions $\mathbf{Na^+}$ donc le développement des capteurs pour le dosage des ions de sodium est possible.

Mots-clés : verres chalcogénures, conductivité, diffusion par traceur, structure de verres, capteurs chimiques.

Abstract

The aim of this thesis was to study the physicochemical properties of the chalcogenide glasses for possibility to use them as the chemical sensor membranes for the quantitative analysis of $\mathbf{Tl^+}$ and $\mathbf{Na^+}$ ions.

Firstly, the measurements of the macroscopic properties such as the densities and the characteristic temperatures ($\mathbf{T_g}$, $\mathbf{T_c}$, $\mathbf{T_f}$) and their analysis according to the glass compositions were carried out.

After that, the transport properties were studied through complex impedance conductivity measurements and from dc conductivity measurements. These experiments have shown the mixed cation effect in three chalcogenide glassy systems with **Tl/Ag** ions and the percolation regime in the $\mathbf{NaCl\text{-}Ga_2S_3\text{-}GeS_2}$ system.

Then the silver $\mathbf{^{108m}Ag}$ and thallium $\mathbf{^{204}Tl}$ tracer diffusion measurements were carried out for $\mathbf{(Tl_2S)_x(Ag_2S)_{50-x}(GeS)_{25}(GeS_2)_{25}}$ system. The results permit to explain the mixed cation effect.

In order to better understand the transport phenomena of the studied systems, the various structural studies have been deployed using Raman spectroscopy, neutron diffraction and high energy X-ray diffraction.

Finally, the last part of this work is entirely devoted to the characterization of new chemical sensors for detection of $\mathbf{Tl^+}$ and $\mathbf{Na^+}$ ions in solution. In the first case, the sensors with different membrane compositions were tested for defining the sensitivity, the detection limit, the selectivity coefficients in the presence of interfering ions, the reproducibility, the pH influence. In addition, the ionic exchange with radioactive isotopes $\mathbf{^{204}Tl}$ between the solution and $\mathbf{GeS_2}$ or $\mathbf{Ge_2S_3}$ based glasses was performed for understanding and explaining the significant differences in the sensitivity and the detection limit presented by the sensors whose membranes have the similar glass compositions. In the second case, the studies show the existence of sensitivity for Na^+ ions so the development of sensors for the determination of sodium ions is possible.

Key words: chalcogenide glasses, conductivity, tracer diffusion, glass structure, chemical sensors.