



HAL
open science

Verres de chalcogénures dopés au sodium : variété chimique et topologique et relation avec les propriétés de transport

Tinehinane Bounazef Legenne

► **To cite this version:**

Tinehinane Bounazef Legenne. Verres de chalcogénures dopés au sodium : variété chimique et topologique et relation avec les propriétés de transport. Matériaux. Université du Littoral Côte d'Opale, 2020. Français. NNT : 2020DUNK0573 . tel-03263869

HAL Id: tel-03263869

<https://theses.hal.science/tel-03263869>

Submitted on 17 Jun 2021

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.



Verres de chalcogénures dopés au sodium : variété chimique et topologique et relation avec les propriétés de transport

THESE

Présentée

Devant l'Université du Littoral-Côte d'Opale

Pour obtenir

Le grade de : Docteur de l'Université du Littoral-Côte d'Opale

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Par

Tinehinane BOUNAZEF LEGENNE

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

Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère

Soutenue le **17 décembre 2020**

Composition du jury :

Annie Pradel

Directrice de Recherche CNRS, Université Montpellier 2

Président du jury

David Le Coq

Maître de conférences (HDR), Université de Rennes 1

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

Mohammad Kassem

Maitre de Conférences, Université du Littoral Côte d'Opale

Examineur

Reconnaisances et Remerciements

Un travail bien fait, quel que soit le domaine traité, et essentiellement dans la recherche scientifique, c'est celui qui est élaboré en équipe dans lequel des échanges d'idées, des collaborations et des aides entre les membres aboutissent obligatoirement à des réussites et à des résultats fructueux communs. C'est pour ces raisons-là, que je rédige cet humble paragraphe ci-dessous pour formuler mes sentiments, mes sensations et mes émotions.

D'abord, je remercie les financeurs de cette thèse ULCO et le PMCO, d'une façon générale, je remercie toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'élaboration de cette thèse qui a été réalisée au Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA) de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO).

Ainsi, je remercie en premier lieu mon directeur de thèse, le Professeur Eugène BYCHKOV pour m'avoir accueillie et mise à l'aise dans des conditions très favorables de travail au sein de son équipe. Je lui suis également reconnaissante pour le temps conséquent qu'il m'accorde, ses qualités pédagogiques et scientifiques lors des études structurales et analyses, ainsi que pour ses orientations et conseils donnés ici et là lors de la préparation, l'élaboration, la conception et la finalisation de ce travail. J'ai beaucoup aimé sa persévérance, sa volonté, et sa régularité, et beaucoup appris à ses côtés. Je lui adresse ma gratitude la plus absolue pour tout cela.

Puis encore, j'adresse mes sincères remerciements à mon encadreur de thèse Mohammad KASSEM, maître de conférences pour son attention, ses instructions et ses recommandations à tout instant, essentiellement lors des essais expérimentaux et les synthèses des matériaux, pour ses astuces techniques, ses ficelles professionnelles et son habilité d'expert dans l'obtention de ce que nous cherchons. Grands mercis pour ses conseils avisés qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse.

Je remercie chaleureusement les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse. Merci à Annie PRADEL, directrice de recherches CNRS à l'Université de Montpellier 2, à David LE COQ, MCF-HDR de Université de Rennes 1, Laurent CORMIER, Directeur de Recherche CNRS, Université Paris 6.

Remerciements à Dr. Maria BOKOVA, Dr. Danièle FONTANARI, Dr. Anton SOKOLOV pour leur aide dans les calculs effectués en DFT et en RMC (modélisation structurelle AIMD), ainsi qu'à tous les membres du LPCA parmi lesquels, je cite en particulier Patrick AUGUSTIN, qui a été d'un grand soutien par ses paroles et ses encouragements.

Je n'oublie pas les membres de ma famille, mes très chers parents, Mokhtar et Karima et ma chère sœur Djida qui ont toujours été là pour moi, qui m'ont, plus que tout autre, soutenue, encouragée et poussée à donner le meilleur de moi-même malgré les distances qui nous séparent et les difficultés rencontrées durant ces 3 dernières années. Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon père le Professeur Mokhtar BOUNAZEF de m'avoir conseillée et orientée vers la recherche scientifique.

Je souhaite remercier spécialement mon mari Julien pour son soutien et sa patience tout au long de la thèse. Merci à ma belle-famille pour m'avoir aussi bien accueillie, pour son appui et ses encouragements, ainsi qu'à sa sympathie.

Je remercie Le Professeur Nafa CHAFI de m'avoir orientée vers la chimie dès l'obtention de mon baccalauréat.

Mes salutations vont au Professeur Smail KACHA pour m'avoir initiée dans la physico-chimie des matériaux.

Je saurais gré aux Professeurs Hélène AGEORGES de l'université de Limoges, et Nadia RAMDANI de l'université de Sidi-Bel-Abbès pour m'avoir accompagnée par des lettres de recommandation et d'orientation.

Merci à mon neveu et filleul Romain d'avoir égaillé et illuminé ces derniers mois de thèse notre environnement familial, cela a été un soutien psychologique et moral supplémentaire pour moi.

A tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect, ma gratitude et ma reconnaissance.

Tinehinane BOUNAZEF

Table des matières

Table des matières

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| RECONNAISSANCES ET REMERCIEMENTS..... | 2 |
| TABLE DE MATIERES..... | 4 |
| Introduction générale..... | 7 |
| CHAPITRE I : DES VERRES DE CHALCOGENURES DOPES AU SODIUM DANS LES SYSTEMES | |
| (Na₂S-As₂S₃, Na₂S-GeS₂, Na₂S-Ga₂S₃, Na₂S-As₂S₃-GeS₂) | 9 |
| I.1 INTRODUCTION | 10 |
| I.1.1 <i>Les verres, description et généralités</i> | 10 |
| I.1.2 <i>Éléments additifs pour verres de chalcogénures</i> | 12 |
| I.1.3 <i>Applications et intérêts des verres de chalcogénures</i> | 13 |
| I.2 LES VERRES DE CHALCOGENURES DOPES AU SODIUM | 15 |
| I.2.1 <i>La synthèse des verres</i> | 15 |
| I.2.2 <i>Procédés de traitement thermique employés lors de la synthèse : verres et cristaux</i> | 16 |
| I.2.3 <i>Les composés chimiques de départ, méthode de leur synthèse</i> | 18 |
| • GeS | 18 |
| • As ₂ S ₃ | 18 |
| • <i>Le sodium métallique</i> | 18 |
| I.3 LES VERRES DE CHALCOGENURES ET LEURS PROPRIETES MACROSCOPIQUES. | 19 |
| I.3.1 <i>Densité des verres de chalcogénures</i> | 19 |
| I.3.2 <i>Volume atomique moyen des verres de chalcogénures</i> | 20 |
| I.3.3 <i>Densité de tassement du verre « Glass Packing density »</i> | 20 |
| I.3.4 <i>Domaine vitreux via la diffractométrie DRX</i> | 21 |
| I.3.5 <i>Températures caractéristiques via l'analyse thermique par DSC</i> | 21 |
| I.4 ÉTUDE DES VERRES DE CHALCOGENURES SULFURES DOPES AUX IONS SODIUM..... | 22 |
| I.4.1 <i>Le quasi-binaire Na₂S–Ga₂S₃</i> | 23 |
| I.4.2 <i>Le quasi-binaire Na₂S–GeS₂</i> | 26 |
| I.4.3 <i>Le quasi-binaire Na₂S–As₂S₃</i> | 30 |
| I.4.4 <i>Le pseudo-ternaire Na₂S–As₂S₃–GeS₂</i> | 35 |
| I.5 DISCUSSION POUR LES QUATRE SYSTEMES VITREUX | 39 |
| I.6 CONCLUSION | 41 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 42 |
| CHAPITRE II : CONDUCTION IONIQUE DANS LES VERRES DE CHALCOGENURES DOPÉS AU SODIUM DANS LES SYSTEMES | 44 |
| (Na₂S-As₂S₃, Na₂S-GeS₂, Na₂S-Ga₂S₃, Na₂S-As₂S₃-GeS₂) | 44 |
| II.1 INTRODUCTION | 45 |
| II.1.1 <i>Principe de la conduction électrique (transport ionique et électronique)</i> | 45 |
| II.1.2 <i>La théorie des bandes et la conductivité électronique</i> | 46 |
| II.1.3 <i>La conductivité électronique dans les corps non-cristallins</i> | 48 |
| II.1.4 <i>La conductivité ionique dans les corps non-cristallins</i> | 49 |
| II.1.5 <i>Transport ionique dans les verres de chalcogénures</i> | 51 |
| II.1.5.1 Régime de percolation critique, $x > x_c$ | 52 |
| II.1.5.2 Régime contrôlé par le modificateur, $x \gg x_c$ | 53 |
| II.2 PRINCIPE DES MESURES ELECTRIQUES | 54 |
| II.2.1 <i>L'impédance : Principe et Mesure</i> | 54 |
| II.2.2 <i>Mesure de conductivité en courant continu</i> | 57 |
| II.2.3 <i>Mise en forme des échantillons</i> | 58 |
| II.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX..... | 58 |
| II.3.1 <i>Le quasi-binaire Na₂S–Ga₂S₃</i> | 58 |
| II.3.2 <i>Le quasi-binaire Na₂S–GeS₂</i> | 61 |
| II.3.3 <i>Le pseudo-ternaire Na₂S–GeS₂–As₂S₃</i> | 66 |
| II.3.4 <i>Le quasi-binaire Na₂S–As₂S₃</i> | 69 |
| II.4 CONCLUSION | 76 |
| Références Bibliographiques..... | 77 |
| CHAPITRE III : CHALCOGENURES DOPÉS AU SODIUM DANS LES SYSTEMES | 80 |
| (Na₂S-As₂S₃, Na₂S-GeS₂, Na₂S-Ga₂S₃) | 80 |
| III.1 INTRODUCTION | 81 |
| III.2 SPECTROSCOPIE RAMAN | 81 |

| | | |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| III.2.1 | <i>Description et principe de fonctionnement</i> | 81 |
| III.2.2 | <i>Instrument et mode opératoire</i> | 83 |
| III.3 | DIFFRACTION DE NEUTRONS | 84 |
| III.3.1 | <i>Description et principe de fonctionnement</i> | 84 |
| III.3.2 | <i>Instrument et mode opératoire</i> | 877 |
| III.4 | MODELISATION ET PROCEDURES DE SIMULATION | 88 |
| III.4.1 | <i>DFT – Modélisation</i> | 88 |
| III.4.2 | <i>DFT – Mode opératoire</i> | 89 |
| III.4.3 | <i>FPMD – Simulation : Dynamique Moléculaire des premiers principes</i> | 900 |
| III.5 | ETUDES STRUCTURALES DU SYSTEME QUASI-BINAIRE $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ | 91 |
| III.5.1 | <i>Cristaux $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$: Synthèse et DRX</i> | 91 |
| III.5.2 | <i>Spectres Raman des cristaux et des verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$</i> | 93 |
| III.5.2.1 | Le cristal NaAsS_2 | 94 |
| III.5.2.2 | Le cristal NaAsS_2 | 95 |
| III.5.2.3 | Les verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ | 96 |
| III.5.3 | <i>Modélisation DFT des verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$</i> | 98 |
| III.5.4 | <i>Motifs structuraux dans les verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$</i> | 102 |
| III.5.5 | <i>Diffusion de neutrons des verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$</i> | 104 |
| III.5.5.1 | Espace réciproque..... | 104 |
| III.5.5.2 | Espace réel | 106 |
| III.5.6 | <i>FPMD sur des verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$</i> | 108 |
| III.5.6.1 | Comparaison avec les fonctions de corrélation expérimentale et partielle | 108 |
| III.5.6.2 | Coordination de l'arsenic, du soufre terminal et du sodium | 110 |
| III.5.6.3 | Distributions angulaires..... | 112 |
| III.5.6.4 | Anneaux, chaînes et cavités..... | 113 |
| III.5.6.5 | Les Soufres isolés..... | 115 |
| III.5.7 | <i>La variété chimique et topologique dans les verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$</i> | 116 |
| III.6 | LES ETUDES STRUCTURALES DU SYSTEME QUASI-BINAIRE $\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ | 119 |
| III.6.1 | <i>Spectres Raman et modélisation DFT des cristaux et des verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2$</i> | 120 |
| III.6.1.1 | Les cristaux $\text{Na}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$, Na_2GeS_3 , et $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{S}_7$ | 120 |
| III.6.1.2 | Spectres Raman des verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ | 121 |
| III.6.2 | <i>Diffusion de neutrons des verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2$</i> | 125 |
| III.6.2.1 | Espace réciproque | 125 |
| III.6.2.2 | Espace réel..... | 127 |
| III.6.3 | <i>Modélisation FPMD du verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.5}(\text{GeS}_2)_{0.5}$</i> | 130 |
| III.6.3.1 | Coordination de Germanium, du soufre et du sodium | 131 |
| III.6.3.2 | Les Chaînes, anneaux et cavités..... | 134 |
| III.6.3.3 | Les soufres isolés | 137 |
| III.7 | LES ETUDES STRUCTURALES DU SYSTEME QUASI-BINAIRE $\text{Na}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ | 138 |
| III.7.1 | <i>Spectres Raman et modélisation DFT des cristaux et des verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$</i> | 139 |
| III.7.1.1 | Les Cristaux de $\text{Na}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ | 139 |
| III.7.1.2 | Spectres Raman des verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ | 141 |
| III.7.2 | <i>Diffraction des neutrons des verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$</i> | 143 |
| III.7.2.1 | Espace réciproque | 143 |
| III.7.2.2 | Espace réel..... | 145 |
| III.7.3 | <i>Modélisation FPMD préliminaire du verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.5}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.5}$</i> | 147 |
| III.7.3.1 | Coordination de Gallium, du soufre et du sodium | 147 |
| III.7.3.2 | Le soufre isolé | 148 |
| III.8 | RELATION ENTRE LA STRUCTURE ATOMIQUE DES VERRES DE SULFURE DE SODIUM ET LE TRANSPORT DES IONS Na^+ | 149 |
| III.9 | CONCLUSION | 151 |
| | Références Bibliographiques | 154 |
| | Conclusion générale..... | 161 |
| | Liste des tableaux..... | 163 |
| | Liste des figures..... | 164 |

Introduction générale

Introduction Générale

Ces dernières années, beaucoup d'avancées technologiques sont enregistrées dans l'étude, la conception et la synthèse des différents verres car leurs utilisations dans le domaine industriel sont très variées. On peut citer l'entreposage des informations et des données informatiques à travers les supports électroniques et magnétiques, l'emménagement de l'énergie électrique par des batteries, piles et condensateurs, l'utilisation en optique dans la fabrication des lunettes, microscopes et autres télescopes, la fabrication en photonique de composants électroniques qui permettent la génération, la transmission, le traitement et la conversion des signaux électriques et optiques etc. Notre Laboratoire *“Laboratoire de physico-chimie de l'atmosphère”* de l'Université du Littoral Côte d'Opale a pleinement contribué à ces recherches et cela depuis plus de deux décennies grâce aux efforts et la persévérance des équipes successives sous la direction du Pr. E. Bychkov.

Cependant, dans ces domaines-là, plusieurs déficiences et manquements demeurent ; l'utilisation de certains verres jusque-là existants ne sont utilisés que rarement, voire pas du tout utilisés industriellement à cause des contraintes technologiques dans leur fabrication, de la cherté du produit, du rendement faible, de leurs propriétés physico-chimiques justes moyennes etc. Pour ces diverses raisons, après s'être occupés des matériaux de chalcogénures super ioniques à haute teneur en ions mobiles, les chercheurs se penchent actuellement aux verres dilués avec des éléments dopants (éléments modificateurs) pour expliquer l'origine du transport ionique dans des solides désordonnés. La nature des verres obtenus et la transition vitreuse qui s'effectue dans ce type de solides sont alors les soucis majeurs des recherches, une importance leur est accordée ces dernières années. C'est justement le cas pour notre étude, où certains des éléments non métaux et métalloïdes dopants dits chalcogènes de la 16^e colonne du Tableau périodique de Mendeleïev (oxygène, soufre, sélénium, tellure, polonium, livermorium) sont utilisés. D'autres éléments proches de ceux-là situés dans les colonnes 15 (nitrogènes) et 17 (halogènes) tels le gallium, le germanium, l'antimoine, le bismuth et l'arsenic possèdent les mêmes propriétés, ils sont eux aussi déficitaires d'électrons, d'où la possibilité de constituer 2 liaisons distinctes ou une double liaison et de former des ions porteurs d'énergie électrique.

Dans notre recherche, le gros du travail s'est basé sur la synthèse et l'obtention, puis l'étude, la caractérisation de quelques propriétés physicochimiques du quasi binaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ en changeant par étape la fraction dopante de l'élément additif dans la structure. Les autres verres de chalcogénures dopés au sodium et composant nos expérimentations ne sont étudiés qu'à titre de comparaison avec la première structure quasi-binaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$, et cela en conservant l'élément dopant Na_2S et en changeant le composant principal du verre (matrice hôte) de As_2S_3 à GeS_2 , à Ga_2S_3 , puis enfin à $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$. Un cas singulier est étudié en supplément pour compléter notre analyse et notre comparaison. Il s'agit du pseudo-tertiaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5-x/2}(\text{GeS}_2)_{0.5-x/2}$ qui englobe les 3 structures déjà étudiées. Dans ce même contexte, un phénomène physique est examiné, il s'agit

de la percolation qui décrit le passage d'un système d'un verre de chalcogénure comme étant un isolant ou un faible conducteur électrique à faible teneur du dopant par transport ionique, à un bon conducteur électrique sous l'action d'un agent chargé par polarisation ; les systèmes analysés sont comparés entre eux.

Nous avons opté, pour présenter notre travail, de l'arborer sous forme de 3 chapitres bien distincts, ajoutés à cela, une introduction décrivant brièvement le contenu d'une façon générale et une conclusion résumant le travail essentiellement les résultats obtenus et les perspectives. Dans la première partie (**chapitre I**), une description complète sur les verres et les matériaux amorphes est développée, décrivant ainsi, les 5 composants qui constituent les solides vitreux (formateur, modificateur, composés intermédiaires, centre coloré et sel dopant), suivie d'un paragraphe sur les verres de chalcogénures, leurs intérêts et leurs applications. Une partie de ce chapitre est consacrée à la synthèse et à la fabrication des verres de chalcogénures, ainsi qu'aux différentes étapes et phases thermiques à suivre en fonction des fractions des éléments dopants ou modificateurs. Pour cela un profil (diagramme) de températures et de temps est tracé. Une description sur l'obtention des composants de départ, tel le trisulfure d'arsenic As_2S_3 , et monosulfure de germanium GeS , à titre d'exemples, ainsi que l'utilisation et les précautions à prendre dans la manipulation du Sodium (Na) métallique considéré comme dangereux, sont développées afin d'être utilisées dans le développement et la synthèse des verres. Nous terminons le chapitre I par une série de résultats obtenus tels la masse volumique, le volume atomique moyen, la détection du domaine vitreux par DRX, l'analyse thermique par calorimétrie DSC suivis en fin de compte par une analyse détaillée et une étude comparative.

Le **chapitre II** est affecté à la détermination de la conductivité électrique des systèmes par classification en bandes de valence des matériaux. Les verres de chalcogénures sont de leur côté ranger en fonction de l'évolution de leur conductivité électrique dépendante de la température ; elle augmente considérablement avec l'ajout des éléments modificateurs par rapport aux éléments formateurs. C'est là que nous avons montré par diverses mesures le phénomène de percolation en conductivité électrique. Vient ensuite, la partie dans laquelle nous avons traité la mesure de résistance totale et d'impédance électriques d'un matériau issu d'un chalcogène, et dans laquelle d'autres caractéristiques électriques sont mesurées ou calculées.

L'analyse de la structure des matériaux par examen du réseau cristallin par diffraction des rayons "X" à haute énergie "HE-DRX" est expliquée dans le **chapitre III**, il en est de même pour la spectroscopie Raman qui est une technique que nous avons utilisée pour l'analyse chimique d'observation et de caractérisation de la composition moléculaire et de la structure externe d'un matériau. L'utilisation de la théorie fonctionnelle de la densité "DFT" et sa modélisation nous ont aidés à affiner la connaissance des propriétés physiques de nos verres principalement sa structure électronique.

Chapitre 1

DES VERRES DE CHALCOGENURES DOPES AU SODIUM DANS LES SYSTEMES

(Na₂S-As₂S₃, Na₂S-GeS₂, Na₂S-Ga₂S₃, Na₂S-As₂S₃-GeS₂)

I.1 Introduction

I.1.1 Les verres, description et généralités

Les verres sont des solides non cristallins, durs et fragiles, se présentant donc sous un état amorphe en passant par le phénomène de transition vitreuse à des températures différentes en fonction de leur composition. Ils présentent donc un désordre cristallin très important à grande distance. L'ordre à courte distance existe mais seulement à une échelle de quelques distances interatomiques et pas plus loin. Actuellement, non seulement on arrive à obtenir des verres minéraux, mais avec les techniques récentes, on fabrique des verres organiques et mêmes métalliques, pas forcément transparents, voire même opaques. Les verres sont obtenus par perte de mobilités atomiques engendrée par un refroidissement rapide d'un liquide surfondu. Cela apparaît lorsque la température de transition vitreuse " T_g " est atteinte et où un changement de grandeurs thermodynamiques apparaît comme le coefficient de dilatation, la capacité calorifique, et bien d'autres...

D'un point de vue thermodynamique, les verres sont des matériaux métastables c'est-à-dire d'apparence stable mais peuvent aller vers un état beaucoup plus stable sous l'effet d'une perturbation extérieure. Ils évoluent vers un état d'équilibre stable sous l'effet d'un rajout d'énergie calorifique. Il y a alors une variation de propriétés physiques tels, le volume, les différentes conductivités, l'indice de réfraction et bien d'autres... Parce que sa structure est amorphe, les verres ne présentent presque pas de contraintes stœchiométriques, d'où l'ajout ou le retrait d'éléments chimiques additifs dans sa composition n'influent que très peu dans sa formation. Par conséquent, de nombreux éléments essentiels de base (d'autres peuvent exister) rentrent dans sa composition et sont nécessaires à son existence, ce sont : Un formateur de réseau (élément de base), un modificateur (agent de dépolymérisation ou agent de compensation de charge), un composé intermédiaire (agent jouant divers rôles), un centre coloré (métaux et oxydes donnant une certaine coloration aux verres) et des sels dopants [1,2].

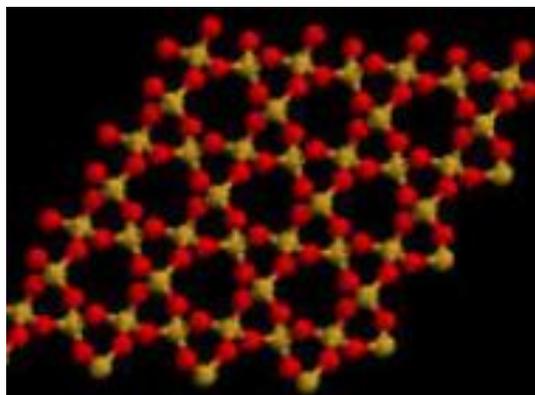
Les verres se caractérisent par plusieurs propriétés physico-chimiques et mécaniques, ce sont : Son éclatement sous l'effet de contraintes thermiques résiduelles, son degré de transparence sous différentes longueurs d'ondes de la lumière, son altération par des agents extérieurs comme les rayons lumineux, sa résistance chimique aux produits, sa fragilité et sa résistance aux chocs dus aux impacts avec des objets (résilience) etc.

Nous développons ci-après, les principaux agents qui composent les verres et décrivons le rôle que chacun joue dans sa formation et sa stabilisation :

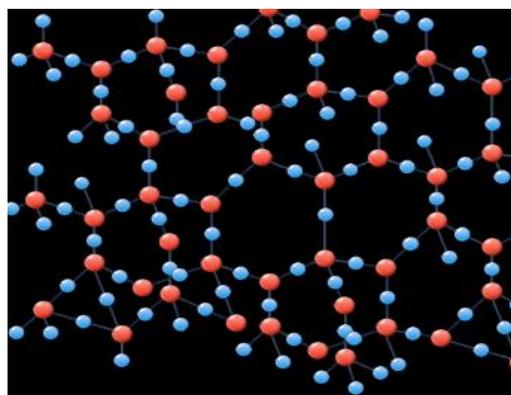
a) Les formateurs de réseau

Certains éléments métalliques de valence élevée (entre 3 et 5) formant des liaisons iono-covalentes (mi-ionique, mi-covalente) avec les atomes d'oxygène (donc sous forme d'oxydes) ainsi que des chalcogénures (S, Se, Te) donnent à eux seuls des verres, on les appelle les composants

formateurs. Les plus utilisés dans l'industrie du verre sont le silicium sous sa forme " SiO_2 ", le phosphore sous sa forme " P_2O_5 ", le germanium sous sa forme " GeO_2 ", l'arsenic sous sa forme " As_2O_3 ", le Bore " B_2O_3 ", et bien d'autres... Ces éléments donnent des molécules de faible indice de coordination (coordination ou atomes voisins les plus proches) comme " BO_3 , BO_4 , SiO_4 " et autres et forment alors des réseaux vitreux aux sommets des polyèdres [3]. Il se forme alors des liaisons covalentes mono, bi, et tridimensionnelles entre les structures simples d'atomes, **Figure I.1**.



(a) Réseau ordonné



(b) Réseau désordonné

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

b) Les modificateurs de réseau

Les modificateurs de réseau ont pour rôle essentiel de casser les liaisons entre les polyèdres causant une dépolymérisation et une dissociation du réseau (changements structuraux), d'où le nom de "modificateurs".

Cela entraîne à l'échelle de propriétés physiques des verres, une baisse de température de fusion des formateurs de réseau, ainsi qu'une chute de leur viscosité pendant l'état liquide. En plus qu'ils soient des oxydes ou des chalcogénures, ils peuvent être de plusieurs types tels que des éléments ayant un électron de valence (alcalins) comme le sodium " Na " et le potassium " K ", des métaux alcalino-terreux comme le magnésium " Mg " et le calcium " Ca ", des métaux formant ce qu'on appelle les terres rares comme l'yttrium " Y " et le scandium " Sc ", etc.

c) Les composés intermédiaires

Le fer " Fe ", le Titane " Ti ", le zinc " Zn ", le nickel " Ni " et l'aluminium " Al " dans la forme de leur oxyde, sont les principaux composés intermédiaires. Selon la composition du verre, ils jouent le rôle de formateurs de réseau ou le rôle de modificateurs de réseau dans un cas ou dans un autre. Dans certaines situations, ils ne jouent le rôle ni du premier ni du second, mais un rôle médiateur ; c'est pour ces raisons qu'on les nomme composés intermédiaires.

d) Les centres colorés

Pour obtenir des verres d'ornement tels les lustres et les vaisselles, les verres d'optométrie et autres verres spécifiques, on utilise des colorants sous forme de métaux et d'oxydes de métaux afin de leur donner une coloration souhaitée. A titre d'exemples, un ajout d'une fine quantité de cobalt de 0.1% dans le verre obtient une coloration bleue, l'oxyde d'arsenic conduit à un blanc opaque, 3% d'oxyde cuivre aboutit à une couleur turquoise, le nickel au vert ou au violet, le titane en jaune-brun et enfin, 0.001% d'or simule la couleur du rubis.

e) Les sels dopants

Enfin, nous pouvons citer l'utilisation de certains éléments qui conduisent à l'amélioration des caractéristiques optiques des verres, à l'augmentation de la conductivité électrique ionique grâce à l'accroissement des porteurs mobiles, et à la répartition uniforme des sites des charges. Ce sont essentiellement des sulfates et des halogénures contenant le même cation que le modificateur qui jouent ce rôle de sels dopants.

I.1.2 Eléments additifs pour verres de chalcogénures

Afin d'améliorer certaines propriétés physiques de mesure, essentiellement d'optique pour être utilisés dans la lunetterie, la microscopie et différents miroirs de jumelles et télescopes, on fabrique les verres de chalcogénures sous la base d'éléments appelés "chalcogènes".

Les chalcogènes sont de bons formateurs de réseau vitreux, c'est ce qui donne la possibilité d'obtenir des verres de diverses applications avec des compositions aussi bien stœchiométriques que non-stœchiométriques et cela contrairement aux verres d'oxydes [4].

Ce sont le soufre "S", le sélénium "Se", le tellure "Te" (16^e colonne du Tableau périodique de Mendeleïev ci-après). D'autres éléments sont utilisés, proches de ceux-ci comme les éléments halogènes tels l'iode "I", le chlore "Cl", et le brome "Br" (17^e colonne), mais aussi d'éléments nitrogènes tels l'arsenic "As", le germanium "Ge", l'antimoine "Sb", le bismuth "Bi", le phosphore "P" (15^e colonne), **Figure I.2.**

Les ajouts d'éléments additifs ont pour but de changer les propriétés physico-chimiques, mécaniques, électriques, électroniques et aspects extérieurs de ces verres.

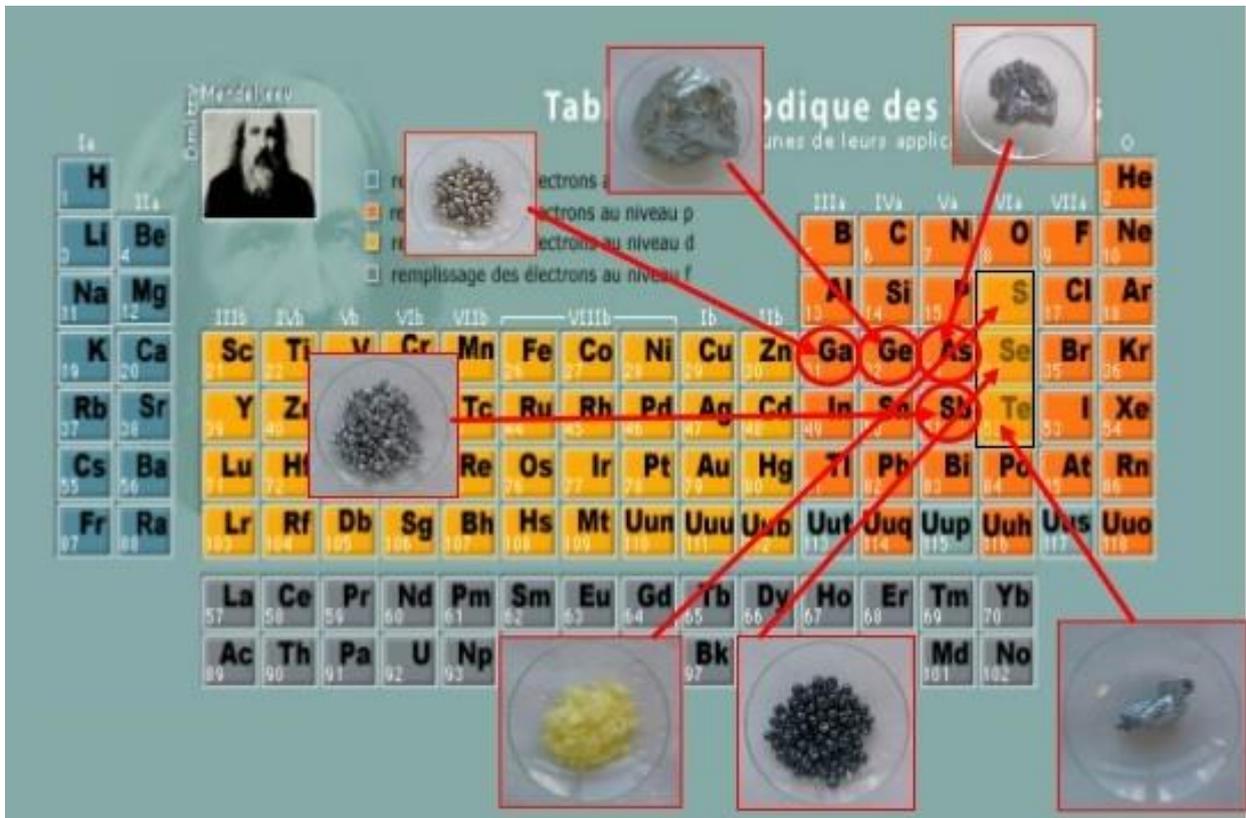


Figure I.2 : Tableau périodique présentant les chalcogènes et les principaux éléments qui peuvent leur être associés dans les compositions des verres de chalcogénures.

I.1.3 Applications et intérêts des verres de chalcogénures

Les verres, matériaux d'antiquité, fabriqués depuis des décennies ne cessent de progresser dans leur utilisation à travers des applications industrielles, scientifiques et de vie courante [5]. Cela est d'autant plus visible avec les nouvelles générations, essentiellement les verres de chalcogénures qui présentent une vaste panoplie d'extensions d'usages et de procédés technologiques. Sachant que leurs propriétés varient indéfiniment, de nouvelles tendances de création d'objets se présentent pour de nouvelles utilités. Le fait d'obtenir des caractéristiques mécaniques, électriques, électroniques, thermiques et optiques récentes pousse de plus en plus à des nouvelles découvertes. Certains de ces verres, sont utilisés dans la fabrication des lentilles améliorées dans la diffraction de la lumière, d'autres comme de minuscules lentilles carrées à gradients d'indice que l'on voit sur les photocopieuses [6,7], alors qu'une autre catégorie est utilisée comme verres absorbeurs d'énergie lumineuse à courtes longueurs d'onde [8,9]. Certaines catégories sont utilisées comme bases de modèles mathématiques dans la théorie de fabrication de verres [10]. L'astronomie emploie grandement ces nouveaux verres comme miroirs de réflexion de lumière au niveau des télescopes géants terrestres ou en rotation autour de la terre (vitrocéramiques : petits cristaux uniformément répartis sur une matrice vitreuse), cela permet d'avoir une netteté d'image jamais égalée.

Les disques versatiles numériques appelés DVD-RW sont induits par une fine couche de verres de chalcogénures $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [11-16]. Les verres de chalcogénures sont aussi utilisables comme des membranes dans les capteurs employés dans les domaines du contrôle industriel, de surveillance et de mesures en continu [17-24], **Figure I.3**.



Figure I.3 : Exemples de capteurs chimiques à base de verres de chalcogénures

Actuellement, les verres de chalcogénure font l'objet d'un domaine de recherche croissant pour une application en tant qu'électrolytes solides dans le secteur des batteries dite "tout-solide", **Figure I.4**. Ces dernières sont susceptibles d'être plus performantes par rapport aux batteries actuelles à électrolyte liquide en améliorant la cyclabilité, l'énergie et la puissance délivrées et enfin la sécurité telles l'explosivité et l'inflammabilité [25-30].

Bien que l'électrolyte solide lithium-ion demeure pour le moment par sa puissance, sa densité d'énergie, sa qualité-prix (toutes caractéristiques confondues) indétrônable, cependant, de nos jours, des recherches considérables se dirigent vers les électrolytes sodium-ion qui semblent être tout à fait promoteurs.

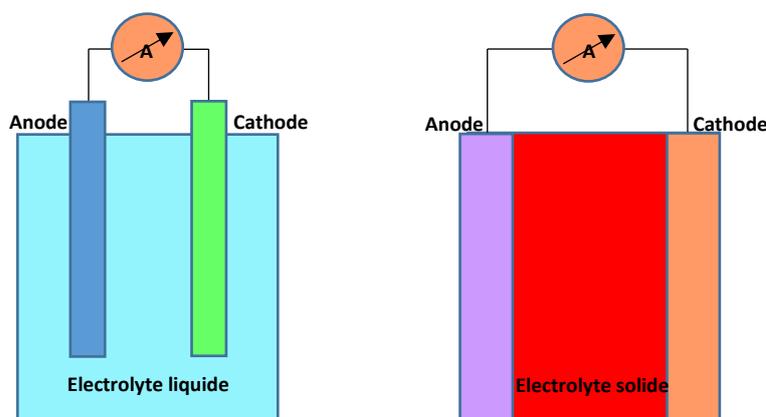


Figure I.4 : Comparaison entre batteries à électrolyte liquide et électrolyte solide.

I.2 Les verres de chalcogénures dopés au sodium

Comme nous l'avons déjà mentionné dans l'introduction générale, l'objectif des travaux actuels est la synthèse et la caractérisation de nouveaux verres de chalcogénure dopés au sodium ainsi que de ceux déjà existants dans la littérature. L'objectif essentiel était d'avoir une compréhension détaillée de leur structure et de sa relation avec d'autres propriétés telles que les propriétés macroscopiques et électriques. Cependant, avant d'expliquer les différents systèmes étudiés dans ce travail, il nous semble judicieux de donner, dans ce chapitre, des précisions sur le processus de synthèse de ces matériaux ainsi que sur les différentes propriétés caractéristiques à aborder dans la section **I.3**.

I.2.1 La synthèse des verres

La synthèse de verres de chalcogénure dopés au sodium nécessite certaines précautions liées à : (i) la synthèse des verres chalcogénures en général telle que l'élimination des impuretés, par exemple, la poussière, l'eau, l'oxygène et d'autres éléments nocifs pouvant gêner la vitrification des échantillons, conduisant ainsi à des effets néfastes sur les propriétés recherchées de l'échantillon et (ii) l'utilisation du sodium lui-même, comme nous le verrons dans la sous-section **I.2.3** liée aux composés chimiques de départ.

Tout d'abord, le processus de synthèse doit se faire avec des produits de très haute pureté en utilisant une pompe à vide atteignant une pression (vide) de 10^{-6} mbar. Le lavage des tubes de silice utilisés, résistant aux hautes températures, suit un certain protocole. Le nettoyage commence par l'élimination des composés organiques résiduels ainsi que des traces des impuretés se trouvant accidentellement à l'intérieur des tubes par l'eau régale dite aussi eau royale fraîchement préparée (à cause de sa décomposition en monoxyde d'azote et dichlore).

Cette dernière, un mélange de 1 volume d'acide nitrique HNO_3 et de 2 volumes d'acide chlorhydrique HCl , est extrêmement corrosive et irritante.

Les tubes sont par la suite énormément rincés par l'eau, l'eau distillé, l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ qui est un bon solvant des composés ioniques (e.g. les hydroxydes et les chlorures de métaux) et enfin séchés avant leur utilisation. La **figure I.5** représente le banc expérimental de synthèse installé au niveau du laboratoire de physico-chimie de l'atmosphère et utilisé pendant la fabrication des divers verres de chalcogénures. Il est équipé de différentes parties nécessaires pour avoir une atmosphère saine et propre dont les 2 principales sont la pompe à vide et le piège cryogénique destinés à éliminer les vapeurs par condensation en liquide ou solide. Cela préserve les autres parties du banc et évite la contamination.



Figure I.5 : Banc expérimental et d'essai de laboratoire LPCA utilisé pendant la synthèse des verres

I.2.2 Procédés de traitement thermique employés lors de la synthèse : verres et cristaux

La synthèse de matériaux de chalcogénures dopés au sodium, verres et cristaux, implique plusieurs phases ou étapes thermiques. Après l'introduction du tube de silice contenant les éléments chimiques requis, la température est augmentée progressivement sur une période relativement longue “(a)” afin d'éviter l'éclatement du tube à silice sous la formation rapide des vapeurs gazeuses et des contraintes thermiques, **Figure I.6**.

Lors de cette étape, le tube est retourné plusieurs fois pour assurer la bonne réactivité des différents éléments dopants entre eux. Suite à cela, un palier de température “(b)” est appliqué, ce qui permet une homogénéité initiale du produit.

Vient ensuite la deuxième phase d'augmentation de la température “(c)” jusqu'à la fusion du mélange. Le liquide surfondu obtenu est ensuite homogénéisé une deuxième fois “(d)”. Ceci est suivi d'un refroidissement brusque et rapide dans l'eau froide glacée, cela représente l'étape de la trempe “(e)”. Enfin, l'étape “(f)” du profil montre que la température de l'échantillon est retombée à la température ambiante, nous laissons un laps de temps et nous avons là, la phase vitreuse recherchée.

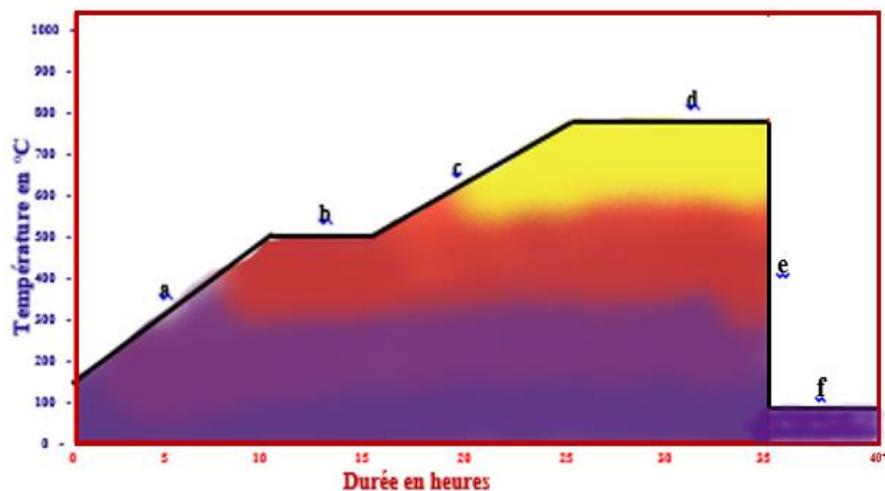


Figure I.6 : Exemple de diagramme de synthèse et étapes thermiques pour obtention des verres de chalcogénures

Nous avons également délibérément élaboré les composés cristallins homologues qui existent dans les systèmes de chalcogénure dopés au sodium. L'idée est de comparer certaines propriétés physico-chimiques des composés vitreux par rapport aux composés cristallins initialement pris comme référence.

Comme précédemment, une série d'élévations de température, de maintiens en paliers, et de refroidissements est employée, **Figure I.7**. La différence entre les deux profils réside dans l'étape de trempe, (a) violente dans l'eau glacée dans le cas des verres et (b) lente à l'intérieur du four même (diminution progressive de la température jusqu'aux conditions ambiantes) dans le cas des cristaux. A ce dernier cas s'ajoute une étape de "croissance cristalline" où le matériau solide est maintenu à une certaine température pendant environ 2 semaines ou plus. La température de "croissance cristalline" varie d'une composition à l'autre.

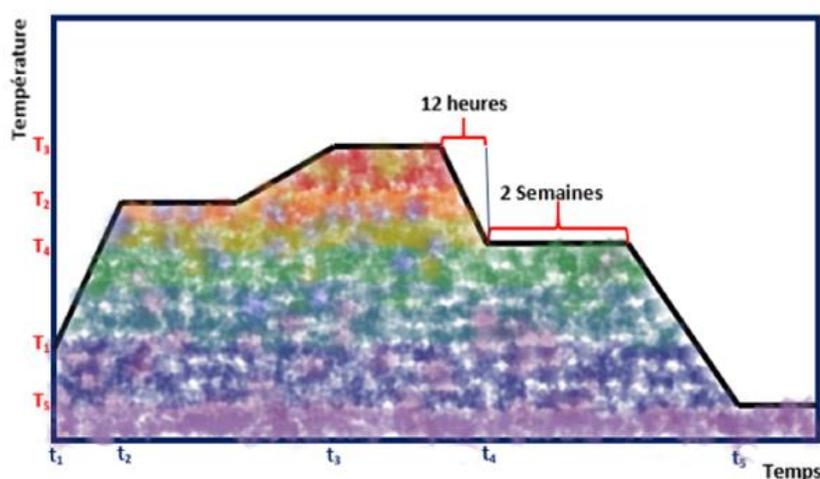


Figure I.7 : Exemple de diagramme de température (phases thermiques) permettant l'obtention d'un cristallin

I.2.3 Les composés chimiques de départ, méthode de leur synthèse

● *GeS*

Le monosulfure de germanium « GeS » a été obtenu en mélangeant, en rapport stœchiométrique, du germanium Ge (Neyco, 5N) et du soufre S (Acros Organic, 5N). Les ampoules de silice utilisées, contenant les deux composants, ont ensuite été chauffées lentement jusqu'à 850 °C, homogénéisées pendant 72 heures et finalement trempé à l'air de 600 °C jusqu'à atteindre les 20 °C. Il se présente sous forme de poudre brune-rouge ou de cristaux penchant vers le noir, **Figure I.8 (a)**.

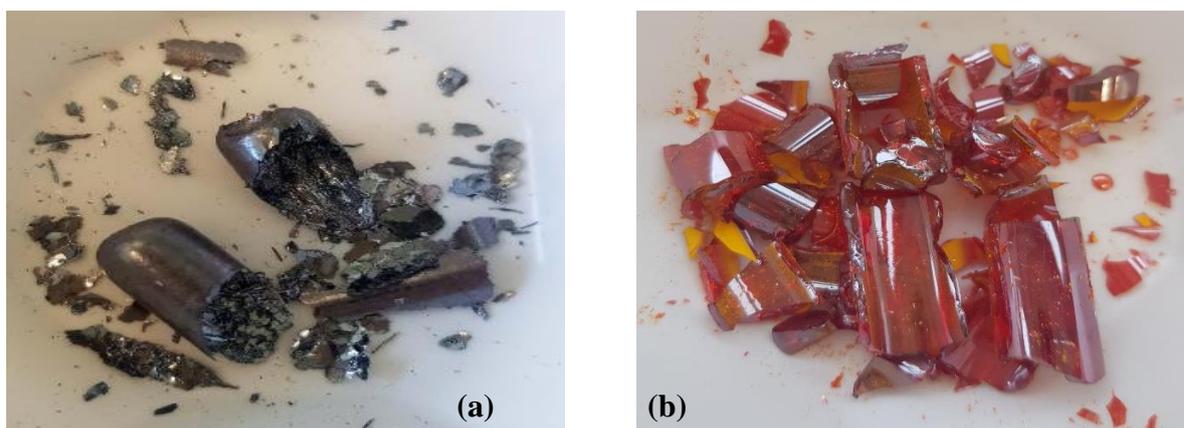


Figure I.8 : Verres de chalcogénures obtenus au niveau du laboratoire LPCA au monosulfure de germanium (a), Trisulfure d'arsenic (b)

● *As₂S₃*

Avant la synthèse du trisulfure d'arsenic As₂S₃, les deux composants de départ, c'est-à-dire le soufre et l'arsenic, ont été purifiés. Le processus de purification a été exécuté séparément, en chauffant sous vide, le soufre à 130 °C et l'arsenic à 320 °C afin d'éliminer les oxydes résultant de leur oxydation au contact de l'air. Cette méthode de purification est basée sur la volatilisation de ces oxydes grâce au gradient de pressions de vapeur entre l'élément et son oxyde correspondant [31,33].

L'As₂S₃ a été préparé à partir de morceaux d'arsenic (Cerac, 6N) et granulés de soufre (Acros Organic, 5N). Le mélange est porté pendant 1 journée complète à une température de 850 °C. On temporise jusqu'à homogénéisation du contenu pour effectuer au final une trempe à l'air de 650 °C jusqu'à la température ambiante. Le verre obtenu est présenté dans la **Figure I.8 (b)**.

● *Le sodium métallique*

Parmi les composés chimiques, à utiliser dans la synthèse des verres de chalcogénures à étudier, se trouve le sodium sous sa forme métallique "Na". Le sodium s'oxyde lentement à l'air humide et réagit vivement avec l'eau, avec une réaction violente et instantanée. Il libère une grande quantité d'hydrogène et produit une explosion, ce qui force à le conserver sous une atmosphère inerte d'azote ou d'argon ou certains autres produits pétroliers par exemple, permettant ainsi d'éviter son oxydation. Par conséquent, étant un élément réactif, il nécessite une manipulation minutieuse. Cependant, sa température de fusion relativement basse (~97.81 °C) le rend facile à manipuler. Dans notre cas, le sodium, à l'origine sous forme de cubes de 1.5 g, a été manipulé alors qu'il était toujours immergé dans

la solution protectrice du cyclohexane C_6H_{12} . Avant de découper et de peser la quantité appropriée de sodium à introduire dans le tube de synthèse, la couche supérieure oxydée de ces cubes a été grattée au scalpel. Immédiatement et une fois prêt, le tube doit être mis sous vide. Les petits morceaux restants de ce sodium métallique sont détruits via leur dissolution complète dans l'éthanol absolu (C_2H_5-OH). Pour un certain nombre d'échantillons (les compositions riches en sodium), la synthèse a été obtenue en plaçant le sodium métallique avec les autres composants chimiques requis (en fonction du verre souhaité) dans des creusets en carbone vitreux et dans des tubes de silice sous vide, **Figure I.9**.

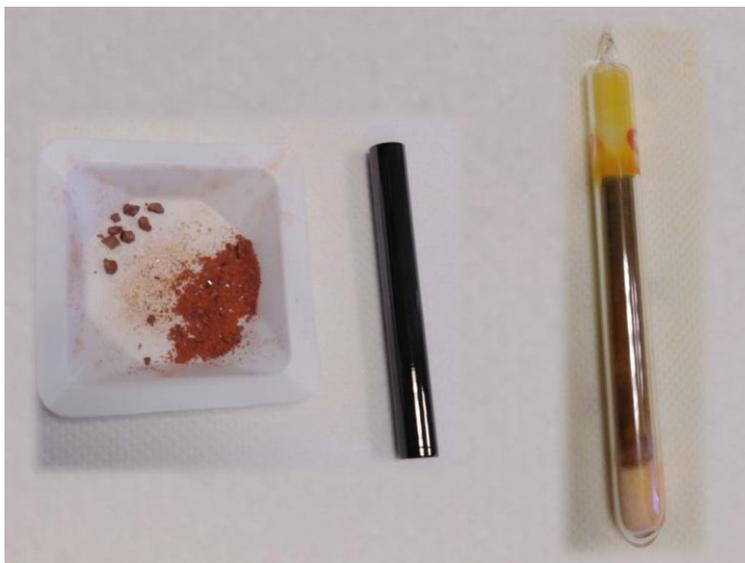


Figure I.9 : Quelques images de matériaux synthétisés dans le système $Na_2S-As_2S_3$ utilisant des creusets en carbone vitreux et dans des tubes de silice sous vide.

I.3 Les verres de chalcogénures et leurs propriétés macroscopiques.

Dans ce sous-chapitre, nous allons aborder quelques propriétés macroscopiques essentielles en donnant leur définition tout d'abord, puis en expliquant la procédure de leur mesure. Ce sont des caractéristiques mesurables ou observables à grande échelle, elles caractérisent un comportement collectif d'un ensemble en tant que tel, mais très souvent dépendantes d'autres propriétés microscopiques essentiellement la structure des matériaux solides.

I.3.1 Densité des verres de chalcogénures

La densité relative d'un corps est le rapport de sa masse volumique (g/cm^3) à la masse volumique d'un corps pris comme référence. C'est donc une grandeur sans dimension dépendant de la masse atomique de l'élément ; plus les masses atomiques des éléments ajoutés à la composition sont élevées, plus on remarque alors que la densité augmente. En utilisant, le méthylbenzène appelé couramment toluène comme fluide d'immersion (il n'attaque nullement les verres et permet d'éliminer les matières grasses de la surface du matériau) et le germanium comme matériau-étalon standard ($d = 5.323$), les valeurs de densité ont été calculées via la méthode hydrostatique en utilisant la **formule I.1**.

$$\rho_{\text{verre}} = \frac{m_{\text{air}}^{\text{éch}}}{m_{\text{air}}^{\text{éch}} - m_{\text{toluène}}^{\text{éch}}} \rho_{\text{toluène}} \quad (\text{I.1})$$

Avec ρ_{verre} - la masse volumique du verre déterminée expérimentalement, $m_{\text{air}}^{\text{éch}}$ - la masse de l'échantillon pesé à l'air libre, $m_{\text{toluène}}^{\text{éch}}$ - la masse de l'échantillon pesé immergé dans du toluène et $\rho_{\text{toluène}}$ - la masse volumique du toluène

I.3.2 Volume atomique moyen des verres de chalcogénures

Le volume atomique moyen, V_a , qui s'exprime en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, représente le volume que peut prendre une mole d'atomes de composition identique à celle du verre [34]. Comme les verres de chalcogénures sont des solides composés de plusieurs éléments chimiques, V_a est dépendant de ces "i" éléments considérés distincts les uns des autres. Par conséquent, il devient le rapport entre la somme des produits de la concentration en atomes par la masse molaire de chacun d'eux et la masse volumique du verre déjà trouvée auparavant selon la **formule I.2** ci-après :

$$V_a = \frac{\sum_i C_i M_i}{\rho_{\text{verre}} N_A} \quad (\text{I.2})$$

Avec C_i - la concentration en atome i dans le verre, M_i - la masse molaire de l'élément i , ρ_{verre} - la masse volumique du verre déterminée expérimentalement et N_A - la constante d'Avogadro.

I.3.3 Densité de tassement du verre « Glass Packing density »

C'est un paramètre empirique, ρ , lié aux propriétés structurales du matériau et pour le calculer, nous appliquons une la **formule I.3** du type :

$$\rho = \frac{V_a^0}{V_a} \quad (\text{I.3})$$

C'est donc le rapport entre le volume atomique moyen des constituants du verre V_a^0 , **formule I.4**, calculé à l'aide de la stœchiométrie du verre et des rayons ioniques, et le volume atomique moyen du verre V_a , **formule I.2**, dérivé de la stœchiométrie et de la densité du verre :

$$V_a^0 = \sum_i C_i \frac{4\pi}{3} r_i^3 \quad (\text{I.4})$$

Avec C_i - la concentration en atome i dans le verre, M_i - la masse molaire de l'élément i et r_i - le rayon ionique de Shannon de l'élément i . La densité de tassement du verre élevée $\rho \rightarrow 1$ signifie l'absence d'espace libre pour le mouvement atomique similaire à l'effet négatif de la haute pression sur le transport ionique [35,36]. En revanche, un ρ faible est favorable à une mobilité ionique rapide.

I.3.4 Domaine vitreux via la diffractométrie DRX

Bien que la méthode d'analyse par diffractométrie de rayons X, appelée couramment DRX, est surtout utilisée pour des matériaux cristallins, elle est aussi utilisée pour nos matériaux, c'est-à-dire pour des matières amorphes tels les verres de chalcogénures ou matériaux très partiellement cristallisés afin de déterminer le domaine vitreux.

La présence ou l'absence de cristaux est indiquée par l'apparition ou non des pics de Bragg sur le diffractogramme, respectivement. La base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) nous a servie à identifier les phases cristallines dans nos matériaux. Le **Tableau I.1** présente les caractéristiques du diffractomètre de laboratoire utilisé dans le cadre de nos travaux de thèse.

Tableau I.1 : Caractéristiques du diffractomètre DRX utilisé

| Eléments du diffractomètre | Caractéristiques |
|----------------------------|----------------------------------------------------|
| Type | BRUKER D8 |
| Anti cathode | Cuivre rad K_{α} , $\lambda=1.54\text{\AA}$ |
| Détecteur | LinxEye |
| Goniomètre | α/α |
| Porte- échantillons | Tournant |
| Plage angulaire 2α | 5° à 80° |
| Pas $\Delta\alpha$ | 0.02° |
| Temps de mesure | 1 s |

I.3.5 Températures caractéristiques via l'analyse thermique par DSC

La technique de mesure utilisant l'analyse thermique par calorimétrie différentielle (DSC), **Figure I.10**, est un procédé pratique d'analyse thermique qui permet dans notre cas de déterminer les trois températures caractéristiques des verres de chalcogénures, c.-à-d., la température de transition vitreuse T_g (phénomène endothermique), la température de cristallisation T_x (phénomène exothermique), et la température de fusion T_f (phénomène endothermique).

Elles se déterminent en interprétant le graphe du flux thermique ϕ (en Watt) en fonction de l'augmentation de la température (en $^{\circ}\text{C}$), **Figure I.11**.



Figure I.10 : Calorimètre à balayage DSC du laboratoire LPCA

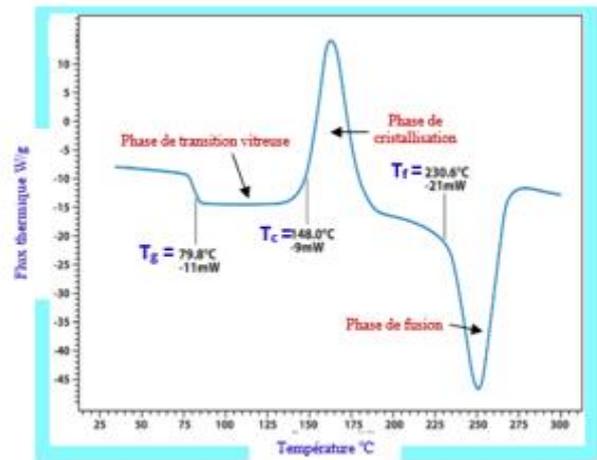


Figure I.11: Exemple d'une Courbe DSC montrant les 3 températures caractérisant un verre

Les échantillons d'une masse comprise entre 5 et 15 mg sont hermétiquement scellés dans des capsules en aluminium et sont chauffés avec une vitesse de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ dans une plage de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ maximum sous flux d'azote.

Au contraire de T_x et T_f , la température de transition vitreuse T_g est un phénomène thermique n'ayant pas de pics (pas de crêtes, pas de creux), il y a juste une légère déflexion de la courbe qui montre le début du phénomène [37].

Le paramètre " ΔT " nous informe sur la susceptibilité à la formation du verre dépend justement des températures auparavant citées.

$$\Delta T = T_x - T_g \quad (\text{I.5})$$

La valeur de la **formule I.5** est très importante dans sa signification, cette valeur nous informe sur la stabilité des verres face à la cristallisation car plus elle est large, plus le verre est stable et plus la mise en forme du matériau par chauffage au-dessus de sa T_g est faisable [38].

I.4 Étude des verres de chalcogénures sulfurés dopés aux ions sodium

Dans le cadre de ces travaux, nous avons opté pour l'étude des verres de chalcogénures dopés avec le précurseur de sulfure de sodium Na_2S et pour trois matrices différentes Ga_2S_3 , GeS_2 et As_2S_3 . Les trois éléments Ga ($Z = 31$), Ge ($Z = 32$) et As ($Z = 33$) appartiennent à la quatrième ligne du Tableau périodique des éléments chimiques. Donc, les systèmes étudiés sont (a) le quasi-binaire à base de gallium $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}$, (b) le quasi-binaire à base de germanium $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$, (c) le quasi-binaire à base de l'arsenic $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ et enfin (d) le pseudo-ternaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{0.5-x/2}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5-x/2}$.

I.4.1 Le quasi-binaire Na₂S–Ga₂S₃

A notre connaissance, ce verre a été rapporté pour la première fois par M. Palazzi [39,40]. Cependant, les données disponibles à son sujet sont rares par rapport à sa structure [40,41] voire même absentes en ce qui concerne ses propriétés électriques. Selon nos conditions de synthèse et de trempe, le domaine vitreux du système (Na₂S)_x-(Ga₂S₃)_{1-x} est très limité et s'étend dans la gamme $0.25 \leq x \leq 0.41$ comme illustré par la **Figure I.12**. Ce résultat est similaire à celui rapporté précédemment dans les références mentionnées ci-dessus. Le **Tableau I.2** montre les valeurs de densité d (les nôtres et ceux de la réf. [39]), le volume atomique moyen V_a et les températures de transition vitreuse T_g .

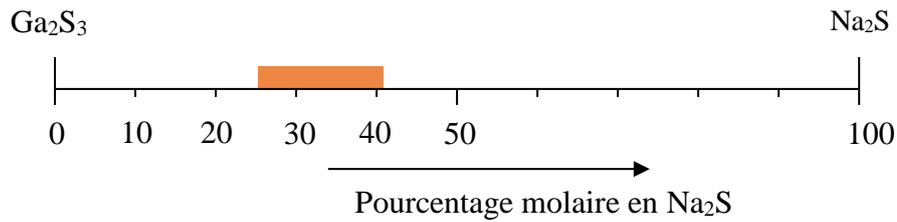


Figure I.12 : Domaine vitreux du système quasi-binaire (Na₂S)_x(Ga₂S₃)_{1-x}

Tableau I.2 La densité, le volume atomique moyen V_a , la densité de tassement ρ et la température de transition vitreuse T_g obtenues lors de ce travail pour le système vitreux Na₂S-Ga₂S₃.

| Composition | | d (g.cm ⁻¹) | d (g.cm ⁻¹) [39] | V_a (cm ³ .mol ⁻¹) | ρ | T_g (°C)±5 |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------|------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------|--------|--------------|
| (Na ₂ S) _x (Ga ₂ S ₃) _{1-x} | | | | | | |
| X | [Na] (at.%) | | | | | |
| *0.00 | 0.00 | 3.70 [42] | – | 12.73(12) | 0.748 | – |
| *0.10 | 4.16 | – | – | – | – | – |
| *0.20 | 8.69 | 3.19(4) | – | 13.94(19) | 0.659 | – |
| 0.25 | 11.11 | 3.13(5) | 3.15(2) | 13.92(22) | 0.652 | 487 |
| 0.30 | 13.63 | 3.10(8) | 3.08(2) | 13.78(36) | 0.652 | 480 |
| 0.35 | 16.28 | 3.07(7) | 2.96(2) | 13.67(33) | 0.649 | 456 |
| 0.40 | 19.05 | 3.00(2) | 2.90(2) | 13.66(9) | 0.641 | 453 |

Les incertitudes dans le dernier chiffre(s) du paramètre sont indiquées entre parenthèses.

* Les échantillons cristallisés.

Les valeurs de la densité (d), obtenues en fonction de la fraction molaire x dans le système (Na₂S)_x(Ga₂S₃)_{1-x}, diminuent de 3.7 g.cm⁻³ ($x = 0.0$ [42]) à 3.0 g.cm⁻³ ($x = 0.4$) comme vu sur le **Tableau I.2** ; ceci est clairement visible sur la **Figure I.13(a)**. Ce comportement demeure logique puisque la densité de Ga₂S₃ ($d_{Ga_2S_3} = 3.7$ g.cm⁻³) est supérieure à celle de Na₂S ($d_{Na_2S} = 1.856$ g.cm⁻³) [42].

Les valeurs de la densité ont été utilisées pour calculer le volume atomique moyen V_a . Les résultats sont présentés dans le **Tableau I.2** et sur la **Figure I.13 (b)**. La diminution de ce paramètre est légère pour les échantillons dopés avec le sodium entre 13.94 ($x = 0.0$) et 13.66 ($x = 0.4$) cm³ mol⁻¹. Ces valeurs se rapprochent de la valeur du volume atomique moyen du composé cristallin de sulfure de sodium Na₂S et sont bien distinctes de la valeur de c-Ga₂S₃ comme le montre la **Figure I.13 (b)**.

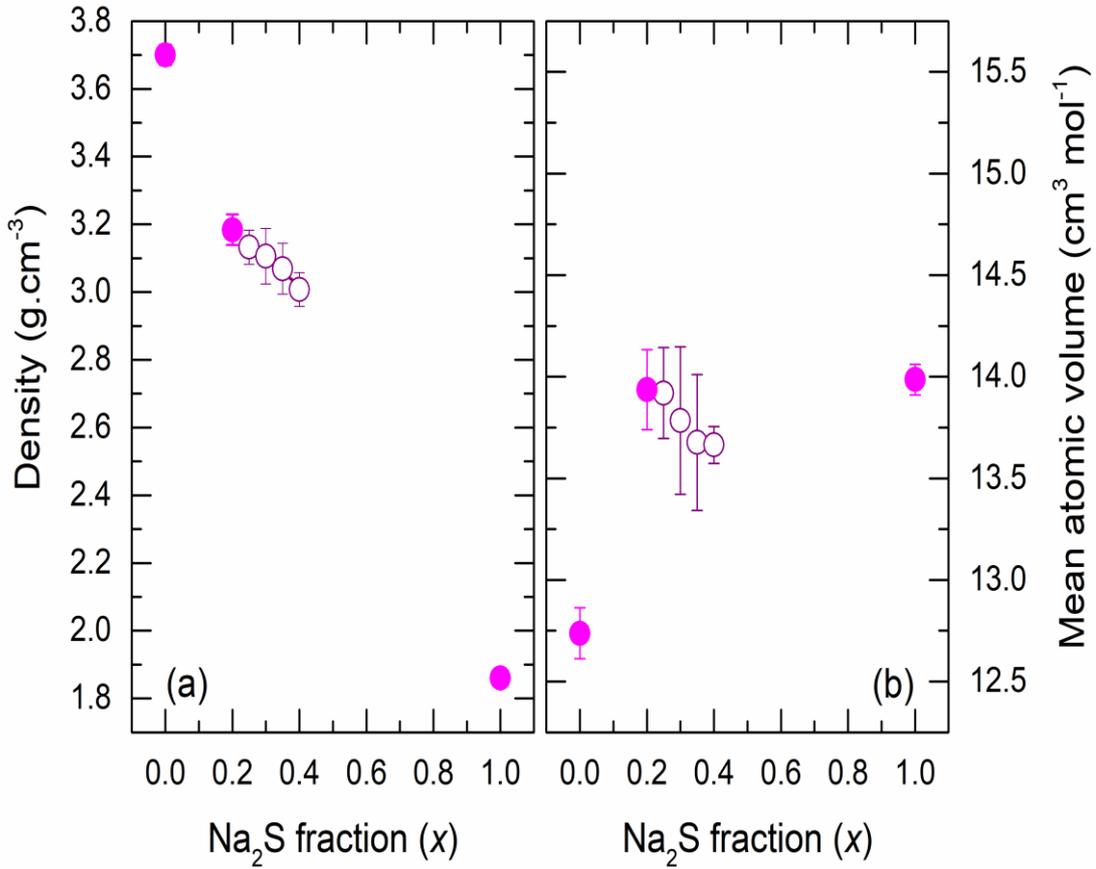


Figure I.13 : Variation de la densité (d) et du volume atomique moyen (V_a) du système $(Na_2S)_x(Ga_2S_3)_{1-x}$ en fonction de la teneur en sulfure de sodium x . Les paramètres respectifs des composés cristallins Ga_2S_3 [42] et Na_2S [42] sont également indiqués.

D'autre part, nous avons caractérisé les échantillons du système vitreux $(Na_2S)_x(Ga_2S_3)_{1-x}$ par analyse enthalpique différentielle (**DSC**). Les traces DSC typiques de ces verres sont représentées sur la **Figure I.14** et l'évolution de T_g en fonction de la teneur en Na_2S est représentée sur la **Figure I.15**. On remarque avant tout que tous les échantillons montrent un seul pic endothermique correspondant à la température de transition vitreuse, T_g . La transition vitreuse unique indique une nature vitreuse homogène aux échelles mésoscopique et macroscopique, **Figure I.14**.

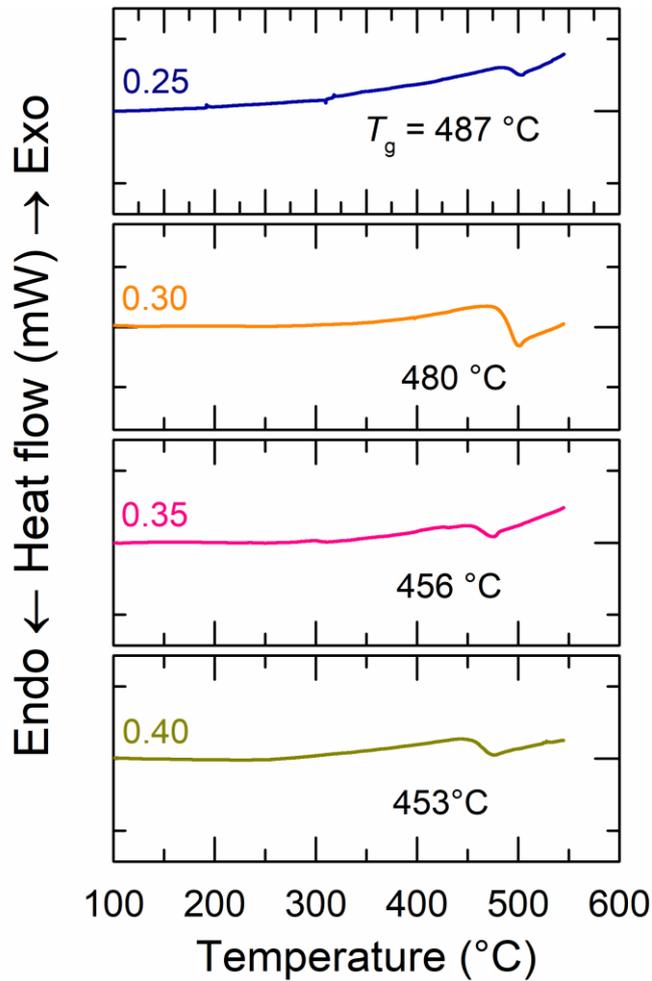


Figure I.14 : Courbes DSC du système vitreux $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}$ avec $0.25 \leq x \leq 0.40$. Les courbes sont obtenues dans la gamme de température variant entre 50 °C et 550 °C .

L'addition de Na_2S à la matrice Ga_2S_3 non-amorphe [43] provoque une diminution globale de T_g de 487 °C ($x = 0.25$) à 453 °C ($x = 0.4$), soit une chute thermique évaluée à $\sim 7.4\%$.

Cette diminution de T_g est comparable à celle reportée précédemment [39] comme illustrée sur la **Figure I.15** et en gardant à l'esprit que l'erreur de T_g dans cette référence est de $\pm 10\text{ °C}$. Une diminution de T_g est souvent une indication du changement dans l'organisation structurale du verre.

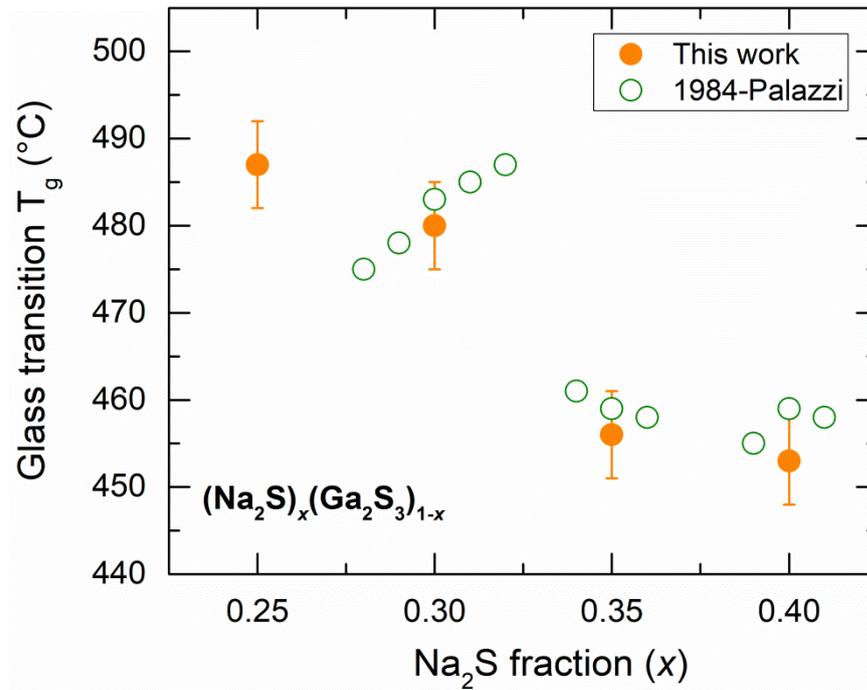


Figure I.15 : Evolution de la température de transition vitreuse de système $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}$ en fonction de l'augmentation du contenu en Na_2S . Les valeurs de transition vitreuse tirées de la réf. [39] sont également montrées.

I.4.2 Le quasi-binaire Na_2S – GeS_2

Le sulfure de sodium Na_2S forme des verres stables avec GeS_2 dans une large gamme de composition, $0.0 \leq x \leq 0.6$ [44]. Susman et al. ont rapporté l'extension du domaine vitreux dans ce verre quasi-binaire jusqu'à $x = 0.7$ [45]. Bien que ce système binaire ait déjà été caractérisé, il nous a semblé important de l'étudier à nouveau afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux de la littérature [44, 45], mais surtout pour déchiffrer sa structure via les grands instruments ND, les techniques de modélisation DFT et de la dynamique moléculaire ab-initio (AIMD) (voir chapitre 3). Ainsi, des échantillons vitreux ont été synthétisés pour des pourcentages molaires d' Na_2S entre 0 et 60 **Figure I.16** et les différentes caractérisations physico-chimiques ont alors été effectuées. Le **Tableau I.3** regroupe les données de densité d , du volume atomique moyen V_a de densité de tassement de verre ρ et des distances interatomiques moyennes $r_{\text{Na-Na}}$ entre les ions sodium.

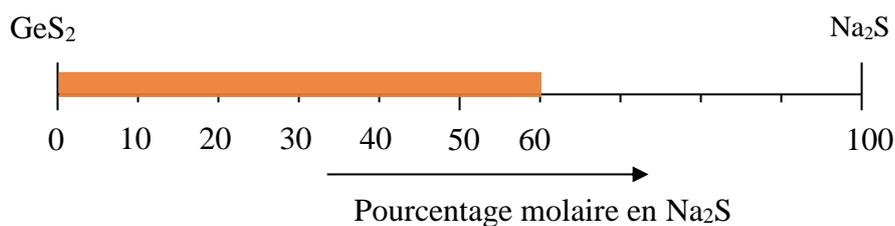


Figure I.16 : Domaine vitreux du système quasi-binaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$

Tableau I.3 : La densité d , le volume atomique moyen V_a , la densité de tassement ρ et la distance interatomique moyenne $r_{\text{Na-Na}}$ entre les ions sodium obtenues lors de ce travail pour le système vitreux $\text{Na}_2\text{S-GeS}_2$.

| Composition | | d (g.cm ⁻³) | V_a (cm ³ .mol ⁻¹) | ρ | $r_{\text{Na-Na}}$ (Å) |
|-----------------------------------------------|-------------|------------------------------|------------------------------------------------|--------|------------------------|
| $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ | | | | | |
| X | [Na] (at.%) | | | | |
| 0.00 | 00.00 | 2.76(3) | 16.49(18) | 0.654 | – |
| 0.10 | 06.66 | 2.68(4) | 16.28(26) | 0.639 | 9.18 |
| 0.20 | 13.33 | 2.64(2) | 15.80(13) | 0.633 | 7.21 |
| 0.30 | 20.00 | 2.58(4) | 15.37(21) | 0.626 | 6.25 |
| 0.40 | 26.66 | 2.53(2) | 14.95(14) | 0.617 | 5.62 |
| 0.50 | 33.33 | 2.45(1) | 14.61(8) | 0.604 | 5.18 |
| 0.60 | 40.00 | 2.37(3) | 14.28(15) | 0.591 | 4.84 |

Les incertitudes dans le dernier chiffre(s) du paramètre sont indiquées entre parenthèses.

La densité de Na_2S ($d_{\text{Na}_2\text{S}} = 1.856 \text{ g.cm}^{-3}$ [42]) et de GeS_2 ($d_{\text{GeS}_2} = 2.76 \text{ g.cm}^{-3}$) étant différentes, il est incontestable que le remplacement de quelques fractions du deuxième composant par d'autres fractions du premier composant dopant ne peut que diminuer la densité du verre quasi-binaire $\text{Na}_2\text{S-GeS}_2$. Cela est visible sur la **Figure I.16(a)** où l'on constate que les valeurs de densité s'affaissent de 2.72 g.cm^{-3} ($x = 0.0$) à 2.37 g.cm^{-3} ($x = 0.6$), soit une diminution de presque $\sim 12.8\%$ de la valeur maximale en suivant une courbe décroissante. Cette tendance s'inverse pour le verre dopé à l'argent $\text{Ag}_2\text{S-GeS}_2$ ajouté sur la même figure pour des raisons de comparaison.

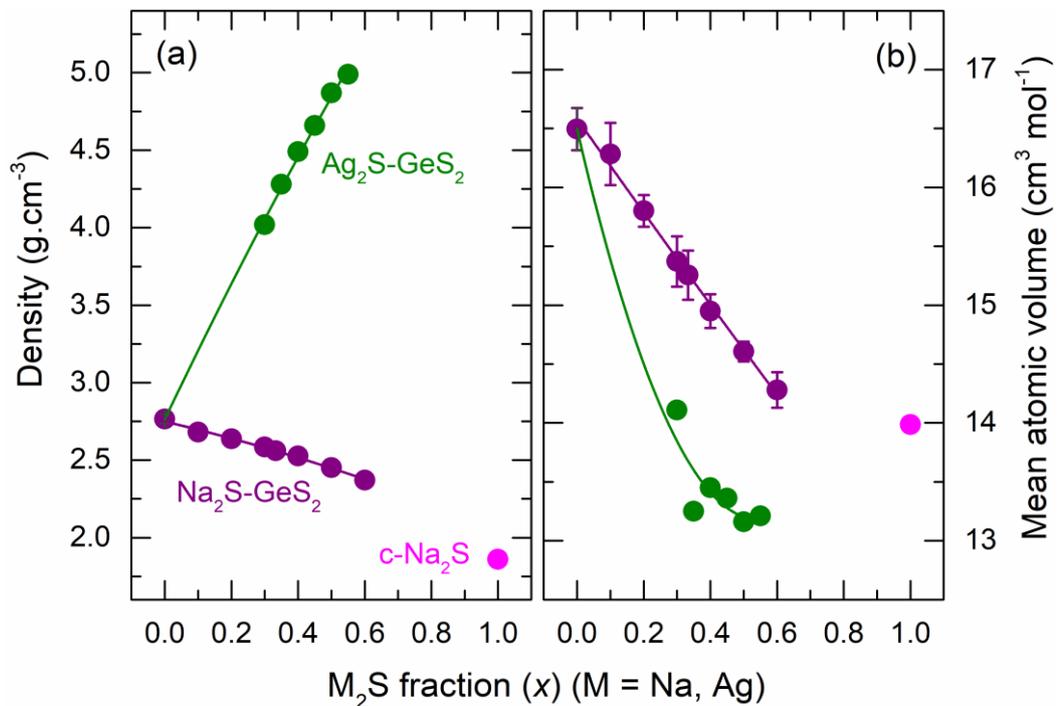


Figure I.17 : Evolution de la densité d (a) et du volume atomique moyen V_a (b) de deux systèmes quasi-binaires $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ et $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ [46,47] en fonction de la teneur x en $M_2\text{S}$ ($M = \text{Na}, \text{Ag}$). Le paramètre du composé cristallin Na_2S [42] est également indiqué.

Il en est de même pour ce qui concerne le volume atomique moyen pour le système de chalcogénure, $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$, où l'on constate qu'il suit aussi une courbe décroissante quasi-linéaire, **Figure I.17(b)**), allant de $16.49 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ($x = 0.0$) à $14.28 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ($x = 0.6$). Les valeurs de V_a du système $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ suivent la même tendance mais avec un écart bien reconnaissable. Aussi, on peut facilement remarquer une différence majeure entre la valeur de V_a de la matrice **GeS₂** et celles des systèmes avec **Na** et **Ag** quand x augmente. Il a été montré précédemment [47,48] que dans le deuxième cas, un assez grand nombre des cations d'argent pénètrent et occupent les cavités de **GeS₂**. Cette intrusion provoque l'apparition des liaisons non-pontantes entre **S⁻** et **Ag⁺** et la diminution du volume de cavités. Le rapprochement cation-anion, dans ces liaisons, induit la diminution de distance entre eux et par conséquent la diminution du volume atomique moyen V_a . La réduction moins significative de V_a pour le système avec **Na₂S** par rapport à celle d'**Ag₂S** n'est pas, à ce stade clair, étant donné que les deux atomes ont presque la même taille.

En ce qui concerne l'analyse thermique par DSC, le **Tableau I.4** présente les différentes températures caractéristiques des verres du système quasi-binaire $\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2$: T_g , T_{x1} et T_{x2} , aussi, le paramètre empirique, $\Delta T = T_{x1} - T_g$, a été calculé. Les courbes DSC typiques sont illustrées sur la **Figure I.18(a)**. Tous les échantillons présentent clairement une transition vitreuse unique, indiquant une nature de verre homogène à l'échelle macroscopique et mésoscopique.

Tableau I.4 : Les températures caractéristiques des verres du système quasi-binaire $\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2$: la transition vitreuse T_g et les cristallisations T_{x1} et T_{x2} et ΔT différence $T_{x1} - T_g$

| Composition | | $T_g (\pm 3)$ | $T_{x1} (\pm 3)$ | $T_{x2} (\pm 3)$ | $\Delta T (\pm 3)$ |
|-----------------------------------------------------------------|-------------|---------------|------------------|------------------|--------------------|
| $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ | | | | | |
| X | [Na] (at.%) | | | | |
| 0.00 | 00.00 | 473 | – | – | – |
| 0.10 | 06.66 | 302 | 416 | 441 | 114 |
| 0.20 | 13.33 | 298 | 415 | 430 | 117 |
| 0.30 | 20.00 | 281 | 371 | 401 | 90 |
| 0.40 | 26.66 | 269 | 356 | 391 | 87 |
| 0.50 | 33.33 | 225 | 364 | 409 | 139 |
| 0.60 | 40.00 | 193 | 296 | 314 | 103 |

L'évolution de T_g pour les verres étudiés est représentée sur les **Figures I.18(b)** et **I.19** en fonction de la teneur en Na_2S . L'ajout de sulfure de sodium au verre GeS_2 entraîne une diminution globale de T_g . Cependant, trois taux de diminution différents de T_g peuvent être facilement observés avec l'augmentation en x . La T_g diminue fortement de $\sim 171 \text{ }^\circ\text{C}$ de $473 \text{ }^\circ\text{C}$ ($x = 0.0$) à $302 \text{ }^\circ\text{C}$ ($x = 0.1$), change peu de $\sim 33 \text{ }^\circ\text{C}$ de $302 \text{ }^\circ\text{C}$ ($x = 0.1$) à $269 \text{ }^\circ\text{C}$ ($x = 0.4$) et enfin la valeur de diminution est plus que double ($76 \text{ }^\circ\text{C}$) dans la gamme de composition $0.4 \leq x \leq 0.6$. Des changements similaires en T_g ont

déjà été observés dans les verres $\text{Ag}_2\text{S-GeS}_2$, cependant, seules deux diminutions différentes de T_g ont été observées. T_g diminue brusquement de ~ 149 °C de 473 °C ($x = 0.0$) à 324 °C ($x = 0.1$), puis une diminution graduelle régulière jusqu'à 294 °C ($x = 0.55$).

Ceci s'accompagne d'une diminution globale de T_x , **Figures I.18(c)**. Le **Tableau I.4** montre que les températures T_{x1} et T_{x2} descendent de 416 °C à 296 °C et de 441 °C à 314 °C, respectivement.

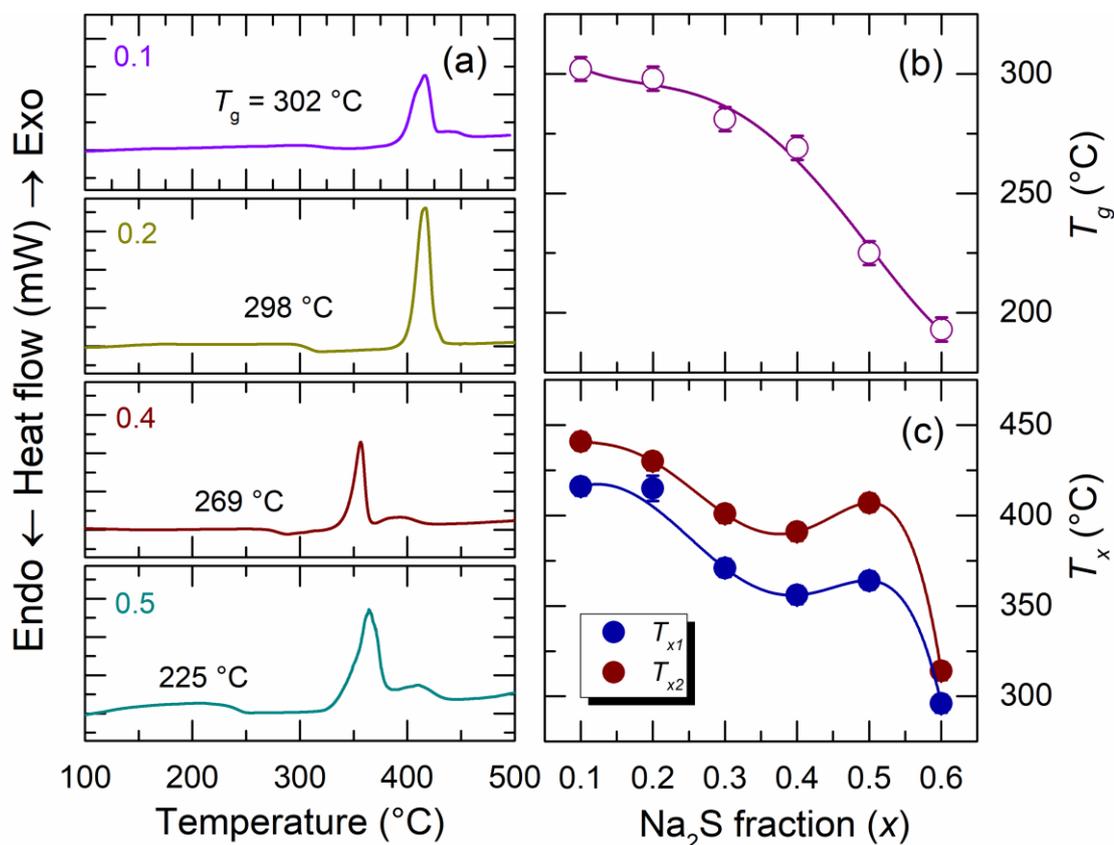


Figure I.18 : (a) Courbes DSC typiques pour des échantillons permettant de déterminer les températures caractéristiques. Evolution de (b) T_g et (c) T_{x1} et T_{x2} de système $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ en fonction de l'augmentation du contenu en Na_2S .

Les résultats de T_g obtenus sont liés à l'augmentation du contenu en modificateur **Na** ou **Ag** qui induit la création des fragments dans la structure de réseau via la réduction de nombre des liaisons pontantes de **S** et par conséquent la rigidité du verre est diminuée.

L'écart significatif entre les valeurs de T_g pour les verres riches en sodium 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 III**.

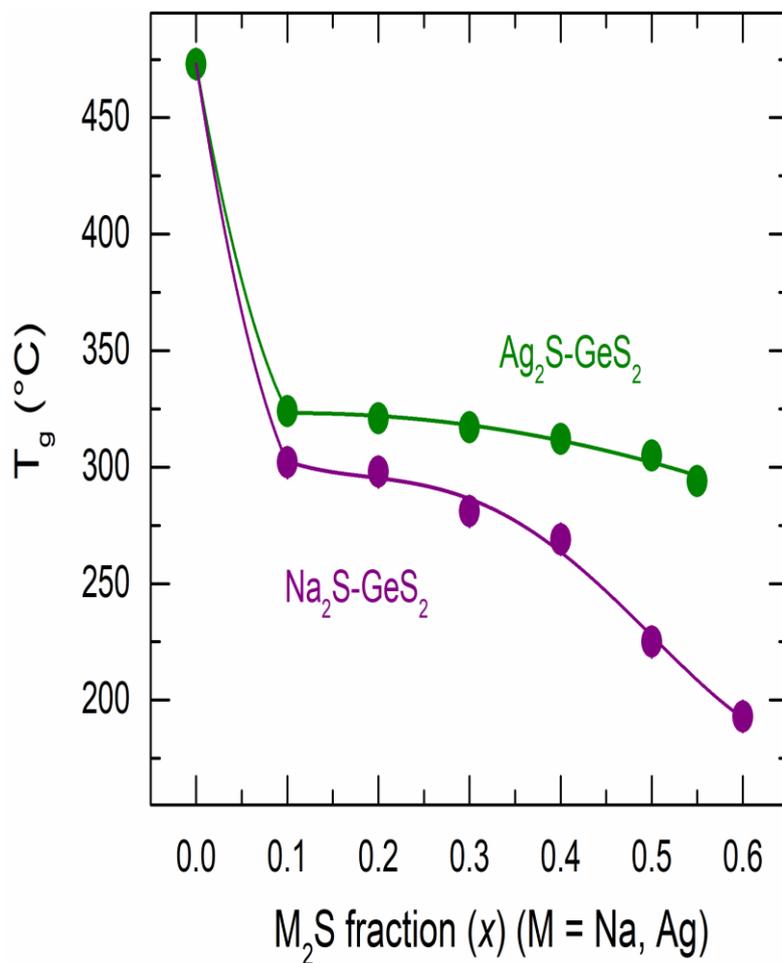


Figure I.19 : Evolution de T_g dans les 2 systèmes quasi binaires $(Na_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$ et $(Ag_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$

I.4.3 Le quasi-binaire $Na_2S-As_2S_3$

A notre connaissance, ce système vitreux est synthétisé et caractérisé pour la première fois. Ainsi, étant nouveau et afin de déterminer le domaine vitreux du système quasi-binaire des thioarsénates de sodium $(Na_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$, il est nécessaire de synthétiser un panel de compositions.

Les échantillons synthétisés ont été obtenus par synthèse directe à partir des trois composés de sodium métallique Na (Sigma-Aldrich, 99.9 %), de soufre S (Alfa Aesar, 99.999 %) et de sulfure d'arsenic vitreux As_2S_3 préalablement synthétisé selon le protocole expérimental décrit au § I.2.3 (Voir **Figure I.9**).

La température de synthèse maximale était de 875 °C. Les liquides fondus se sont homogénéisés à cette température pendant 48 à 72 h avant d'être trempés dans l'eau glacée.

Afin de s'assurer du caractère vitreux de nos échantillons, toutes les compositions avec $x > 0.1$ ont été analysées par diffraction de rayons X de laboratoire. L'étude de ce système a mis en évidence un domaine vitreux bien délimité par rapport à l'ajout en Na_2S , **Figure I.19**.

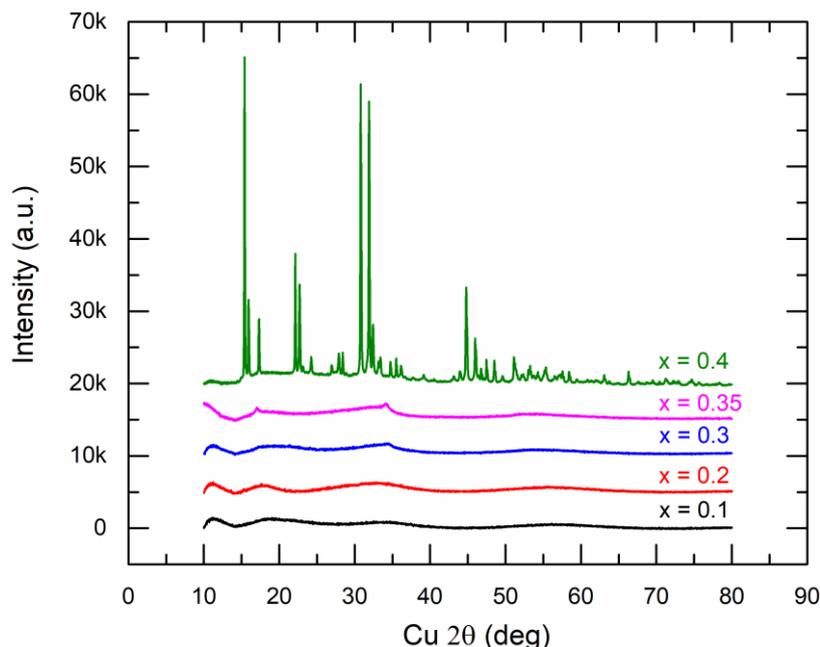


Figure I.20 : Représentation des spectres DRX des échantillons dans le système quasi-binaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ avec $0.0 \leq x \leq 0.4$.

Le diagramme fait apparaître un pourcentage maximum en Na_2S de l'ordre de 35% molaire. Donc, nous constatons que la limite supérieure de la formation de verre dans le système quasi-binaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ est $x = 0.35$ dans nos conditions de synthèse et de trempe du verre. La **Figure I.20** montre que les spectres avec les compositions $x \leq 0.35$ ne présentent aucun pic de diffraction. Seulement des motifs de halo auréolés (allure de « patateïde ») caractéristiques des matériaux vitreux et amorphes sont observés.

Pour l'échantillon avec la composition $x = 0.4$, le spectre DRX montre des pics intenses et étroits. Ces derniers, identifiés et indexés à l'aide de la base de données JCPDS, correspondent à la phase cristalline NaAsS_2 , groupe d'espace $P2_1/b$ [49]. Le domaine vitreux du système $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ est alors illustré, sur la **Figure I.21**, dans la gamme de composition, $0.0 \leq x \leq 0.35$.

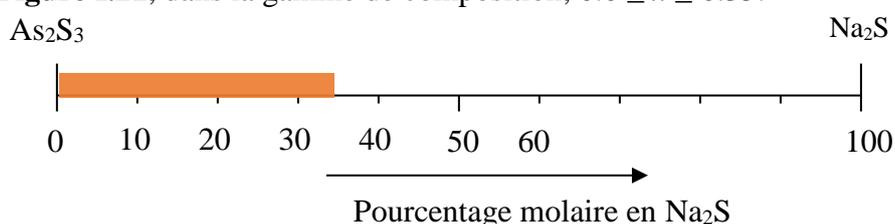


Figure I.21 : Domaine vitreux du système quasi-binaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$

Comme pour les systèmes précédents, les propriétés macroscopiques, telles que la densité, le volume atomique moyen et les caractéristiques thermiques des verres ont été déterminés et sont répertoriés dans le **Tableau I.5**. Ces propriétés de verres de chalcogénures sont déterminées sur une gamme de compositions très large en concentration de sodium x (couvrant près de cinq ordres de grandeur).

Tableau I.5 : La densité d , le volume atomique moyen V_a , la transition vitreuse T_g et la cristallisation T_x obtenues lors de ce travail pour le système vitreux $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$.

| Composition | | d ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) | V_a ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) | T_g ($^\circ\text{C}$) ± 3 | T_x ($^\circ\text{C}$) ± 3 |
|--------------------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ | | | | | |
| X | [Na] (at.%) | | | | |
| 0.00 | 0.00 | 3.156(2) | 15.59(1) | 197 | – |
| 10^{-4} | 4.0×10^{-3} | 3.155(1) | 15.59(1) | 188 | – |
| 3.10^{-4} | 1.2×10^{-2} | 3.155(5) | 15.59(3) | 187 | – |
| 10^{-3} | 4.0×10^{-2} | 3.153(3) | 15.60(1) | 181 | – |
| 3.10^{-3} | 1.2×10^{-1} | 3.153(1) | 15.59(1) | 174 | – |
| 0.01 | 4.01×10^{-1} | 3.152(5) | 15.56(3) | 167 | – |
| 0.02 | 8.06×10^{-1} | 3.152(1) | 15.51(1) | 165 | – |
| 0.05 | 2.04 | 3.151(5) | 15.38(3) | 159 | – |
| 0.10 | 4.16 | 3.140(8) | 15.20(4) | 153 | 329 |
| 0.20 | 8.69 | 3.095(8) | 14.91(4) | 156 | 296 |
| 0.30 | 13.63 | 2.98(2) | 14.92(4) | 151 | 237 |
| 0.35 | 16.28 | 2.909(1) | 14.96(4) | 150 | 212 |

Les incertitudes dans le(s) dernier(s) chiffre(s) du paramètre sont indiquées entre parenthèses.

Le **Tableau I.5** montre que les valeurs de densité varient entre $3.15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ($x=0.0$) et $\sim 2.91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ($x=0.35$).

Comme prévu, l'ajout de Na_2S induit une diminution de la densité du système de verre de chalcogénure en raison de la substitution de l' As_2S_3 plus lourd ($d_{\text{g-As}_2\text{S}_3} = 3.15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et $d_{\text{c-As}_2\text{S}_3} = 3.46 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [50]) par le plus petit précurseur de Na_2S ($d_{\text{Na}_2\text{S}} = 1.856 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [42]).

La densité diminue légèrement de $\sim 8\%$ de $3.156 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ($x=0.0$) à $2.909 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ($x=0.35$). Au contraire, le système de verre $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ montre une augmentation de densité presque linéaire et plutôt forte, **Figure I.22(a)**.

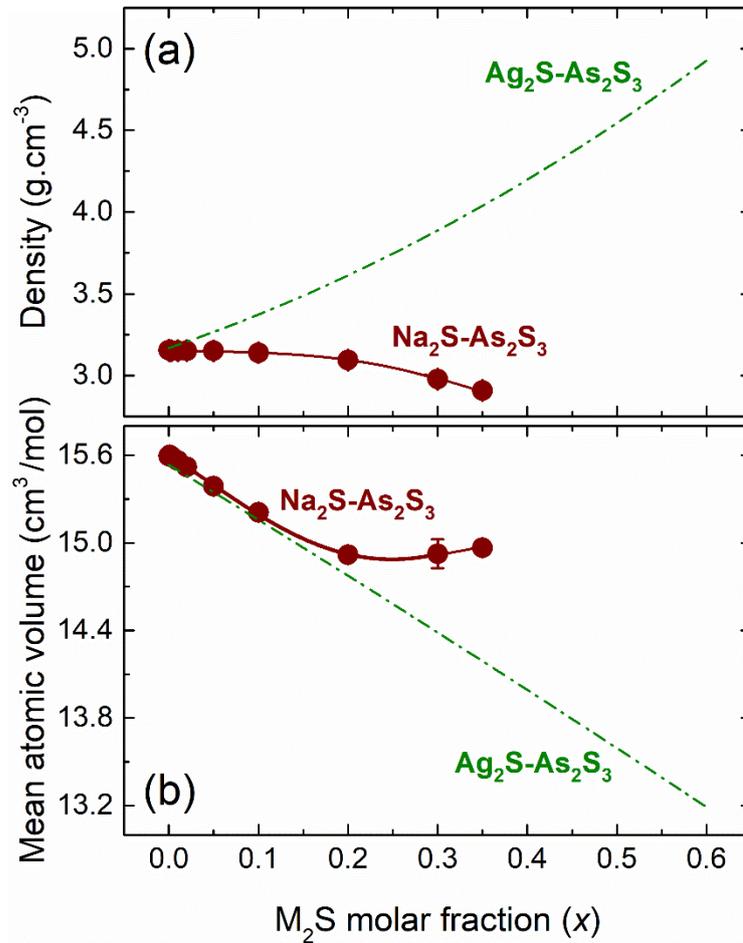


Figure I.22 : (a) Densité et (b) volume atomique moyen des verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ en fonction de la teneur en Na_2S . Les lignes solides passant par les points expérimentaux sont ajoutées comme guide pour l'œil. Les lignes pointillées sont les données correspondant aux verres $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ et sont ajoutées pour comparaison.

Quant au volume atomique moyen V_a , pour les deux systèmes $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ et $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$, la tendance est la même pour une fraction molaire M_2S ($\text{M} = \text{Na}$ ou Ag) faible, soit $x \leq 0.1$, **Figure I.22(b)**.

Or, la tendance s'inverse au-dessus de cette fraction ; Le V_a du verre dopé avec l'argent Ag descend de façon linéaire tandis que celui du verre dopé au sodium Na montre une dérive vers le haut.

L'effet différent engendré par l'ajout des deux précurseurs, Na_2S et Ag_2S , sur le verre As_2S_3 est un indice préliminaire sur les changements structuraux se produisant dans le réseau et qui sont dépendent de la composition.

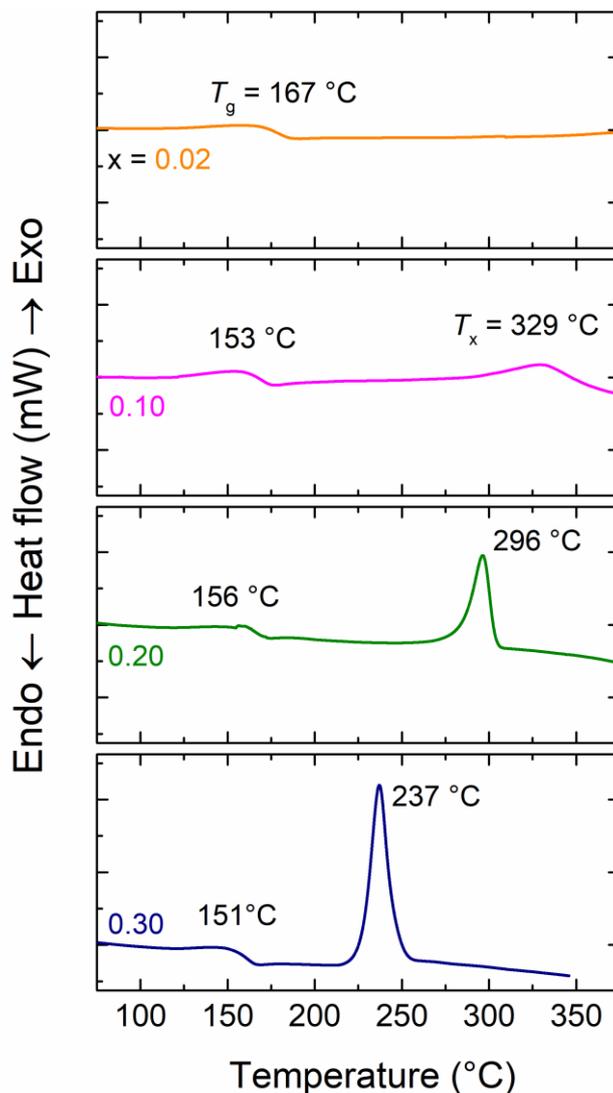


Figure I.23 : Evolution des températures caractéristiques : la transition vitreuse T_g et la cristallisation T_x , dans les traces DSC du système de verre chalcogénure $(Na_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$

Les courbes DSC des échantillons amorphes dans le système $(Na_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$ ($x = 0.02, 0.1, 0.2$ et 0.3) sont tracées sur la **Figure I.23**. Pour tous les échantillons, les phénomènes endothermiques correspondant à la transition vitreuse T_g ont été enregistrés.

Tous présentent une seule T_g démontrant le caractère d'homogénéité du verre. T_g diminue à mesure que la fraction de sulfure de sodium Na_2S est augmentée de 197 °C ($x = 0.0$) à 150 °C ($x = 0.35$), soit une baisse d'environ $\sim 24\%$ comme le montre le **Tableau I.5** qui divulgue les valeurs de T_g pour tous les échantillons de verre. La courbe décroissante de T_g des échantillons vitreux du système $Na_2S-As_2S_3$ est quasi verticale jusqu'à la composition $x = 0.1$ (4.16 %at. [Na]) au-delà de laquelle la courbe est presque aplatée, **Figure I.24**.

Cette figure montre aussi les valeurs de T_g du verre $Ag_2S-As_2S_3$ et une baisse d'environ 25% est observée pour ce système. Cependant, les compositions au-dessus de 0.1 ($x \geq 0.1$) ne sont pas homogènes comme on le déduit des deux valeurs de T_g visibles sur le graphe.

Le **Tableau I.5** présente également les valeurs des températures de cristallisation, T_x , qui sont absentes dans la gamme de concentration, $0.0 \leq x < 0.10$. La composition $x = 0.10$ montre un effet de

crystallisation exothermique faible qui, avec l'augmentation de x , augmente en intensité et se déplace à T° plus bas, approchant ainsi de T_g , **Figure I.1**. Le critère ΔT décroissant, $\Delta T = T_x - T_g$, de 176 °C ($x = 0.10$) à 62 °C ($x = 0.35$) illustre une diminution de la capacité de formation du verre.

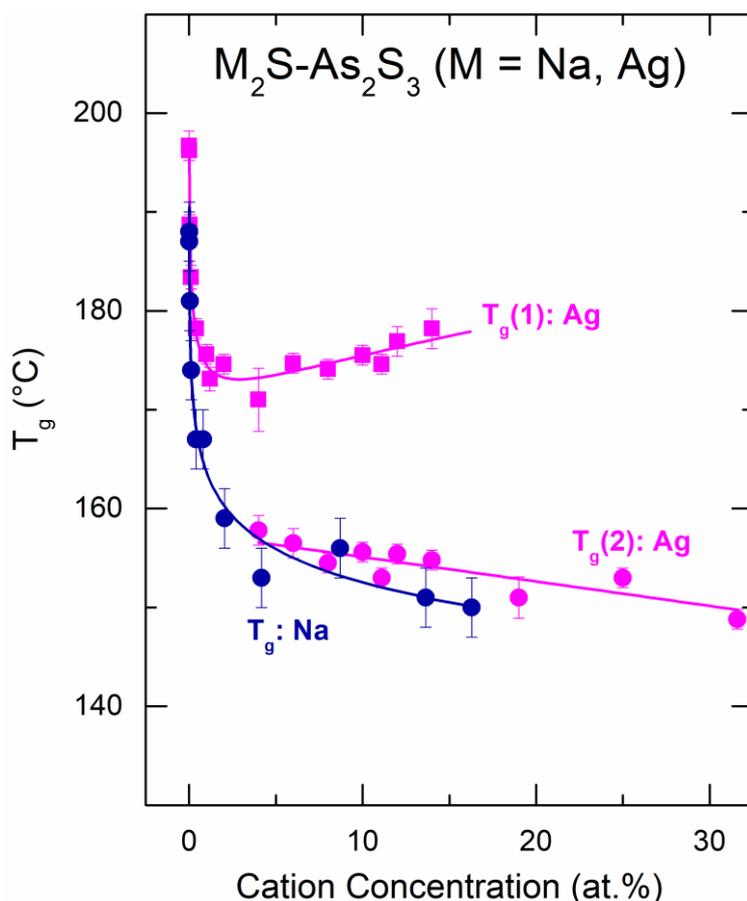


Figure I.24 : Température de transition vitreuse T_g tracée en fonction de la concentration en cation dans les 2 systèmes vitreux quasi-binaires $(Na_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$ et $(Ag_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$. Les lignes solides sont dessinées comme guide pour l'œil

I.4.4 Le pseudo-ternaire $Na_2S-As_2S_3-GeS_2$

Dans le cadre de la découverte de nouveaux verres dopés au sodium, nous avons tenté la synthèse d'un système mixte entre les deux systèmes binaires, $(Na_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$ et $(Na_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$. Pour cette fin, nous avons choisi de doper le verre d'accueil $(As_2S_3)_{0.5}(GeS_2)_{0.5}$ avec le sulfure de sodium Na_2S et le résultat est le système pseudo-ternaire $(Na_2S)_x(As_2S_3)_{0.5-x/2}(GeS_2)_{0.5-x/2}$ comme le montre la **Figure I.25**. Le domaine vitreux de ce nouveau système ternaire s'étend entre 0.0 et 0.5 ($0.0 \leq x \leq 0.5$). Le diagramme présenté ci-dessous illustre bien les échantillons vitreux et cristallins des trois systèmes dopés au sodium, les deux binaires et le ternaire.

Les mesures de densité, du volume atomique et les analyses enthalpiques différentielles (DSC) des échantillons du ce système pseudo-ternaire, ont également été effectuées. Les valeurs de

obtenues, V_a calculés ainsi que les températures caractéristiques, T_g , T_x et T_m sont répertoriées dans le **Tableau I.6** et les **Figures I.26** et **I.27**.

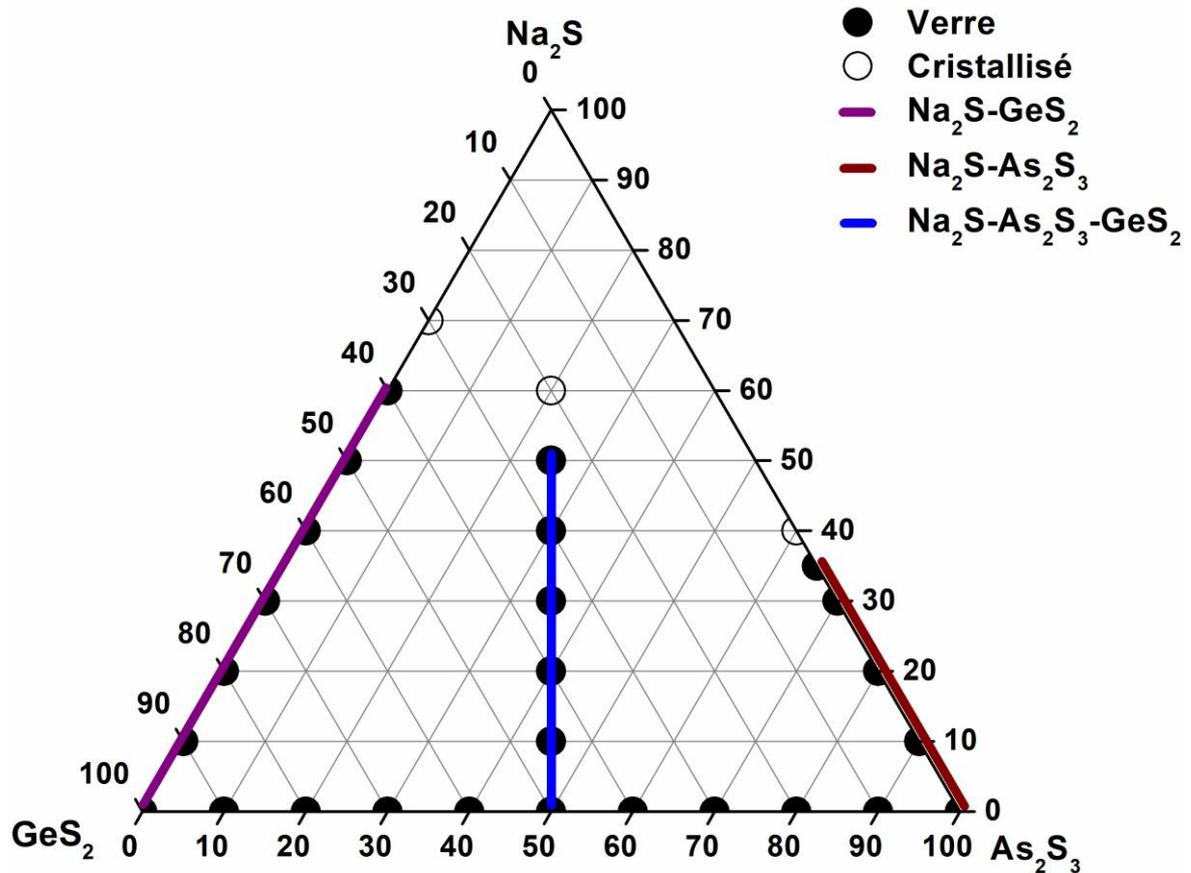


Figure I.25 : Diagramme ternaire du système $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$ sur lequel sont repérées les 3 lignes : quasi-binaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ (couleur pourpre), quasi-binaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ (couleur du vin) et pseudo-ternaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5-x/2}(\text{GeS}_2)_{0.5-x/2}$ (couleur Bleu). Les cercles vides et pleins sur la figure respectivement aux composés cristallisés et aux composés amorphes.

Tableau I.6 : Valeurs de la densité, le volume atomique moyen V_a , la température de transition vitreuse T_g , la température de transition vitreuse T_x , et ΔT différence $T_x - T_g$

| Composition | | d ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}$) | V_a ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) | T_g ($^\circ\text{C}$) ± 5 | T_x ($^\circ\text{C}$) ± 5 | ΔT |
|------------------------------------------------------------------------------------|-------------|------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|
| $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5-x/2}(\text{GeS}_2)_{0.5-x/2}$ | | | | | | |
| X | [Na] (at.%) | | | | | |
| 0.00 | 0.00 | 3.00(1) | 15.90(6) | 254 | – | – |
| 0.10 | 5.13 | 3.00(1) | 15.37(6) | 199 | 433 | 234 |
| 0.20 | 10.52 | 2.92(1) | 15.19(5) | 193 | 394 | 201 |
| 0.30 | 16.21 | 2.81(1) | 15.16(5) | 182 | 397 | 215 |
| 0.40 | 22.22 | 2.67(1) | 15.16(8) | 179 | 380 | 201 |
| 0.50 | 28.57 | 2.54(1) | 15.15(6) | 178 | 279 ; 319 | 101 |

Les incertitudes dans le dernier chiffre(s) du paramètre sont indiquées entre parenthèses.

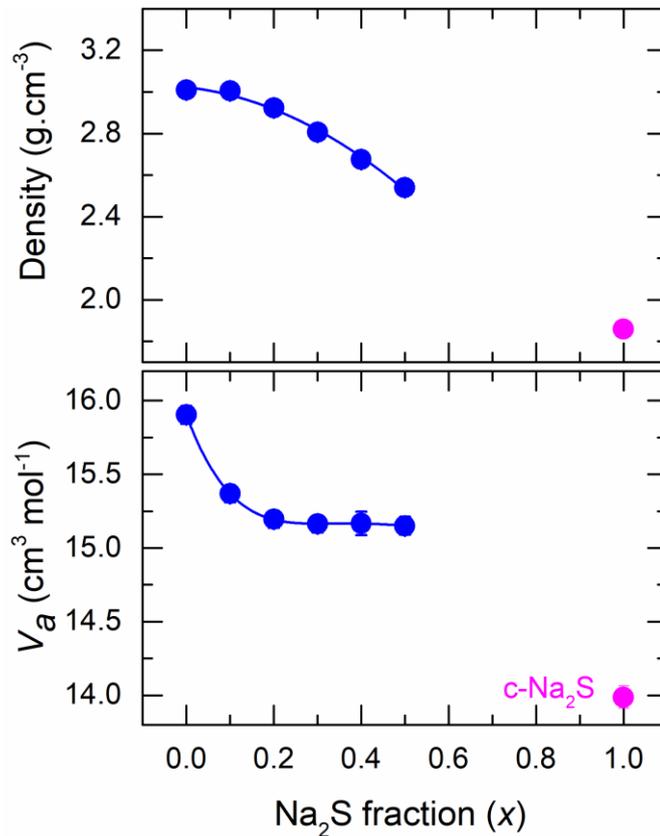


Figure I.26 : Densité et volume atomique moyen des verres pseudo-ternaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5-x/2}(\text{GeS}_2)_{0.5-x/2}$ en fonction de la teneur en Na_2S .

L'évolution de la densité des verres ternaire dans le système $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5-x/2}(\text{GeS}_2)_{0.5-x/2}$ est visiblement bien représentée sur la **Figure I.26**.

Comme pour les trois systèmes binaires précédemment présentés, la densité diminue avec l'augmentation en fraction x .

Ceci est tout à fait compréhensible puisque la densité de sulfure de sodium ($d_{\text{Na}_2\text{S}} = 1.856 \text{ g.cm}^{-3}$ [42]) est plus basse que celle du verre d'accueil $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5}(\text{GeS}_2)_{0.5}$, $3.00(1) \text{ g cm}^{-3}$. Quant au volume atomique moyen, les valeurs varient 15.90 ($x = 0.0$) et $15.19 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ ($x = 0.2$), **Tableau I.6**.

Cette diminution faible estimée à $\sim 4.5\%$ est suivie d'une variation plane presque horizontale pour la gamme de composition, $0.2 \leq x \leq 0.5$; Les valeurs de V_a varient très peu et restent presque constantes, **Figure I.26**.

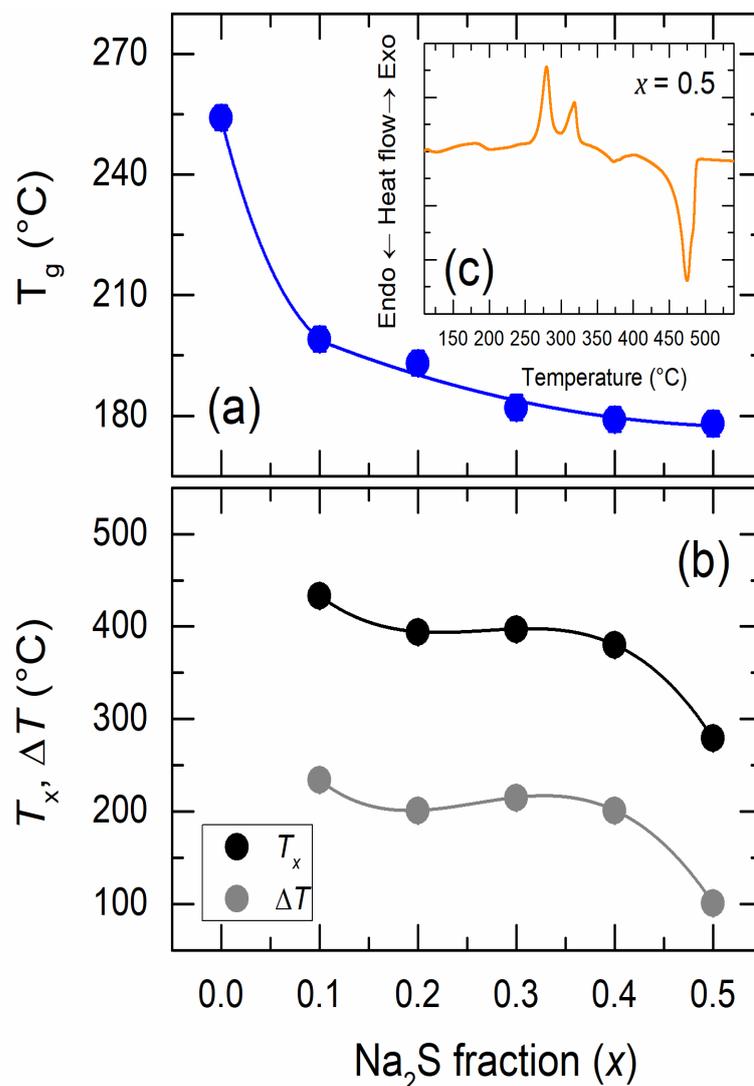


Figure I.27 : Evolution de T_g (a) et de T_{x1} et ΔT (b) dans le système $(Na_2S)_x(As_2S_3)_{0.5-x/2}(GeS_2)_{0.5-x/2}$ en fonction de l'augmentation du contenu en Na_2S . L'encart montre la courbe DSC pour la composition $x = 0.5$.

Les courbes DSC des verres du système ternaire $Na_2S-As_2S_3-GeS_2$ ont révélé un domaine de températures de transition vitreuse compris entre 254 et 179 °C. Tous les verres présentent aussi des pics de cristallisation comme nous pouvons le voir dans le **Tableau I.6**.

Les analyses thermiques montrent que la plupart des compositions vitreuses du système ternaire sont relativement stables vis-à-vis de la cristallisation avec des différences entre la température de transition vitreuse et la température de cristallisation supérieures à 100 °C, soit $\Delta T > 100$ °C dans la gamme de composition $0.0 \leq x < 0.5$, **Tableau I.6**.

La transition vitreuse unique, observée pour tous les échantillons, indique une nature homogène du verre à l'échelle macroscopique et microscopique. Les T_g diminuent fortement entre le verre matrice $x = 0.0$, $(As_2S_3)_{0.5}(GeS_2)_{0.5}$, et la composition $x = 0.1$ (écart de 55 °C) puis légèrement lorsque la fraction en x augmente (écart de 21 °C entre $x = 0.1$ et 0.5), **Figure I.27(a)**. Ainsi, les ajouts de Na_2S diminuent la résistance des verres binaires $As_2S_3-GeS_2$ vis-à-vis de la cristallisation. Le pic de cristallisation, absent pour le verre d'accueil, apparaît pour la composition $x = 0.1$. Les pics de cristallisation à T_{x1} ,

diminuent vers des températures plus basses (écart de ~ 154 °C) de 433 °C ($x = 0.1$) jusqu'à 279 °C ($x = 0.5$), **Tableau I.6**. Cela reflète une diminution systématique de la capacité à former du verre avec x .

La diminution de ΔT , qui reproduit la diminution de courbe de T_x , est en conformité avec la conclusion précédente, **Figure I.27(b)**. Enfin, la composition $x = 0.5$ est la seule parmi nos échantillons qui montre un deuxième pic de cristallisation, $T_{x2} = 319$ °C comme montre le **Tableau I.6** et la **Figure I.26(c)**.

Aussi, dans la gamme de température de notre instrument DSC, nous avons pu enregistrer les températures de fusion uniquement pour cette composition **Figure I.26 (c)**.

I.5 Discussion pour les quatre systèmes vitreux

Voyons maintenant l'effet du dopant Na_2S sur certains paramètres des différents verres d'accueil utilisés dans le cadre de ce travail de thèse. Il s'agit des quatre verres d'accueil, c.-à-d., Ga_2S_3 , GeS_2 , $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ et As_2S_3 .

Les valeurs de T_g , pour les quatre systèmes vitreux, sont tracées en fonction du pourcentage atomique du cation Na^+ , **Figure I.28(a)**. D'une part, pour une même teneur en sodium, un écart important est clairement visible et les valeurs de T_g suivent un ordre décroissant avec l'augmentation du numéro atomique de l'élément de $Z = 31$ (Ga) à $Z = 33$ (As); $T_g(\text{Ga}_2\text{S}_3) > T_g(\text{GeS}_2) > T_g(\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2) > T_g(\text{As}_2\text{S}_3)$. D'autre part, au cœur du même système, les valeurs de T_g montrent une diminution globale avec l'augmentation du contenu en modificateur **Na**. Cette diminution des températures est attribuée à la rupture progressive des liaisons **Ga-S** ou **Ge-S** ou **As-S** ce qui provoque la formation des liaisons non-pontantes de **S**, et par conséquent la diminution de la connectivité du réseau vitreux.

La **Figure I.28(b)** montre les valeurs de volume atomique moyen V_a dans la gamme de concentration du sodium, $0.0 \leq \text{at.}\% [\text{Na}] \leq 40$. Dans le domaine de concentration, commun aux quatre systèmes, c'est-à-dire à ≤ 20 at.% [Na], V_a du système Ge-S est le plus élevé tandis que celui du binaire Ga-S est le plus bas.

Les autres deux systèmes As-Ge-S (ternaire) et As-S (binaire) occupent respectivement la seconde et la troisième. Pour tous les quatre systèmes, V_a diminue avec l'augmentation en Na^+ et la diminution la plus forte est observée pour les verres $\text{Na}_2\text{S-GeS}_2$.

On peut pour expliquer cela supposer que l'introduction de Na_2S se traduira par la diminution du volume des cavités des verres d'accueil qui sont à ce stade occupées par un grand nombre des cations de sodium. Une telle intrusion conduit à la formation de sulfure non-pontant S^- et ainsi à des distance plus courtes entre les anions S^- et les cations Na^+ .

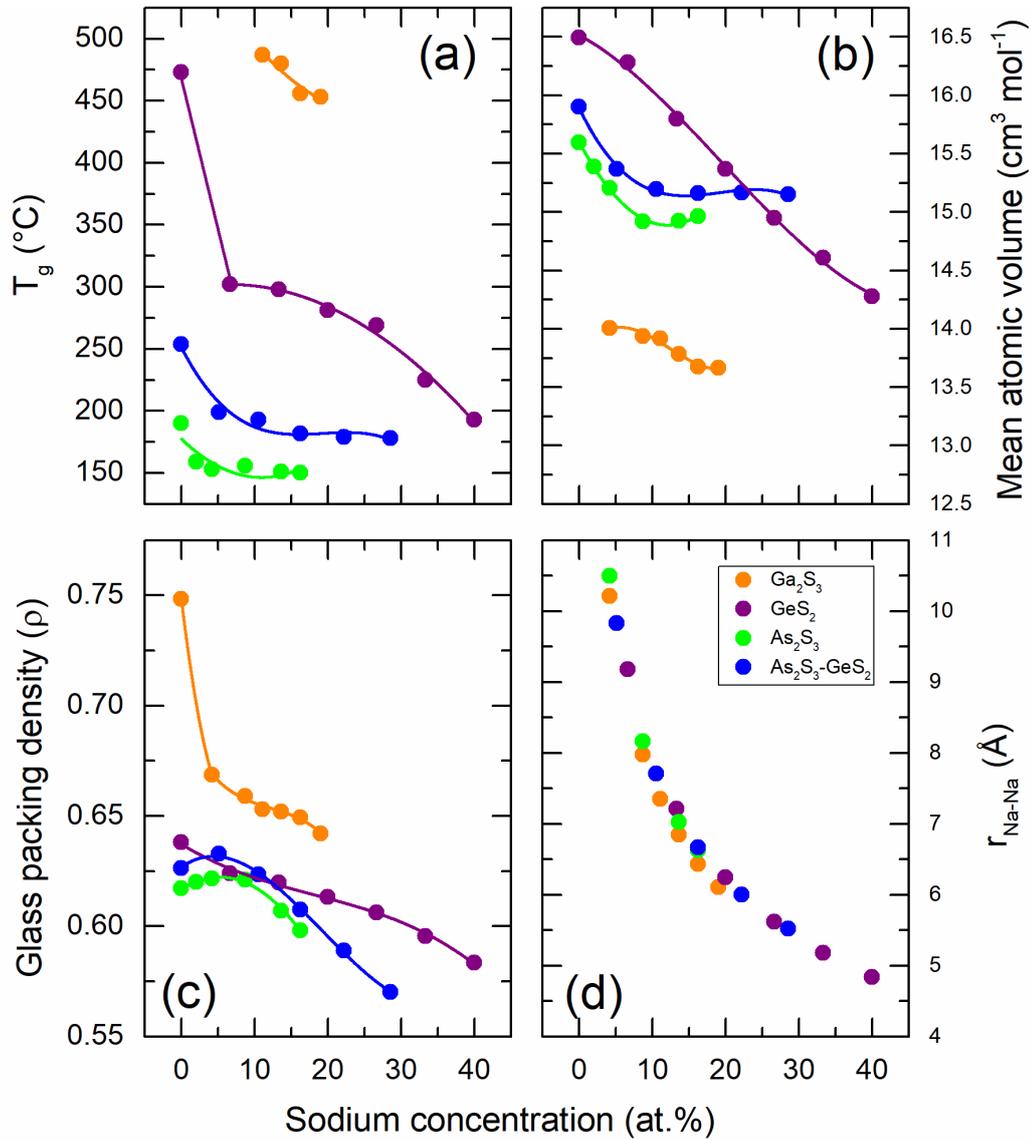


Figure I.28 : (a) température de transition vitreuse T_g , (b) volume atomique moyen V_a , (c) densité de tassement du verre ρ et (d) la distance interatomique moyenne $r_{\text{Na-Na}}$ en fonction du pourcentage atomique de **Na** pour les quatre systèmes, c.-à-d., le quasi-binaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}$, le quasi-binaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$, le quasi-binaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ et pseudo-ternaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{0.5-x/2}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5-x/2}$.

Les valeurs de densité de tassement du verre ρ obtenues via la **formule I.3** (décrit au § I.3.3) sont représentées dans la **Figure I.28(c)**. Les valeurs ρ des verres d'accueil décroissent avec l'augmentation du numéro atomique de l'élément de $Z = 31$ (Ga) à $Z = 33$ (As) ; ρ (*c*- Ga_2S_3) > ρ (*a*- GeS_2) > ρ (*a*- As_2S_3 - GeS_2) > ρ (*a*- As_2S_3). Dans tous les systèmes, le sulfure de sodium Na_2S augmente le volume libre disponible ($1 - \rho$) dans le verre. Cela signifie que les systèmes auront plus d'espace libre disponible pour le mouvement de cations Na^+ . On constate que le système au gallium est le système le plus dense et le plus compact. Les distances interatomiques moyen $r_{\text{Na-Na}}$ les plus courtes, calculées dans le cas du système $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}$, sont en conformité avec la conclusion précédente.

Les calculs ont été effectués en supposant une distribution aléatoire des sites de cations Na^+ et une approximation sphérique, **formule I.6** :

$$r_{Na-Na} = 2(3.V_a / 4\pi.N_A.C_{Na})^{1/3} \quad (\text{I.6})$$

où V_a est le volume atomique moyen, N_A est le nombre d'Avogadro et C_{Na} est la fraction du cation mobile Na^+ . Nous pouvons voir clairement que les distances $r_{Na-Na} (Na_2S-GeS_2) > r_{Na-Na} (Na_2S-As_2S_3-GeS_2) > r_{Na-Na} (Na_2S-As_2S_3) > r_{Na-Na} (Na_2S-Ga_2S_3)$, **Figure I.28(d)**.

I.6 Conclusion

Dans ce 1^{er} chapitre, nous avons montré les résultats de la synthèse et des propriétés macroscopiques (physiques et thermiques) des quatre systèmes des verres de chalcogénures, c.-à-d., $Na_2S-Ga_2S_3$, Na_2S-GeS_2 , $Na_2S-As_2S_3$ et enfin $Na_2S-As_2S_3-GeS_2$. On constate que les domaines vitreux obtenus pour les deux systèmes Na_2S-GeS_2 [44] et $Na_2S-Ga_2S_3$ sont identiques à ceux présentés par M. Palazzi [39,40]. Les valeurs caractéristiques telles que la densité et les températures de transition vitreuse suivent les mêmes tendances pour ne pas dire identiques.

Nous avons aussi synthétisé et présenté les domaines vitreux dans deux nouveaux systèmes, le quasi-binaire $Na_2S-As_2S_3$ et le pseudo-ternaire $Na_2S-As_2S_3-GeS_2$. Il a été montré que le domaine vitreux de verre quasi-binaire est limité (il s'étend jusqu'à 35% molaire de sulfure de sodium Na_2S) tandis qu'il est possible, dans le cas du système pseudo-ternaire, d'introduire jusqu'à 50% molaire de Na_2S dans la matrice vitreuse $(As_2S_3)_{0.5}(GeS_2)_{0.5}$.

Les résultats concernant les valeurs de la densité montrent une évolution logique qui est directement liée aux masses volumiques de différents composés présents dans la composition des verres. L'ajout du précurseur Na_2S conduit, dans les quatre systèmes présentés, à sa décrémentation car la densité du précurseur est toujours inférieure à celle du verre d'accueil.

De même, l'analyse thermique par DSC a montré que les températures de transition vitreuses diminuent en fonction de l'ajout de Na_2S . Ceci peut s'expliquer par la fragmentation du réseau vitreux du verre d'accueil et donc par la diminution de sa connectivité.

Références Bibliographiques

- [1] T. Wolkenstein, *Physico-chimie de la surface des semi-conducteurs*. Éditions Mir, 1977.
- [2] D. Calécki, *Universalis : Bandes d'énergie théorie*. [En ligne]. [Consulté le: 27-août-2013]
- [3] W. H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 10, pp. 3841–3851, Oct. 1932.
- [4] A. Seddon, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 184, (1995,) 44-50.
- [5] A. B. Seddon, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 184, (1995), 44.
- [6] P. Nemeč, M. Frumar, *Journal of Non-Crystalline Solids* 299-302, (2002), 1018.
- [7] Y. G. Ghai, K.H. Kim, J. Park, J. Heo, *Applied Physics Letters*, 78 (2001), 1249.
- [8] L.D. Gulay, M. Daszkiewicz, In: K. A. Gschneidner, J. C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 41, (2011) Ch. 250, Elsevier B.V., Amsterdam, pp. 157-273.
- [9] K. Mitchell, J.A. Ibers, *Chemical reviews*, 102, (2002), 1929.
- [10] E. Bychkov, *Solid State Ionics*, 180, (2009), 510-516.
- [11] S. Stehlik, P. Knotek, T. Wagner, V. Zima, M. Bartos, S.O. Kasap, M. Frumar, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355, (2009), 2054-2058.
- [12] K. Shportko, S. Kremers, M. Woda, D. Lencer, J. Robertson, M. Wuttig, *Nature Materials journal* 7, (2008), 653-658.
- [13] M. Pelusi, F. Luan, T. D. Vo, M.R.E. Lamont, S.J. Madden, D.A. Bulla, D.Y. Choi, B. L. Davies, B. J. Eggleton, *Nature Photonics* 3, 3 (2009), 139-143.
- [14] M. Wuttig, N. Yamada, *Nature Materials journal*, 16, (2007), 824-832
- [15] M. L. Anne, J. Keirsse, V. Nazabal, K. Hyodo, S. Inoue, C. B. Pledel, H. Lhermite, J. Charrier, K. Yanakata, O. Loreal, J.L. Person, F. Colas, C. Compère, B. *Bureau, Sensors* 9, 9, (2009), 73987411.
- [16] E. H. Sargent, *Nature Photonics* 3, 3 (2009) 325-331
- [17] Z. U. Borisova, *Glassy Semiconductors*, Plenum, New York, (1981), 505 pp.
- [18] Y. G. Vlasov, E. A. Bychkov, *Ion-Selective Electrode* 9, (1987), 5.
- [19] Y. G. Vlasov et E. A. Bychkov, *Ion-selective chalcogenide glass electrodes.*, *Ion-Sel. Electrode Rev.*, vol. 9, no 1, p. 5-93, 1987.
- [20] V. S. Vassilev et S. V. Boycheva, *Chemical sensors with chalcogenide glassy membranes*, *Talanta*, vol. 67, no 1, p. 20-27, juill. 2005.
- [21] M. Milochova et E. Bychkov, *Lead detection in industrial atmospheric particles*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 79, no SUPPL. A, p. 173-176, 2010.
- [22] E. Bychkov, Y. Tveryanovich, et Y. Vlasov, *Chapter 3 Ion conductivity and sensors*, vol. 80, 2004.
- [23] 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.
- [24] M. Kassem, *Nouveaux verres de Chalcogénures CdX-AgI-As2X3 (X = Se ou Te) : Transport – Structure – Sensibilité ionique*. Thèse de l'Université du Littoral Côte d'Opale, 2010.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] A. Pradel et M. Ribes, *Lithium chalcogenide conductive glasses*, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 23, no 1-2, p. 121-142, août 1989.
- [28] J.-L. Souquet et M. Duclot, *Batteries: Glassy Electrolytes*, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, Editors-in-Chief: K. H. Jürgen Buschow, Robert W. Cahn, Merton C. Flemings, Bernard Ilshner (print), Edward J. Krame.
- [29] 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.
- [30] 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.

- [31] D. Lazel, B. Petrovska, G. Kuncova, M. Pospisilova, J. Gotz, Proc. SPIE ‘ *New Materials for optical waveguides* ’, Vol. 799, p. 44, (1987).
- [32] J.A. Savage, ‘ *Infrared optical materials and their antireflection coating* ’, Ed Adam Higlger (1985).
- [33] A.B. Seddon, J. ‘ *Non-Cryst. Solids* ’, Vol. 184, p. 44, (1995).
- [34] Remi Boidin, ‘ *Etude des propriétés de conduction et structurales des verres du système Hgl-AgS-AsS : application en tant que capteur chimique* ’. Thèse de l’Université du Littoral Côte d’Opale, 2013.
- [35] S.W. Kurnick, J. Chem. Phys. 20 (1952) 218
- [36] H. Mehrer, A.W. Imre, E. Tanguiep-Nijokep, J. Phys.: Conf. Ser. 106 (2008) 012001
- [37] D.R Lide, CRC, Handbook of chemistry and physics, 78th edition, 97-98,p 4-87
- [38] Pierre Mezeix ‘ *Verres et vitrocéramiques du système BaO –TiO2 –SiO2 : élaboration,propriétés mécaniques et couplage mécanoélectrique* ’ thèse de université de rennes 1, 2017.
- [39] M. Palazzi, C. R. Acad. Sc. Paris, t. 299, Série II, n° 9, (1984) 529-532
- [40] S. Barnier, M. Palazzi, Solid State Ionic 44 (1990) 81-86
- [41] S. Barnier, M. Guittard and M. Palazzi, Materials Science and Engineering, B14 (1992) 413-417
- [42] C. T. Moynihan, A. J. Easteal, J. Wilder et J. Tucker, ‘ *Dependence of the glass transition temperature on heating and cooling rate* ’, J. Phys. Chem., vol. 78, no 26, p. 2673-2677
- [43] R. Daniel, L. Cormier, D. Caurant, Lionel Montagne, L’ouvrage ‘ *Du verre au cristal : Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications* ’, EDP sciences (2013), 630 pp. dec. 1974
- [44] B. Barrau, M. Ribes, M. Maurin, A. Kone, J-L. Souquet, Journal of Non-Crystalline Solids 37 (1980) 1-14
- [45] S. Susman, L. Boehm, K.J. Volin, C.J. Delbecq, Solid State Ionics 5 (1981) 667-670
- [46] E.Robinel, B.Caretye , M.Ribes, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 57 (1983) 49-58
- [47] Alla Paraskiva, ‘ *Développement de membranes pour les capteurs chimiques potentiométriques spécifiques aux ions thallium et sodium* ’. Thèse de l’Université du Littoral Côte d’Opale, 2017
- [48] F. Salam , S.Sh.Soulayman, J.C.Giuntini, J.V.Zanchetta, *Solid State Ionics*, 83 (1996) 235-243
- [49] M. Palazzi, Acta cryst. B33 (1977) 908-910
- [50] D. J. E. Mullen, W. Nowacki, *Zeitschriftfür Kristallographie* 136 (1972)48-65

Chapitre 2

**CONDUCTION IONIQUE DANS LES VERRES DE
CHALCOGENURES DOPÉS AU SODIUM DANS LES SYSTEMES
(Na₂S-As₂S₃, Na₂S-GeS₂, Na₂S-Ga₂S₃, Na₂S-As₂S₃-GeS₂)**

II.1 Introduction

Le passage d'un courant électrique à l'intérieur d'un matériau ou dans une solution plus ou moins facilement, définie ce qu'on appelle la conductivité électrique, cela grâce au déplacement des charges s'opposant ainsi la résistance du solide ou du liquide à ce mouvement. Cette caractéristique électrique est majeure dans la connaissance et le comportement des verres de chalcogénures pour des éventuelles utilisations pratiques. Dans les déplacements des charges, il faut faire la différence entre la conductivité électronique caractérisée par les déplacements d'électrons d'une couche d'énergie à l'autre d'un atome puis d'un atome à l'autre du matériau, et la conductivité ionique qui n'est autre que des sauts de barrières de potentiels dépendant du matériau accompagnée d'un transport de matière [1-6]. Les 2 formes existent à l'intérieur du conducteur électrique, et forment la conductivité totale.

II.1.1 Principe de la conduction électrique (transport ionique et électronique)

La conduction électrique n'est autre que le déplacement de charges de plusieurs espèces, elles se meuvent grâce à la présence d'un champ électrique le long du conducteur. Etant donné que ces porteurs sont variés, la conduction électrique caractérisée par sa propriété de conductivité électrique, se compose donc de plusieurs conductivités liées au type d'éléments porteurs de charges pouvant se déplacer à l'intérieur des conducteurs électriques [7,8]. On définit donc la conductivité partielle désignée par « σ_j » comme étant une partie de la conductivité totale « σ ». Cette dernière est fonction de la quantité de la charge « q », de la concentration « c » de celle-ci dans un volume donné et enfin de sa mobilité « μ » à l'intérieur du solide. La conductivité totale est l'addition de la conductivité électronique « σ_e » donnée par des particules chargées négativement et à la conductivité ionique « σ_i » donnée par des particules dépourvues de leurs électrons, autrement dit chargées positivement. Cela se résume par la **Formule II.1** suivante :

$$\sigma_e = \sigma_p + \sigma_n \quad (\text{II.1})$$

$$\sigma_i = \sigma_c + \sigma_a \quad (\text{II.2})$$

Pour « σ_e », on fait la distinction entre les conductivités électroniques partielles dues respectivement aux électrons libres «n-type » et aux trous d'électrons « p-type » dans le matériau. De même pour « σ_i », on distingue entre deux parties qui sont la conductivité cationique « σ_c » et la conductivité anionique « σ_a ».

On utilise l'expression de la loi de **Nernst-Einstein (Formule II.3)** pour déterminer la conductivité totale :

$$\sigma = \frac{D \cdot z^2 \cdot e^2 \cdot C}{k_b \cdot T} \quad (\text{II.3})$$

Où :

D : Coefficient de diffusion de l'espèce en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (égale à $1,37 \cdot \text{d}^2 / \pi^2 \cdot \text{t}$)

Z : Nombre de charges portées par l'espèce (Cl : 1, SO_4 : 2, PO_4 : 3 etc...)

e : Charge élémentaire égale à $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

C : Concentration molaire en ions $\cdot \text{m}^{-3}$

K_B : Constante de Boltzmann égale à $1,38064852 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ou à $8,6173303 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$

T : Température en degrés Kelvin

Par contre en chimie on utilise la loi de Kohlrausch qui permet cette fois-ci de trouver les conductivités partielles, elles sont exprimées par **la formule II.4** suivante :

$$\sigma_j = C_j \cdot q_i \cdot \mu_i \quad (\text{II.4})$$

Où :

q_i : Valeur de la charge de l'espèce en Coulomb

C_i : Concentration molaire de l'espèce en ions $\cdot \text{m}^{-3}$

μ_i : Mobilité de l'espèce porteuse de la charge en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$

II.1.2 La théorie des bandes et la conductivité électronique

La conductivité électronique s'explique par la théorie des bandes qui ne sont en réalité que des niveaux d'énergies possibles d'électrons de l'atome à l'intérieur du solide. Elles dépendent directement du recouvrement atomique des orbitales. Dans les solides, ces bandes d'énergie se forment selon le **principe d'exclusion de Pauli** qui stipule que pas plus de 2 électrons peuvent avoir la même énergie lorsque 2 atomes se réunissent pour former une liaison covalente. Pour que cela se produise, les niveaux énergétiques se subdivisent en 2 niveaux énergétiques différents autorisés que l'on nomme bandes, **Figure II.1**. Les électrons du solide se répartissent entre les deux bandes et la répartition dépend de la température et obéit à la statistique de **Fermi-Dirac**.

Les 2 types de bandes permises sont alors (i) la bande de valence (complètement remplie d'électrons) qui ne permet pas la conduction d'électricité et contribue à la cohésion locale du solide (états localisés des électrons) et (ii) la bande de conduction (partiellement ou complètement vide) qui participe pleinement à la conduction d'électricité. Les deux bandes peuvent être éventuellement séparées par une bande interdite appelée « bande-Gap ». C'est la valeur de l'énergie de cette bande de séparation qui définit les propriétés électriques du matériau **Figure II.2**. Sur cette même figure, on

discerne aisément la différence de l'épaisseur de ce Gap entre les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants.

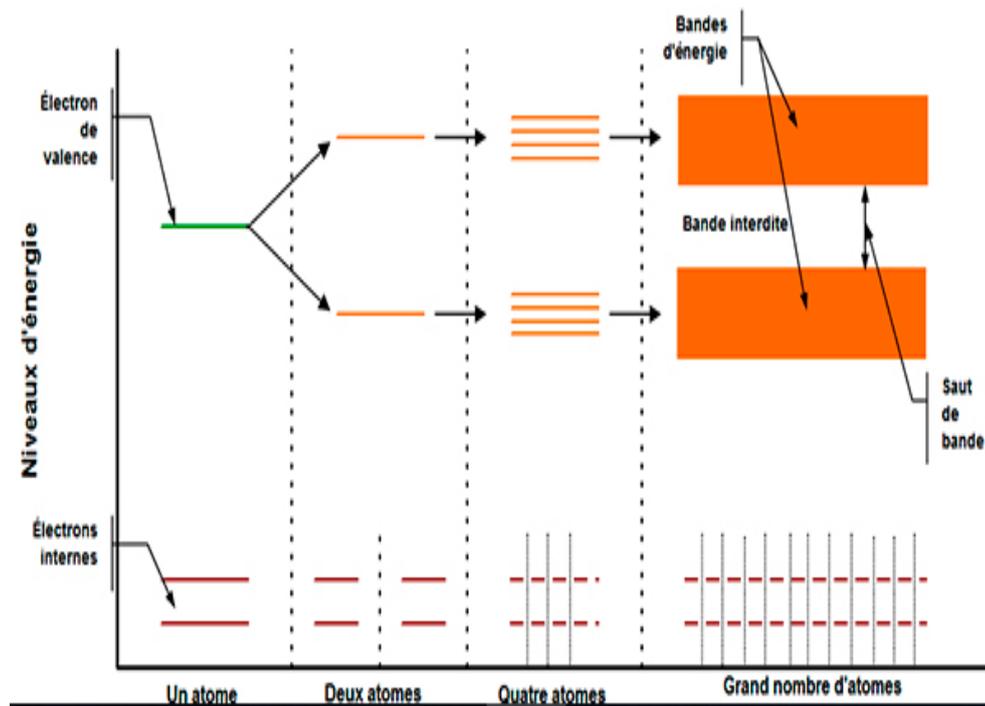


Figure II.1 : Schéma simplifié de la formation des bandes énergétiques

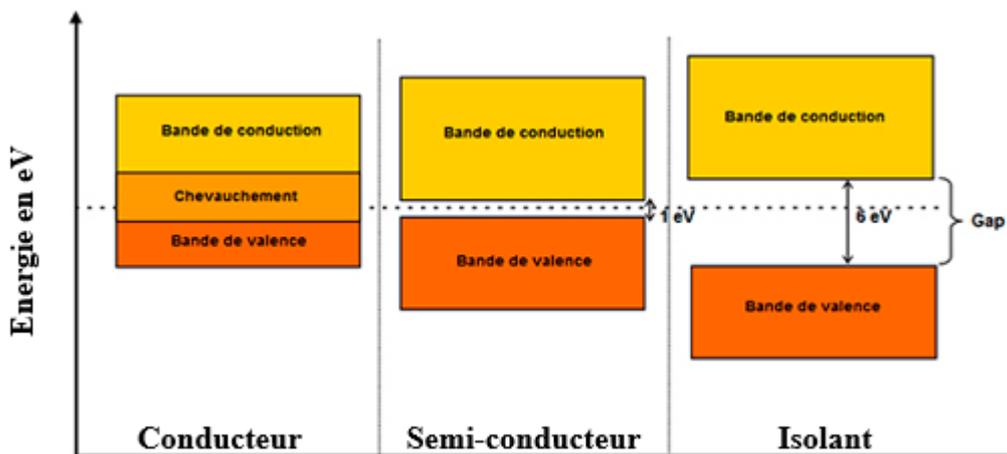


Figure II.2 : Schéma simplifié de position des bandes d'énergie des 3 types de matériaux

Lorsque la conductivité est bonne, on remarque que la bande de valence et la bande de conduction se chevauchent ; les électrons peuvent circuler dans tout le solide, c'est le cas d'un matériau conducteur. Quand les 2 bandes sont séparées par un Gap assez faible, les électrons de la bande de valence peuvent passer vers la bande de conduction sous condition d'un apport d'une énergie externe qu'elle soit calorifique, électromagnétique ou lumineuse selon les cas ; c'est le cas des semi-conducteurs. Quant au 3^e cas, lorsque la bande de conduction est séparée par un Gap assez large, la

circulation des électrons n'est alors plus possible, il n'y a pas de passage de courant ; on est alors dans les conditions d'un matériau isolant.

II.1.3 La conductivité électronique dans les corps non-cristallins

La compréhension de la conductivité électronique dans les corps non cristallins tels les verres de chalcogénures peut se faire par plusieurs concepts théoriques. **Mott et Davis [9]** ont présenté *la densité des états électroniques* désignée couramment par $N(E)$ comme le premier concept. Elle quantifie le nombre d'états électroniques susceptibles d'être occupés et possédant une énergie donnée dans un matériau considéré. Elle peut être calculée théoriquement si la fonction de dispersion des électrons est connue ou mesurée expérimentalement en passant par « la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) » qui permet d'obtenir une bonne approximation. **Anderson [10]** explique que la variation du potentiel de chaque atome du réseau est visible sur le graphe par la profondeur des puits (P_1, P_2, P_3 , etc.) ; cela est engendré par le désordre existant du réseau cristallin **Figure II.3**.

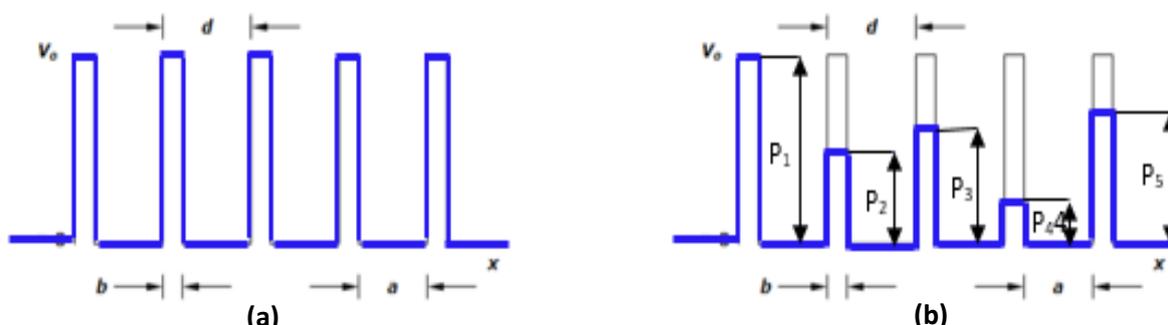


Figure II.3 : Profondeurs des puits des potentiels d'un matériau cristallin (a) et non cristallin (b)

La propagation d'électrons dans une région seulement limitée de l'espace d'un solide est due essentiellement à des états électriques localisés engendrés par un désordre du réseau cristallin. Ces états localisés existent donc en termes de puits de potentiel où les électrons restent piégés et ne peuvent se mouvoir. Ils se localisent de part et d'autre de la bande intermédiaire interdite et cela à la proximité des 2 premières bandes [11,12]. Mais comment expliquer physiquement alors ce qui empêche la circulation des électrons entre les 2 bandes ? Cela a été expliqué par la théorie de la présence d'une énergie « E » séparant les états localisés de la bande de valence et les états délocalisés de la bande de conduction [13,14]. Elle est appelée énergie limite de mobilité. La conductivité électronique dépend de la largeur de l'interstice, du taux de remplissage des bandes d'énergie et de la température qui y règne dans le matériau conducteur. La modélisation d'**Anderson** illustrée par la **Figure II.4** (densité des états électroniques en fonction des énergies), qui dépend du degré de désordre, de l'énergie et de sa grandeur, montre que tous les états électriques sont localisés ; toute propagation d'électrons se fait donc dans un endroit borné de l'espace. Pour raisonner dans les mêmes conditions, on définit la propagation généralement à zéro degré Kelvin. Lorsque le Gap est grand (supérieur à 10 eV) et la bande de conduction est vide en électrons, il n'existe aucun électron capable d'assurer le passage du courant ; on est alors devant un solide isolant. Lorsque le Gap est faible (inférieur à 2 eV) et la bande de conduction est vide en électrons, alors on est dans le cas où le solide est isolant, mais devient

conducteur lorsqu'on augmente la température ; on est là devant un semi-conducteur. Lorsque maintenant la bande de conduction est partiellement occupée, un champ électrique aussi petit qu'il soit, fait passer les électrons aux niveaux d'énergie supérieurs, le solide dans ce cas est un conducteur d'électricité.

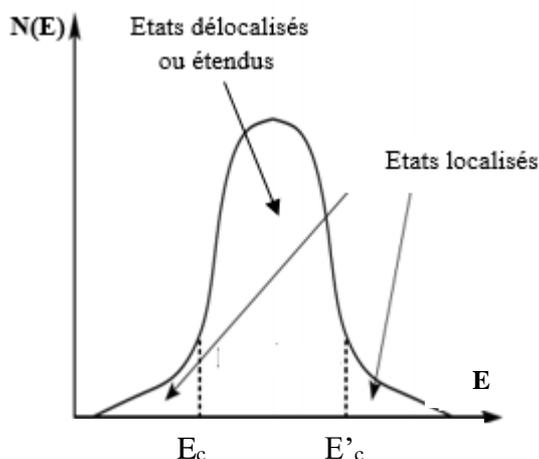


Figure II.4 : Densité des états électroniques dans le modèle d'Anderson. E_c et E'_c séparent les régions des états localisés et non localisés.

Il existe bien entendu d'autres modèles mathématiques destinés aux différents types de matériaux tels celui de **Cohen - Fritsch - Ovshinsky** où il propose un pseudo-gap pour les matériaux non cristallins semi-conducteurs, lorsque les bandes de conduction et de valence s'empiètent. Par contre le modèle de **Mott** qui a travaillé sur les semi-conducteurs se base sur la présence d'une bande interdite réelle localisée au-delà des limites énergétiques E_c et E'_c des 2 bandes de conduction et de valence.

II.1.4 La conductivité ionique dans les corps non-cristallins

Les 2 types de conductivités qui forment la conductivité électrique totale, existent toutes les 2 pendant le transport des charges électriques. Cependant, selon les cas, il y a prédominance de l'une par rapport à l'autre suivant le type de matériau et les conditions expérimentales ou de travail. Ils se manifestent dans la plupart des cas simultanément. Pour les verres de chalcogénures, la conductivité ionique est essentiellement cationique (M^+) ; il y a dans ce cas, une perte d'électrons de l'élément qui devient chargé positivement. Cette conductivité ionique dans les verres de chalcogénures est assurée par le surnombre de défauts (réseaux désordonnés) par rapport au nombre de porteurs de charge. Elle ne peut pas être comparée aux concepts des matériaux cristallins puisqu'elle passe par 2 étapes successives différentes, à savoir la dissociation du porteur de charge, puis sa migration d'un site à un autre à travers le réseau vitreux. La conductivité ionique se distingue par 2 types de conductivité, l'une se fait à des températures basses (conductivité extrinsèque) dans lequel elle dépend des conditions d'élaboration et de la pureté des échantillons, l'autre appelée conductivité intrinsèque qui se fait à températures élevées, dans lequel elle ne dépend nullement de cela.

Selon l'un des 2 cas, la circulation des cations pour tous les solides se fait suivant 6 échanges relativement distincts l'un par rapport à l'autre [15]. Le premier, nommé échange d'ions « *par saut coopératif* », se distingue lorsqu'il y a une concentration élevée de porteurs mobiles ; ici la diffusion se fait par saut d'un niveau énergétique à un autre. Lorsqu'un atome se trouvant dans un interstice pousse son voisin de même nature, se situant dans un site normal non vide, on est là dans un *échange interstitiel indirect*. La diffusion de type « *interstitiel direct* » se fait lorsqu'il y a passage d'un atome d'un interstice à un autre, mais cette fois-ci libre. Il existe aussi un *échange lacunaire* où l'atome se déplace dans un sens ou dans un autre d'un défaut de réseau appelé lacune ; ce mouvement se fait d'une façon continue. L'*échange directe* s'accomplit lorsqu'un ion prend la place de l'autre et vice-versa sur un même niveau énergétique et c'est un cas très peu probable. Enfin, *l'échange par cycle*, concerne une diffusion de toutes les espèces de porteurs de charges d'une façon coopérative.

La conductivité électronique existe aussi au niveau des verres de chalcogénures. Nous retrouverons dans ce type de verres les mêmes propriétés électriques des chalcogènes simples du tableau de Mendeleïev tels le soufre, le tellure et le sélénium. Ces derniers, selon leur valence, sont cependant classés différemment selon leurs propriétés physiques. Si le tellure est considéré comme semi-conducteur, le soufre par contre est un diélectrique [16-19]. La conductivité des verres de chalcogénures est diverse et variée, elle dépend de plusieurs paramètres tels le numéro atomique de l'élément de base, la température, l'élément dopant, le formateur de réseau, le modificateur de réseau et autres. Les éléments chalcogènes présents dans les verres de chalcogénures agissent dans l'augmentation de la valeur de la conductivité électrique avec l'augmentation du numéro atomique du tableau de Mendeleïev, il est donc visible que la conductivité du verre sous base de tellure est supérieure à celle du soufre [20,21]. Les valeurs expérimentales mesurées pour le verre à base de sélénium As_2Se_3 est de $8.5.10^{-9} S.cm^{-1}$ avec une énergie d'activation de 0,74 eV et celle à base du tellure As_2Te_3 est de $2.5.10^{-4} S.cm^{-1}$ avec une énergie d'activation beaucoup plus inférieure de 0,29 eV révèlent bien cette constatation. La pente d'inclinaison mathématique des droites de la **Figure II.5**, exposant la variation de la conductivité dans certains verres de chalcogénures en fonction de « $1000/T$ », montre comment agit la température sur la conductivité de chacun d'eux. A titre d'exemple, la conductivité d' As_2Se_3 chute plus rapidement que celle d' As_2Te_3 en fonction de T^{-1} et que la conductivité du verre « $As_2Te_2Tl_2Se$ » à une température donnée, est supérieure aux autres éléments représentés sur le graphe.

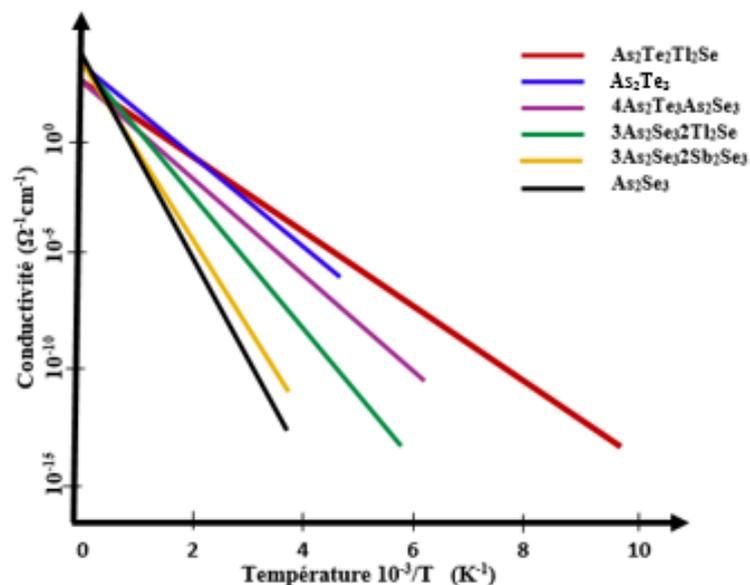


Figure II.5 : Evolution de la conductivité en fonction de la température pour des verres de chalcogénures

Les matériaux dopants ou modificateurs de réseaux introduits dans une matrice vitreuse peuvent pour certains, modifier considérablement et de plusieurs fois la conductivité électrique [22, 23]. Il en est de même pour l'iodure d'argent « AgI », le tellure d'argent « Ag₂Te » et le sulfure d'argent « Ag₂S ». Le **Tableau II.1**, tiré de la thèse de **R. Boidin** regroupe ces modifications. Les verres supraconducteurs, possédant une conductivité ionique élevée grâce au transport des particules de cations [24-28], se caractérisent par la présence d'éléments tels Ag⁺, Li⁺, Na⁺ et autres dans leur réseau. Par exemple, l'Argent sous sa forme cationique Ag⁺ joue un rôle prépondérant dans les systèmes vitreux tels AgGeS, AgGeSeSb, AgGeSe, Ag₂S-As₂S₃ [29-32]. L'augmentation du cation mobile conduit à une augmentation continue et forte de la conductivité ionique.

Tableau II.1 : Les Valeurs de la conductivité électrique de certains verres de chalcogénures exprimées en S.cm⁻¹

| Eléments chalcogènes (X) | Conductivité As ₂ X ₃ | Conductivité As ₂ X ₃ -AgI | Conductivité As ₂ X ₃ -Ag ₂ Te |
|--------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| S | 7.0.10 ⁻¹³ | - | 8.10 ⁻⁸ |
| Se | 8.0.10 ⁻⁹ | 4.8.10 ⁻⁴ | 5.0.10 ⁻⁷ |
| Te | 2.5.10 ⁻⁴ | 6.5.10 ⁻⁶ | 2.0.10 ⁻³ |

II.1.5 Transport ionique dans les verres de chalcogénures

Depuis la découverte du transport ionique dans les verres à la fin du XIX^{ème} siècle [33], une attention considérable a été portée à sa compréhension et à sa modélisation. Plusieurs modèles et approches ont été envisagés, tels que le modèle de réseau aléatoire modifié [34], l'approche de contournement de cluster [35], le modèle de structure dynamique [36], le concept d'inadéquation et de

relaxation [37], et modèles de percolation [38-43]. La transition de percolation principalement dans les verres de chalcogénures dopés à l'argent a été étudiée par notre groupe [44-51]. A cette fin, (i) des méthodes macroscopiques traditionnelles (conductivité électrique a.c. et d.c., diffusion de traceurs, spectroscopie Mössbauer, etc.) et (ii) des techniques structurales avancées sur des sources synchrotron et neutrons ont été utilisées. En résumé, trois régimes de transport d'ions distinctement différents ont été rapportés (i) sous le seuil de percolation à $x < x_c \approx 30$ ppm exprimée en fraction atomique d'ions mobiles, (ii) domaine critique contrôlé par percolation à $x > x_c$ ($x_c \leq x \leq 0.01-0.03$), et (iii) domaine contrôlé par un modificateur à $x \gg x_c$, **Figure II.6**.

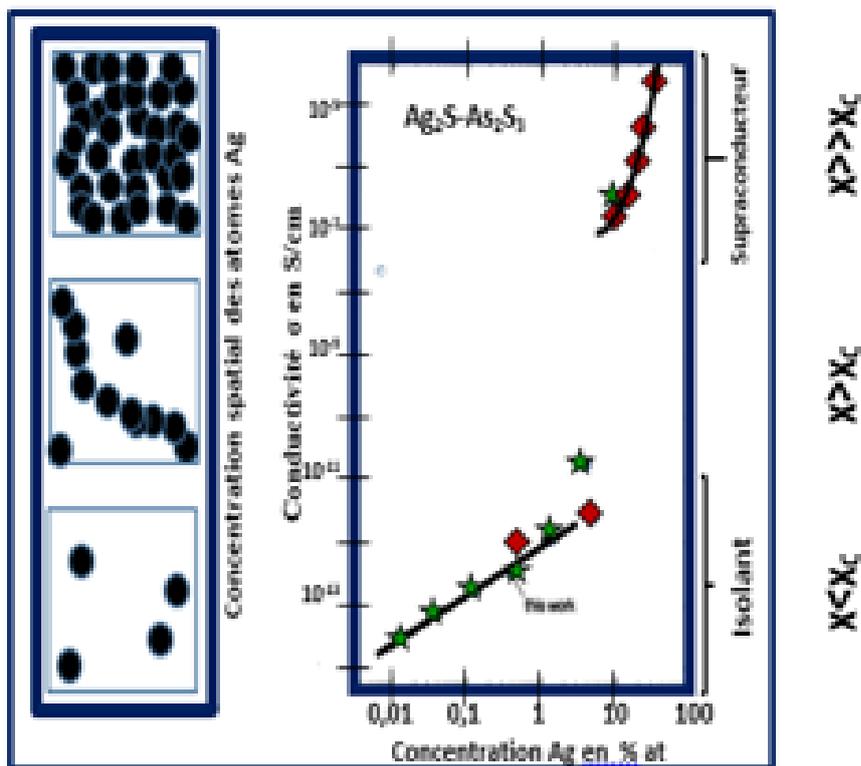


Figure II.6 : Action de la percolation sur la conductivité de système $Ag_2S-As_2S_3$ [32]

II.1.5.1 Régime de percolation critique, $x > x_c$

Physiquement parlant, le phénomène de percolation est décrit comme étant un changement brusque de propriétés d'un système sous l'effet d'une variation des conditions extérieures aussi petites qu'elles soient, ici la conductivité électrique sous l'effet d'un faible taux du dopant.

L'isotherme de conductivité dans ce domaine suit une loi de puissance dépendante de la conductivité ionique σ_i [44-51]

$$\sigma_i(x, T) = \sigma_i(1, T) \cdot x^{t(T)} \quad (II.5)$$

où $\sigma_i(I, T)$ est la conductivité ionique d'une phase hypothétique contrôlée par la percolation à $x = 1$, x est le contenu en ions mobiles, et $t(T)$ est un exposant de la loi de puissance dépendant de la température qui peut s'écrire:

$$t(T) = t_0 + T_0 / T \quad (\text{II.6})$$

où t_0 est un exposant critique à $T = \infty$ et T_0 est la température critique ; T_0 reflète l'inter connectivité des clusters de percolation intégrés dans la matrice hôte. En plus de la dépendance de la conductivité ionique sur T_0 , L'énergie d'activation, E_x , dépend également de ce paramètre suivant la **Formule (II.7)**:

$$E_x = E_0 - kT_0 \ln(x / x_c) \quad (\text{II.7})$$

Où : E_0 est l'énergie d'activation au seuil de percolation nécessaire pour induire la mobilité des ions dans le verre, k est la constante de Boltzmann en eV, et $\ln(x/x_c)$ est le terme lié au nombre de voies de conduction gelées en dessous de la température de transition vitreuse, T_g .

En résumé, la dépendance de la loi de puissance de l'isotherme de conductivité est provoquée par un mécanisme contrôlé par percolation et se produit dans la région critique juste au-dessus du seuil de concentration de percolation x_c . La nature du cation mobile (par exemple Ag^+ , Cu^+ , etc.), la forme chimique du dopant (par exemple chalcogénure ou halogénure de métal) ainsi que la forme chimique de la matrice hôte (sulfure ou séléniure) ne sont pas pertinentes. Par conséquent, les paramètres de transport d'ions dépendent simultanément à la fois de la concentration x et de la connectivité du réseau hôte via la température fictive critique T_0 ; T_0 décroît avec le nombre moyen de coordination $\langle n_0 \rangle$ de la matrice hôte [46].

II.1.5.2 Régime contrôlé par le modificateur, $x \gg x_c$

L'isotherme de conductivité, dans ce régime de concentration, obéit à une loi exponentielle qui suppose un comportement linéaire sur une échelle semi-logarithmique, **Formule (II.8)** :

$$\sigma_i(x) = \sigma_i(0).e^{ax} \quad (\text{II.8})$$

Les propriétés de transport ionique des verres de chalcogénures ne sont plus causées par la percolation, c'est-à-dire qu'elles ne dépendent plus de l'organisation structurale du réseau hôte. Des études antérieures [44–51] ont montré que les paramètres de transport, pour les verres riches en cations mobiles, dépendent essentiellement de la teneur en modificateur, de la nature (Ag^+ , Cu^+ , etc.), et de la forme chimique. Dans ce domaine contrôlé par un modificateur bien au-dessus du seuil de percolation $x \gg x_c$, les clusters de percolation deviennent prédominants, couvrent tout le volume de verre, et

forment des voies de conduction préférentielles. Par conséquent, le transport des ions dépend principalement de la connectivité du réseau lié aux cations (cation-related network).

II.2 Principe des mesures électriques

La conductivité électrique est un paramètre physique qui caractérise la circulation du courant électrique dans une solution liquide ou à l'intérieur d'un solide. D'une façon simple, pour des formes géométriques courantes tels un parallélépipède ou un cylindre et un champ électrique homogène, un échantillon solide d'une épaisseur ou longueur « L » en mètre, possédant une surface d'échange « S » en mètre carré et une résistance électrique « R » en Ohm, la conductivité électrique « σ » en Siémens par mètre se calcule de la façon suivante :

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{S} \quad (\text{II.9})$$

Dans le cadre de ce chapitre, la conductivité électrique totale a été mesurée via les deux techniques (i) Mesure de l'impédance et (ii) Mesure de conductivité en courant continu

II.2.1 L'impédance : Principe et Mesure

Au laboratoire, pour mesurer la résistance totale d'un solide sous forme généralement de pastilles, on a recours à l'utilisation de la spectroscopie d'impédance qui consiste à faire traverser à un solide, un courant alternatif de fréquence fixe ou variable de valeur élevée de telle façon à minimiser la polarisation du système néfaste aux mesures effectuées et pouvant perturber les mesures comme c'est le cas pour un courant continu. L'application du courant électrique alterné, à fréquence variable est préférentielle car elle permet de connaître la fréquence adéquate à appliquer ; cette dernière est directement dépendante du matériau, des électrodes et de la température. La notion d'impédance « Z » n'est autre que la valeur de la résistance « R » du matériau à un instant donné car elle est variable à cause du courant alternatif appliqué dont la tension « U » et l'intensité « I » varient avec le temps. L'impédance est une généralisation de la loi d'Ohm du courant continu en courant alternatif. On passe de $R = \frac{U}{I}$ à $Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)}$, où le courant est de forme sinusoïdale tout en intégrant les effets capacitif et inductif du circuit. Lors de l'application d'une tension alternative « U(ω) » à un échantillon, on crée un courant alternatif « I(ω) » déphasé par rapport à la tension et le déphasage angulaire est désigné par « φ ». Comme ces 2 propriétés dépendent de la pulsation « ω » proportionnelle à la fréquence « f », ils s'écrivent sous la forme exponentielle d'un nombre complexe :

Comme l'impédance étant le rapport entre la tension et l'intensité, nous avons alors :

$$U(\omega) = U_0 \exp(i\omega t) \quad (\text{II.10})$$

$$I(\omega) = I_0 \exp i(\omega t + \varphi) \quad (\text{II.11})$$

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i(\omega t + \varphi)}} \quad (\text{II.12})$$

$$Z(\omega) = \frac{U_0}{I_0} e^{-i\varphi} \quad (\text{II.13})$$

La forme exponentielle peut être réécrite sous la forme trigonométrique afin de distinguer les 2 parties, réelle (résistance) et imaginaire (réactance) **Figure II.7** :

$$Z(\omega) = |Z| \cos \varphi - i |Z| \sin \varphi \quad (\text{II.14})$$

$$Z(\omega) = |z'| - i |Z''| \quad (\text{II.15})$$

Où :

Z' : Composante réelle appelée résistance effective en Ohm

Z'' : Composante imaginaire appelée réactance en Ohm

$Z(\omega)$: Impédance en Ohm

$U(\omega)$: Tension alternative dépendante de la fréquence en Volt

$I(\omega)$: Intensité alternative dépendante de la fréquence en Ampère

ω : Pulsation (rd.s^{-1}) égale à $2\pi f$; f étant la fréquence (s^{-1}) ou Hertz

U_0 : Tension de la crête du signal alternatif ou tension d'amplitude en Volt

I_0 : Intensité de la crête du signal alternatif ou intensité d'amplitude en Ampère

φ : Angle de déphasage entre la tension et l'intensité en Radian

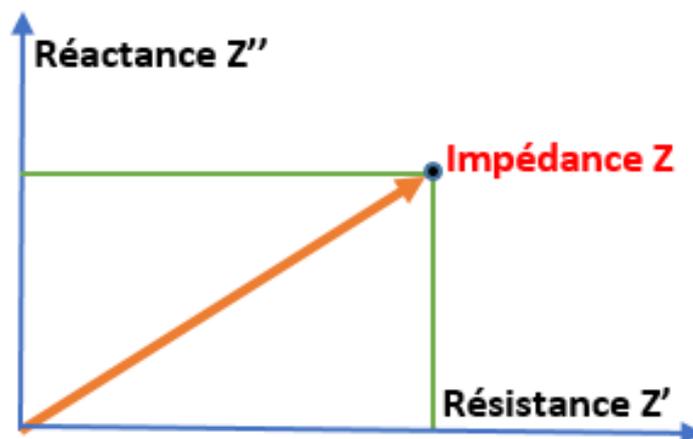


Figure II.7 : Schématisation mathématique de l'impédance Z en résistance Z' et réactance Z''

Une représentation graphique sous forme d'un spectre est proposée par **Harry Nyquist** en 2D ou 3D, apparence représentative sous forme de courbe d'un semblant demi-cercle où l'axe des abscisses

représente la résistance effective et l'axe des ordonnées donne la réactance alors que le 3^{ème} axe pour la 3D peut être utilisé pour faire varier un paramètre agissant sur l'impédance, **Figure II.8**. L'intersection d'une des courbes avec l'axe des abscisses donne la valeur de la résistance effective Z' . La hauteur de la courbe donne quant à elle la valeur de la réactance Z'' . A remarquer aussi la présence d'un bras de polarisation en fin de courbe qui montre qu'il y a une autre diffusion du porteur de charge à travers le matériau. Ce bras est appelé bras de polarisation et il apparaît à chaque fois qu'il y a une difficulté de passage d'un porteur au niveau de l'interface "or-verre" ou "carbone-verre". Souvent, sa présence indique la partie ionique de la conductivité [23,51].

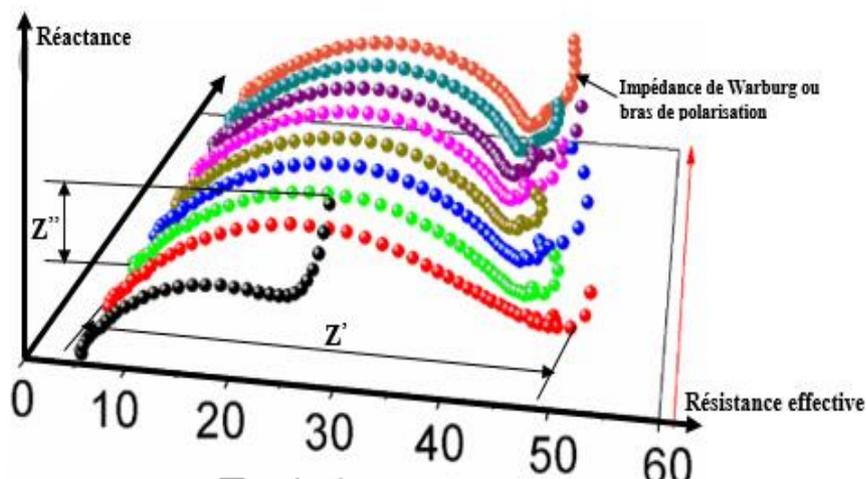


Figure II.8 : Série de courbes d'impédances formant le diagramme d'Harry Nyquist

L'impédance-mètre de type **Hewlett-Packard 4194A** et dont la gamme de fréquences s'étend de 100 Hz à 15 MHz a été employé dans les mesures d'impédance, **Figure II.9**. L'échantillon, à mesurer, a été positionné d'une façon horizontale dans la cellule de conductivité **Figure II.10** entre une tige conductrice de courant et une plaque en argent « Ag » qui est elle-même reliée à une tige de même type que la première.

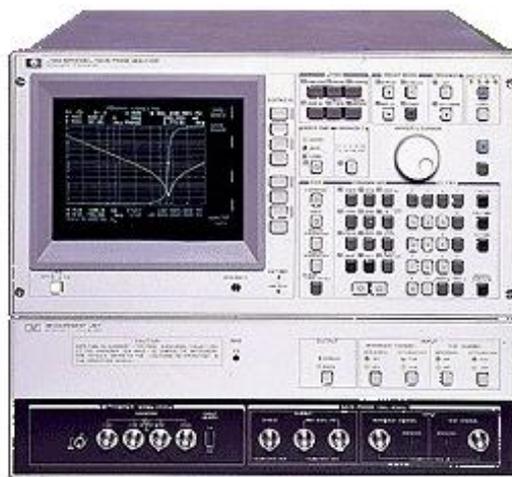


Figure II.9 : Type d'impédance-mètre utilisé au laboratoire LPCA

On prend cependant la précaution d'installer les échantillons à l'intérieur de la cellule en évitant l'application d'une force, et cela afin d'éviter toute pression pouvant engendrer des déformations de forme. De l'or est déposé sur chaque face de l'échantillon pour établir les électrodes dans la cellule électrochimique, Au /verre/ Au. La mesure de la température est assurée par un thermocouple placé à proximité de l'échantillon.

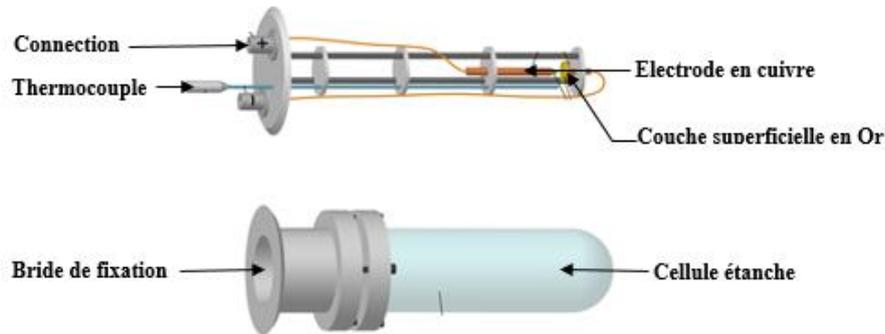


Figure II.10 : Eléments composants la cellule de conductivité

II.2.2 Mesure de conductivité en courant continu

Les mesures de la conductivité ont été effectuées grâce à un appareil adéquat appelé résistivimètre de marque **Hewlett - Packard 4339B** fonctionnant avec un courant électrique continu d'un voltage de 100 Volts, **Figure II.11**.



Figure II.11 : Type de résistivimètre Hewlett Packard 4339B à haute résistance

En appliquant la loi d'Ohm, nous pouvons calculer les valeurs de la conductivité « σ ». De la formule déjà mentionnée par **II.9** et sachant que $U = R \times I$, nous aboutissons à :

$$\sigma = \frac{l}{R.S} = \frac{I.l}{U.S} \quad (\text{II.16})$$

Où :

I : Intensité du courant qui traverse le corps en Ampères

U : Tension du courant entre les bornes du corps en Volts

l : Longueur de l'échantillon en mètres

S : Section de face traversée par le courant du corps en mètres carrés.

II.2.3 Mise en forme des échantillons

Après ouverture du tube de préparation, il existe 2 façons de mettre les échantillons destinés aux mesures de la conductivité. Les échantillons durs sont sciés aux dimensions désirées puis polis à l'aide de carbure de silicium SiC afin d'obtenir deux faces parallèles sur lesquelles est déposé une fine couche d'or ou de carbone. Typiquement, les échantillons mesurés présentent des épaisseurs variant de 0.8 à 1.2 mm.

Au contraire, les échantillons fragiles sont concassés pour les transformer en poudre qui est par la suite fortement compacté et compressés, à l'aide d'une presse à pastiller **Figure II.12**, afin de fabriquer des pastilles d'une épaisseur d'environ 1 mm.



Figure II.12 : Appareil d'obtention de pastilles de verres par compression

II.3 Résultats expérimentaux

Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés électriques des quatre systèmes (binaires et ternaire) des verres chalcogénures dopés au sodium qui étaient synthétisés auparavant soit avec l'impédance, soit en courant continu comme mentionné précédemment.

II.3.1 Le quasi-binaire $\text{Na}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$

Comme rapporté au § I.4.3 du chapitre I, certaines propriétés des verres (d et T_g) dans le système $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}$, $0.24 \leq x \leq 0.41$, ont été présentés par Palazzi [52,53]. Cependant, les propriétés électriques de ces verres à notre connaissance n'ont jamais été rapportées ni par Palazzi ni nulle part ailleurs. Afin de réaliser l'étude électrique dans ce système, quatre échantillons avec les compositions $x = 0.25, 0.30, 0.35$ et 0.4 ont été préparés selon le Protocole de mise en forme des échantillons (§

II.2.3) et ont été mesurés en utilisant la spectroscopie d'impédance. La **Figure II.13** donne les tracés typiques d'impédance Cole-Cole **(a)** à différentes températures pour le verre quasi-binaire $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.7}$ et **(c)** à 398 K pour les compositions $(x = 0.25, 0.30, 0.35 \text{ et } 0.40)$. 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 $|Z| \cos\theta$, a été normalisée par le facteur géométrique l/S , pour obtenir la conductivité électrique totale σ à l'aide de la relation **(II.16)**. Les valeurs de la conductivité totale de la composition $x = 0.3$ sont tracées sur la **Figure II.13(b)**.

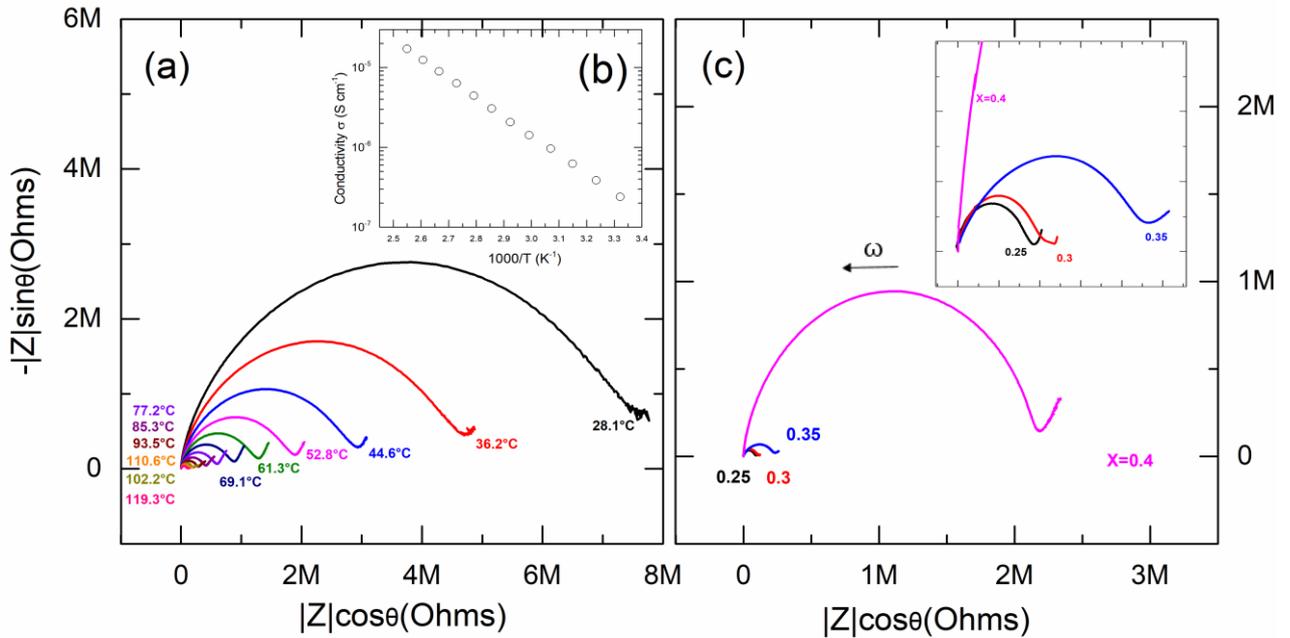


Figure II.13 : (a) Spectre d'impédance complexe $(-Z''_{cell}(\omega) \text{ vs. } Z'_{cell}(\omega))$ pour la composition $x = 0.3$ du verre $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}$ obtenu à températures différentes. (b) Tracé Arrhenius $(\log \sigma \text{ vs. } 1000/T)$ correspondant à la même composition. (c) Tracés typiques d'impédance Cole-Cole à 398 K pour les quatre compositions du système $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}$ ($x = 0.25, 0.30, 0.35 \text{ et } 0.40$). La flèche sur la figure II.13 (c) montre la fréquence de mesure ω croissante.

Des dépendances typiques de la conductivité en fonction de $\frac{1}{T}$ pour tous les échantillons des verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}$ ont été obtenues et les valeurs de conductivité ne présentent pas d'effets d'hystérèse et obéissent la loi d'Arrhenius, **Figure II.14** :

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp \frac{-E_\sigma}{kT} \quad \text{(II.17)}$$

Où :

σ_0 est le facteur pré-exponentiel en $(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K})$

E_σ est l'énergie d'activation en (eV)

k est la constante de Boltzmann

T est la température en (K).

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 $(\text{Na}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3)_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ ont été calculés à partir

d'un ajustement des moindres carrés des données obtenues à partir de l'équation (II.17). Les résultats sont présentés dans le **tableau II.2** et la **Figure II.15**.

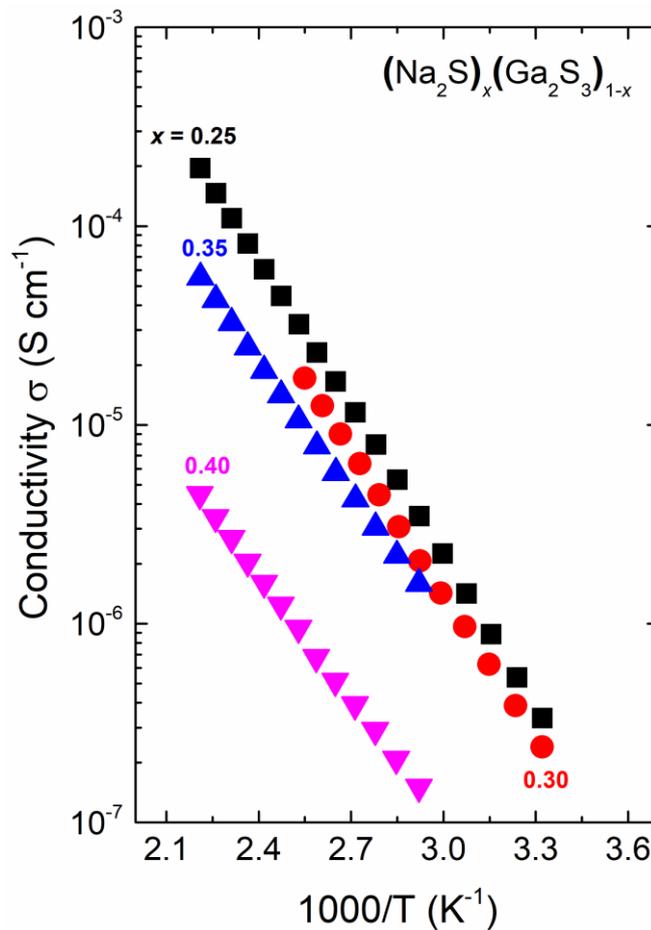


Figure II.14 : Variation de la conductivité électrique totale du système quasi-binaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}$ en fonction de $1000/T$

Tableau II.2 Paramètres de conductivité des verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$: conductivité à température ambiante σ_{298} , l'énergie d'activation E_σ , et le facteur pré-exponentiel σ_0 .

| Composition | | | σ_{298} (S cm ⁻¹) | E_σ (eV) | σ_0 (S cm ⁻¹ K) |
|--------------------------------------------------------|-------------|------------------------|--------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|
| $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}$ | | | | | |
| X | [Na] (at.%) | $r_{\text{Na-Na}}$ (Å) | | | |
| 0.25 | 11.11 | 7.35 | 2.81×10^{-7} | 0.525(1) | 6.3×10^4 |
| 0.30 | 13.63 | 6.84 | 1.95×10^{-7} | 0.507(2) | 2.1×10^4 |
| 0.35 | 16.28 | 6.43 | 1.64×10^{-7} | 0.467(3) | 3.8×10^3 |
| 0.40 | 19.05 | 6.10 | 1.76×10^{-8} | 0.446(3) | 1.8×10^3 |

L'évolution de la conductivité dans le système $\text{Na}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ a montré une évolution très surprenante. L'addition de Na_2S sur la matrice cristalline $c\text{-Ga}_2\text{S}_3$ conduit à la diminution de la conductivité totale, **Figure II.15**. Ce résultat est assez inattendu car Na_2S est censé améliorer la conductivité du système. En fait, la conductivité à la température ambiante diminue de 2.81×10^{-7} ($x = 0.25$) à 1.76×10^{-8} ($x = 0.40$). Ceci s'accompagne d'une diminution (i) de l'énergie d'activation E_σ qui

varie quant à elle de 0.525 à 0.446 eV et (ii) du facteur pré-exponentiel σ_0 de $6.3 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1} \text{ K}$ à $1.8 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1} \text{ K}$ lorsque x augmente. Une telle diminution des valeurs de conductivité avec l'addition d'ions sodium suggère une conductivité électronique initiale élevée de la matrice Ga_2S_3 . Les mesures de diffusion du traceur à effectuer sur la composition $x = 0.25$ devraient résoudre cette énigme (mesure en cours).

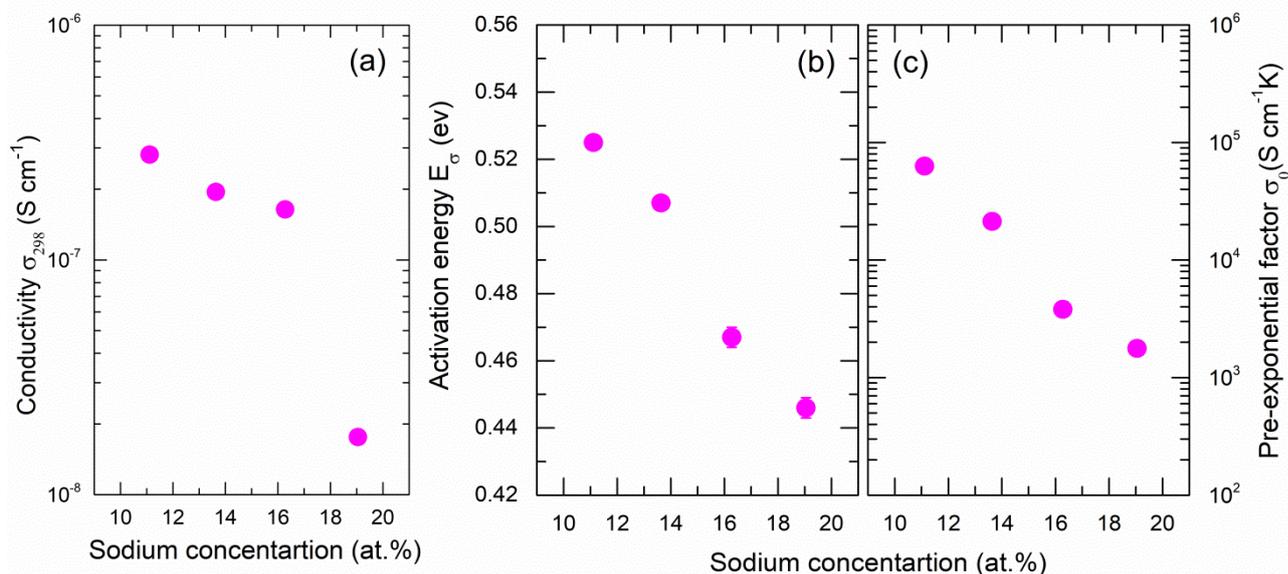


Figure II.15 : (a) Conductivité à température ambiante σ_{298} , (b) l'énergie d'activation E_σ et (c) le facteur pré-exponentiel σ_0 en fonction du pourcentage atomique de Na pour le quasi-binaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}$.

II.3.2 Le quasi-binaire Na_2S – GeS_2

Après avoir déterminé le domaine vitreux, les caractéristiques physiques et thermiques des verres dans ce domaine (chapitre I), nous avons étudié la conductivité électrique dans ce système. Comme mentionné précédemment, des travaux antérieurs ont été réalisés sur la conductivité du système binaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ par **Barrau et al. [54]** dans la gamme de composition $x = 0.33, 0.42, 0.50$ et 0.60 . Cependant, dans notre étude, nous avons mesuré les propriétés électriques d'échantillons de ce système vitreux synthétisé sur toute la gamme de composition ($0.0 \leq x \leq 0.6$) et comparer nos résultats avec ceux reçus par la référence [54]. La **Figure II.16(a)** donne les tracés typiques d'impédance Cole-Cole à différentes températures pour le verre quasi-binaire $(\text{Na}_2\text{S})_{0.1}(\text{GeS}_2)_{0.9}$.

Le spectre d'impédance complexe correspondant au verre pauvre en Na_2S ($x = 0.1$), affiche un demi-cercle déformé aux basses et hautes températures. Ceci s'accompagne de l'apparition d'un bras droit aux basses fréquences lorsque la température augmente. La présence de ce bras dans la région des basses fréquences est caractéristique d'une polarisation à l'interface verre/électrode (électrodes d'or ou graphite). Il est lié aux phénomènes de transport dépendant de la diffusion dans les matériaux et aussi, typique des échantillons qui sont principalement conducteurs ioniques. Avec l'augmentation de x , la résistance de l'échantillon diminue de manière significative (la diminution en demi-cercle). La **Figure II.16(c)** présente les diagrammes Cole-Cole à 383 K pour des verres du système $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ ($x =$

0.10, 0.20, 0.30 et 0.60). Comme on peut facilement le déduire des figures Cole-Cole, les propriétés électriques des échantillons du système vitreux $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$, synthétisés dans la gamme de composition $0.0 \leq x \leq 0.6$, ont été mesurées en utilisant un impédance-mètre.

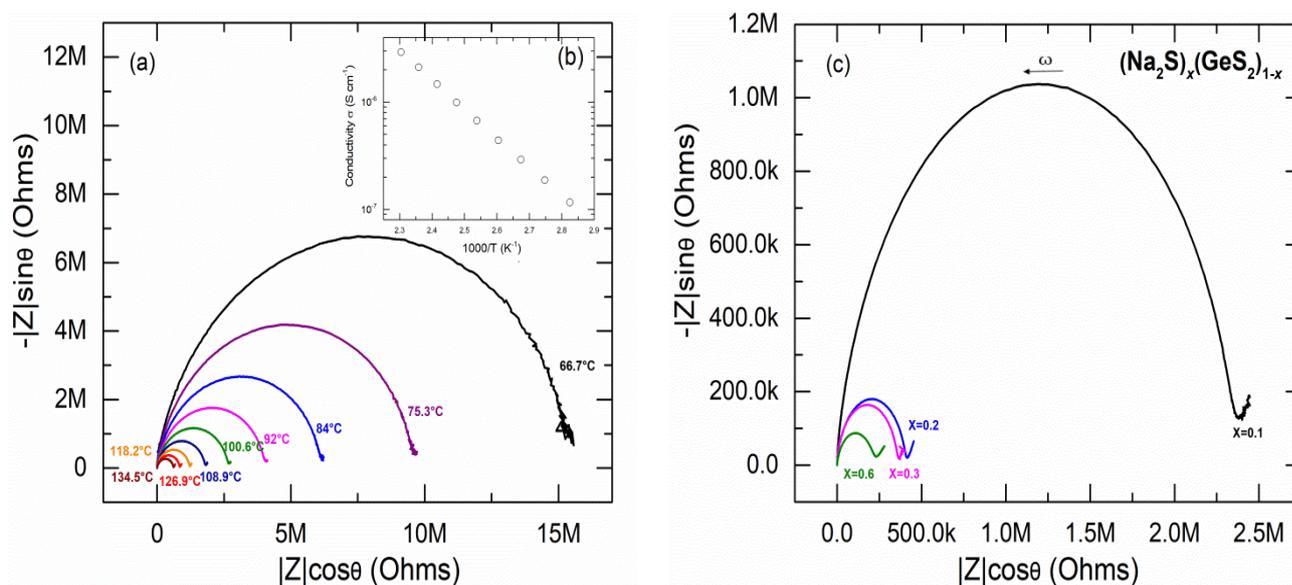


Figure II.16 : (a) Spectre d'impédance complexe ($-Z''_{\text{cell}}(\omega)$ vs. $Z'_{\text{cell}}(\omega)$) pour la composition $x = 0.1$ du verre $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ obtenu à températures différentes. (b) Tracé Arrhenius ($\log \sigma$ vs. $1000/T$) correspondant à la même composition. (c) Tracés typiques d'impédance Cole-Cole à 383 K pour les quatre compositions du système $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ ($x = 0.10, 0.20, 0.30$ et 0.60).

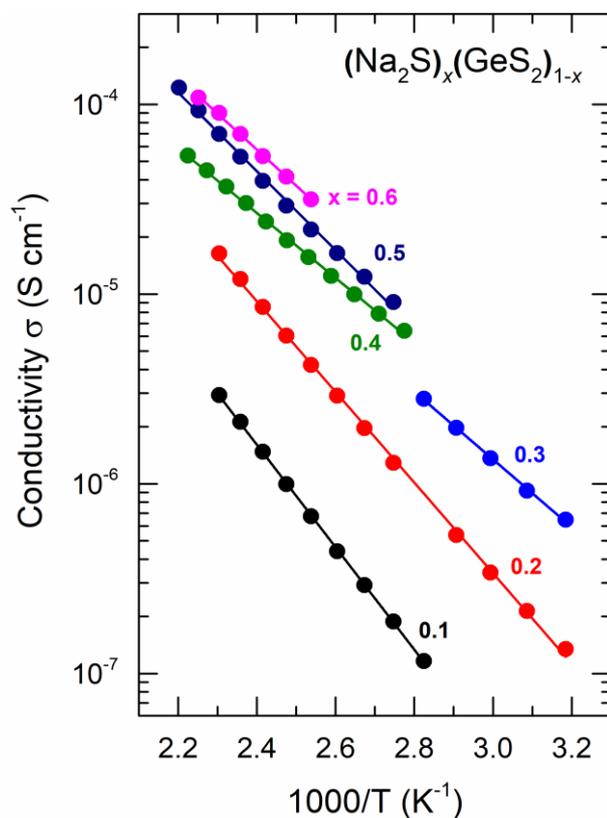


Figure II.17 : Conductivité électrique totale σ du système binaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ en fonction de $1000/T$. Les lignes solides représentent un ajustement des moindres carrés des données obtenues à partir de l'équation (II.17)

La conductivité, obtenue selon les méthodes décrites précédemment, montre des dépendances typiques en fonction des températures pour tous les échantillons **Figure II.17**. On aperçoit aussi que l'augmentation des fractions du dopant Na₂S accroît la conductivité électrique totale et que les valeurs de conductivité ne montrent pas d'effets d'hystérésis et obéissent à la loi d'Arrhenius. 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 (Na₂S)_x(GeS₂)_{1-x} ont été calculés à partir de l'équation (II.11) selon l'ajustement décrite précédemment. Les résultats sont présentés dans le **Tableau II.3** et les **Figures II.18-19**.

Tableau II.3 Paramètres de conductivité des verres Na₂S-GeS₂: conductivité à température ambiante σ_{298} , l'énergie d'activation E_σ , et le facteur pré-exponentiel σ_0 .

| Composition | | | σ_{298} (S cm ⁻¹) | E_σ (eV) | σ_0 (S cm ⁻¹ K) |
|---------------------------------------------------------------------|-------------|------------------------|--------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|
| (Na ₂ S) _x (GeS ₂) _{1-x} | | | | | |
| X | [Na] (at.%) | $r_{\text{Na-Na}}$ (Å) | | | |
| 0.00 | 00.00 | 00.00 | 6.61×10^{-15} | 0.91(8) | 6.9×10^3 |
| 0.10 | 06.66 | 9.18 | 7.54×10^{-9} | 0.599(2) | 3.3×10^4 |
| 0.20 | 13.33 | 7.22 | 5.88×10^{-8} | 0.552(1) | 3.7×10^4 |
| 0.30 | 20.00 | 6.25 | 3.10×10^{-7} | 0.534(7) | 2.8×10^4 |
| 0.40 | 26.66 | 5.62 | 6.54×10^{-7} | 0.515(7) | 2.2×10^4 |
| 0.50 | 33.33 | 5.18 | 8.58×10^{-7} | 0.460(8) | 1.4×10^4 |
| 0.60 | 40.00 | 4.83 | 1.45×10^{-6} | 0.414(6) | 7.7×10^3 |

Les incertitudes dans le(s) dernier(s) chiffre(s) du paramètre sont indiquées entre parenthèses. Uncertainties

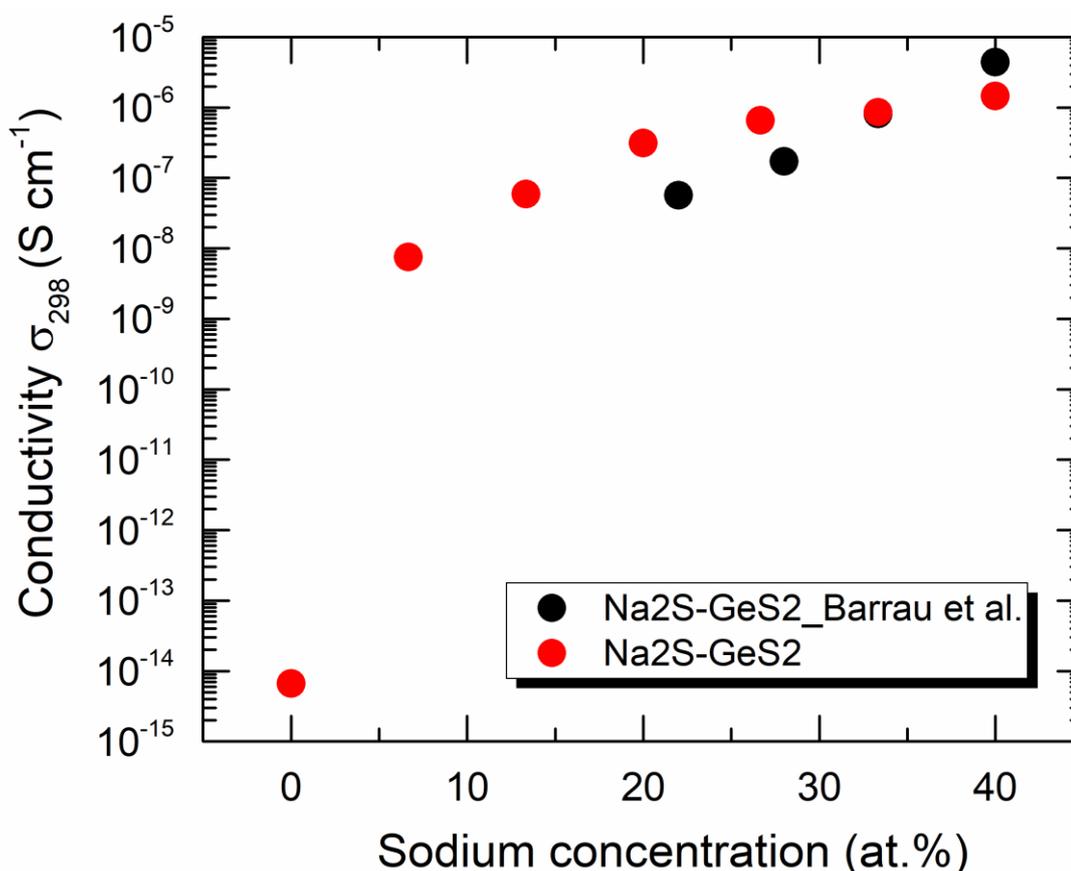


Figure II.18 : La comparaison de la conductivité à température ambiante σ_{298} en fonction du pourcentage atomique de sodium pour le système (Na₂S)_x(GeS₂)_{1-x}

La conductivité électrique à température ambiante **Figure II.18** augmente avec l'augmentation en x (jusqu'à ~ 9 ordres de grandeur à température ambiante). En fait, la conductivité passe des valeurs typiques d'isolants électriques ($\sim 6,6 \times 10^{-16} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $x = 0.0$) vers des valeurs typiques de conducteurs ioniques ($\sim 1,45 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $x = 0.6$). L'énergie d'activation **Figure II.19(a)** subit une diminution drastique de 0,91 ($x = 0.0$) à 0.41 eV ($x = 0.6$), ce qui nous donne une chute considérable de 55.05% de sa plus grande valeur. Le facteur pré-exponentiel **Figure II.19(b)** ne change pas de manière significative dans ce système binaire ($\sigma_0 = 10^3\text{-}10^5 \text{ S.cm}^{-1}.\text{K}$) et les valeurs obtenues se situent dans la plage des valeurs préconisées fréquemment pour les verres des chalcogénures.

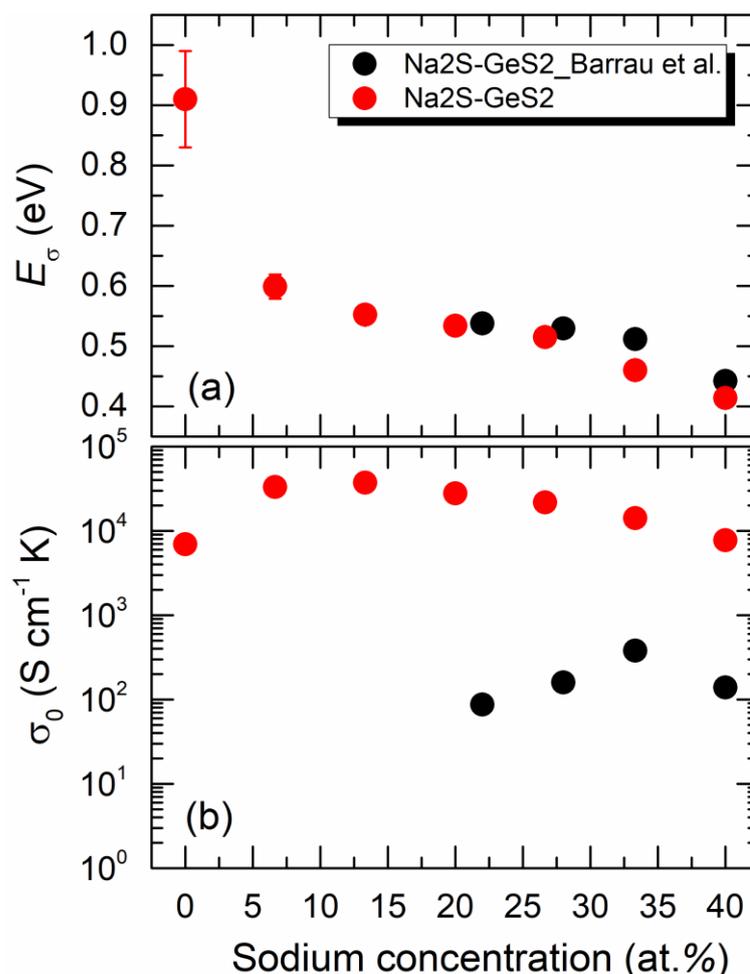


Figure II.19 : (a) l'énergie d'activation E_σ et (b) le facteur pré-exponentiel σ_0 en fonction du pourcentage atomique de Na pour le quasi-binaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$

De même manière, une tendance similaire peut être observée pour les mesures de conductivité présentées par **Barrau et al.** [54]. La **Figure II.18(a)** est caractérisée par une augmentation de conductivité électrique de $5.6 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ ($x = 0.33$) à $4.4 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ ($x = 0.6$). Ce comportement de la conductivité est accompagné par une diminution de l'énergie de l'activation de 0.53 eV ($x = 0.33$) à 0.44 ($x = 0.6$). La différence flagrante entre nos résultats de σ_0 et ceux de **Barrau et al.** est expliquée par le fait qu'une autre équation a été utilisée pour faire le calcul de ce paramètre dans le deuxième cas.

$$\sigma = \sigma_0 \exp \frac{-E_a}{kT} \quad (\text{II.18})$$

Comme dans le chapitre 1 où les caractéristiques physiques et thermiques des verres du $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ ont été comparées à celles de $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$, la **Figure II.20** présente une comparaison des propriétés électriques des deux systèmes. Les données électriques du système $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ ont été tirées de références [55–58].

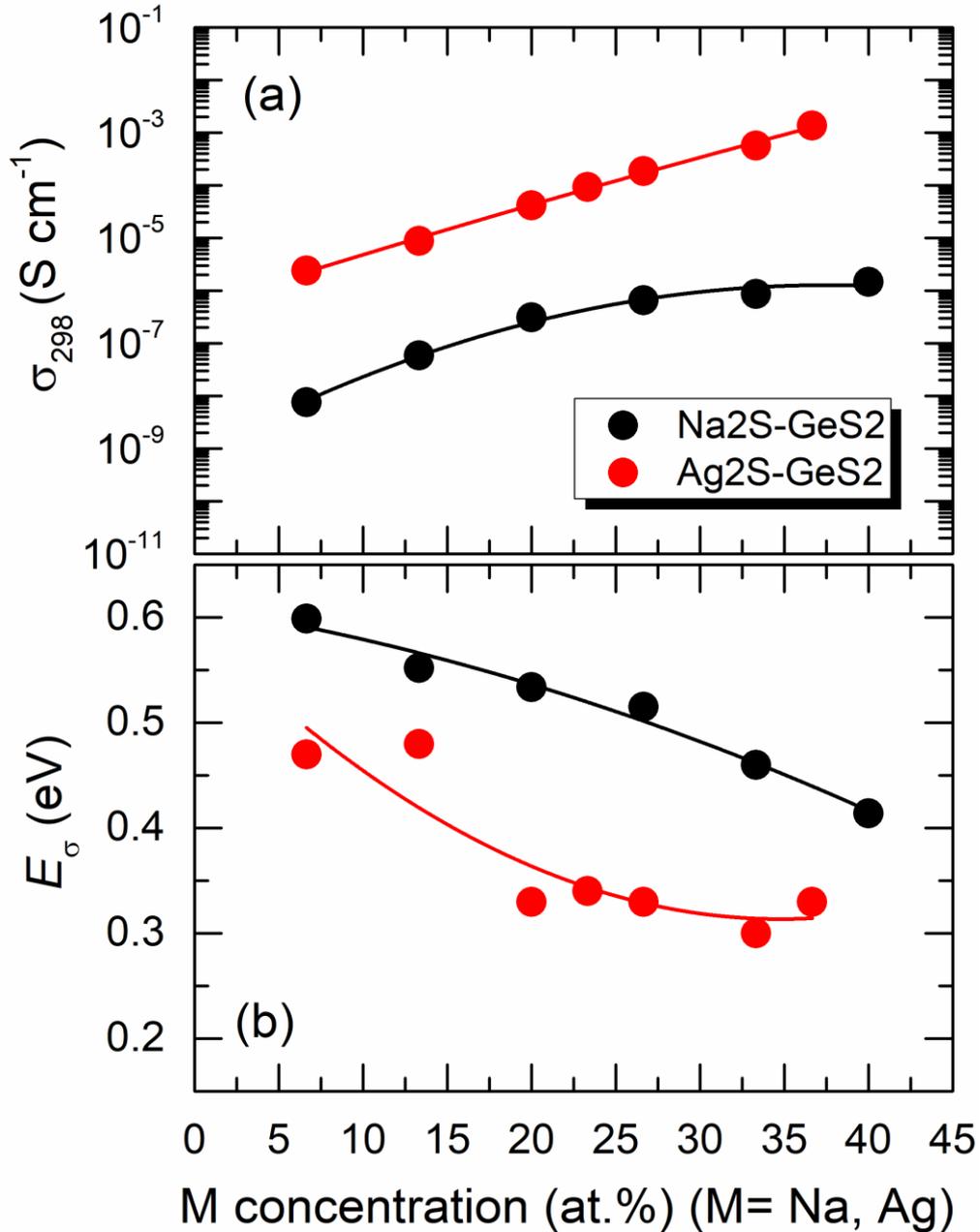


Figure II.20 : (a) Conductivité à température ambiante σ_{298} et (b) l'énergie d'activation E_σ en fonction du pourcentage atomique de M ($M = \text{Na}$ ou Ag) pour le quasi-binaire $(M_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$

Dans les deux systèmes, la conductivité ionique augmente avec l'augmentation de la concentration en cations M et que les verres les plus riches en M (sodium et argent) ont la plus haute conductivité dans chaque système. Cependant, le système dopé avec Ag montre une conductivité élevée à température ambiante par rapport à celui dopé avec Na **Figure II.20(a)**. Une différence de 3

à 4 ordres de grandeur peut être observée clairement et selon le pourcentage atomique de l'ajout. Cet écart entre les deux systèmes ne peut pas être expliqué par la taille des cations M^+ . Les différents motifs structuraux présents dans les deux systèmes jouent probablement un rôle important dans son origine et l'écart significatif entre les valeurs de T_g dans les deux systèmes, déjà présentés dans le chapitre 1, pourrait servir d'indication des différents niveaux de fragmentation de la matrice Ge-S. Comme dans les données de conductivité, la **Figure II.20(b)** montre une diminution globale de l'énergie d'activation pour les deux systèmes. Or, les valeurs de E_σ pour les verres dopés avec **Na** sont plus élevées par rapport à ceux dopés avec **Ag**.

II.3.3 Le pseudo-ternaire $Na_2S-GeS_2-As_2S_3$

Dans les paragraphes précédents, nous avons étudié les caractéristiques électriques dans les deux systèmes vitreux $(Na_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$ et $(Na_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$, séparément. Cette fois-ci, le verre matrice est composé à la fois de GeS_2 et d' As_2S_3 dans un rapport équimolaire, c.à.d. avec la composition $(GeS_2)_{0.5}(As_2S_3)_{0.5}$, l'effet de l'ajout du dopant Na_2S sur ce mélange est apporté. Les mesures électriques, sur les échantillons du système $(Na_2S)_x(GeS_2)_{0.5-x/2}(As_2S_3)_{0.5-x/2}$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$), ont été faites en utilisant une spectroscopie d'impédance ou un résistivimètre selon la résistivité de l'échantillon. Dans le cas de l'impédance, la **Figure II.21** montre des diagrammes Cole-Cole pour la composition amorphe $(Na_2S)_{0.4}(GeS_2)_{0.3}(As_2S_3)_{0.3}$ obtenu à températures différentes.

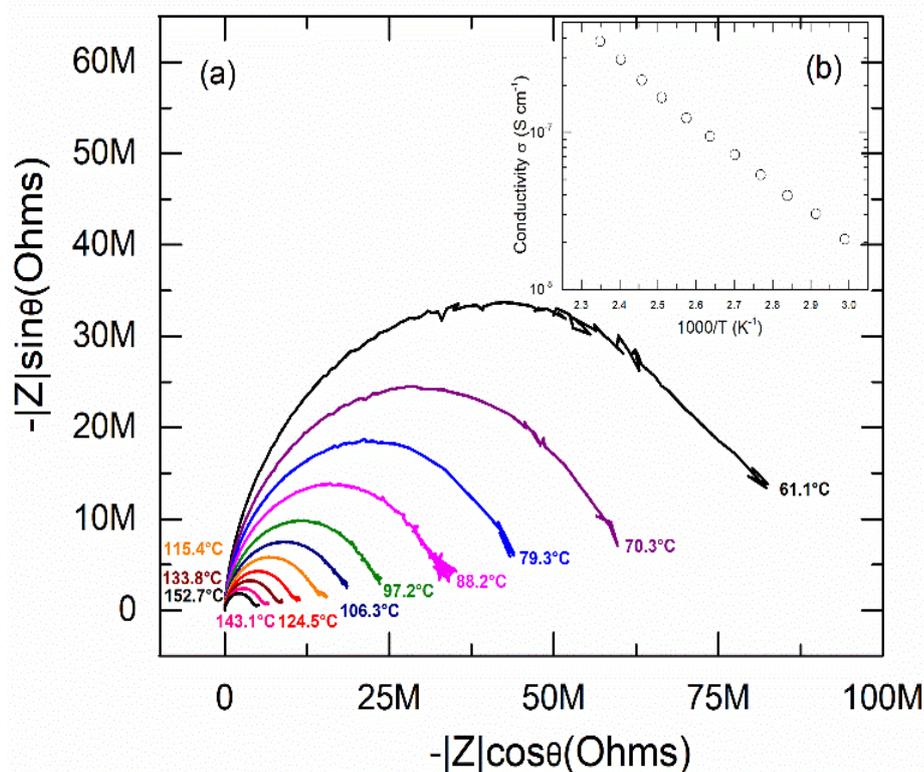


Figure II.21 : (a) Spectre d'impédance complexe ($-Z''_{cell}(\omega)$ vs. $Z'_{cell}(\omega)$) pour la composition amorphe $(Na_2S)_{0.4}(GeS_2)_{0.3}(As_2S_3)_{0.3}$ obtenu à températures différentes. (b) Tracé Arrhenius ($\log \sigma$ vs. $1000/T$) correspondant à la même composition.

La **Figure II.22(a)** montre que le comportement de la conductivité électrique totale du système pseudo-tertiaire en question en fonction $1000/T$ est identique aux autres verres de chalcogénures étudiés auparavant, autrement dit la conductivité, obtenue selon la méthode décrite précédemment, montre des dépendances typiques en fonction des températures pour tous les échantillons. Les valeurs de conductivité ne montrent pas d'effets d'hystérésis et obéissent à la loi d'Arrhenius.

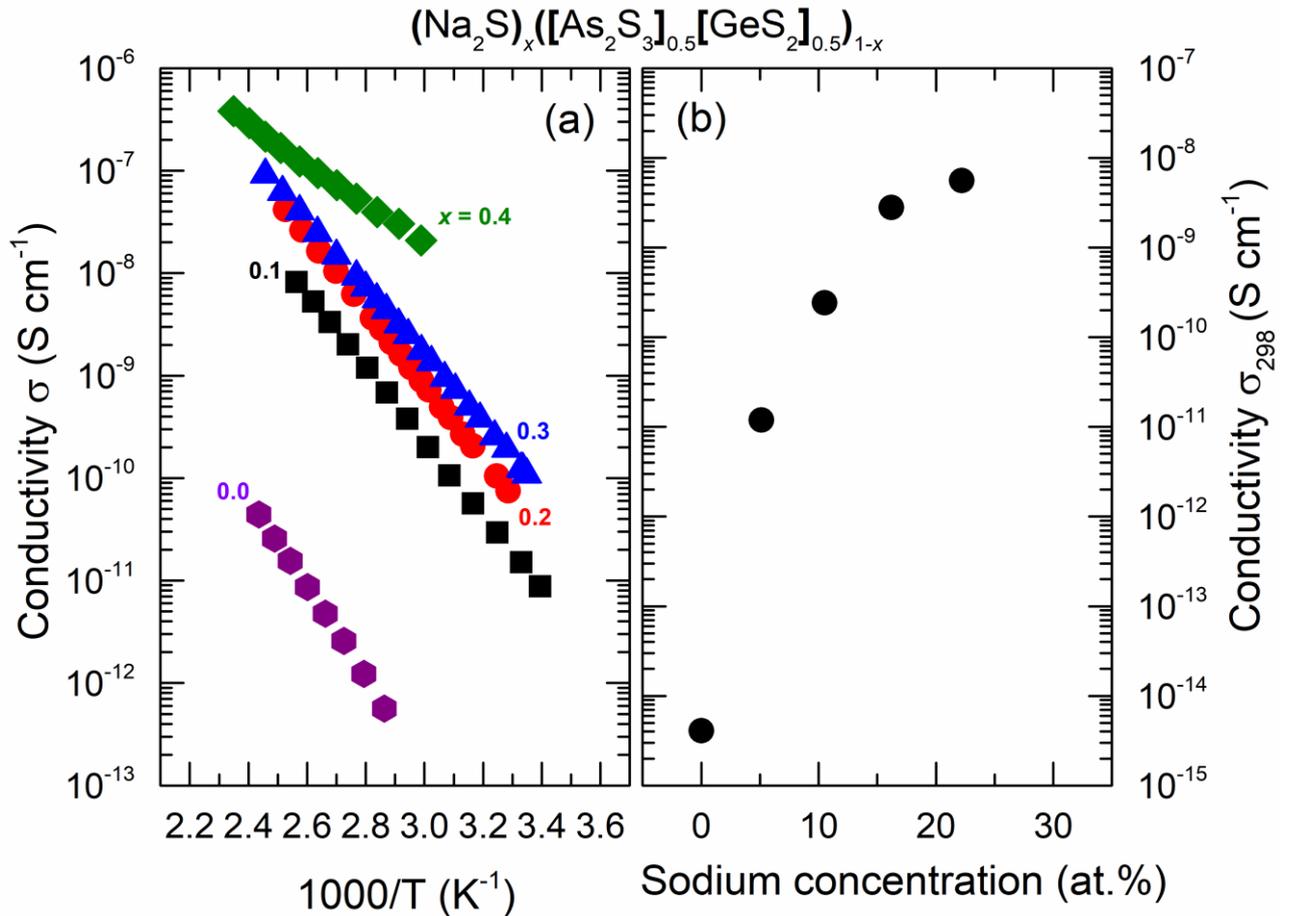


Figure II.22 : (a) Conductivité électrique totale σ du système pseudo-ternaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{0.5-x/2}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5-x/2}$ en fonction de $1000/T$. (b) Evolution de la conductivité à température ambiante σ_{298} en fonction du pourcentage atomique de Na

Tableau II.4 Paramètres de conductivité des verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}_2\text{S}_3$: conductivité à température ambiante σ_{298} , l'énergie d'activation E_σ , et le facteur pré-exponentiel σ_0 .

| Composition | | | σ_{298} (S cm ⁻¹) | E_σ (eV) | σ_0 (S cm ⁻¹ K) |
|------------------------------------------------------------------------------------|-------------|------------------------|--------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|
| $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{0.5-x/2}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5-x/2}$ | | | | | |
| X | [Na] (at.%) | $r_{\text{Na-Na}}$ (Å) | | | |
| 0.00 | 00.00 | 00.00 | 4.07×10^{-15} | 0.903(9) | 2.22×10^3 |
| 0.10 | 05.19 | 9.83 | 1.19×10^{-10} | 0.745(3) | 1.38×10^4 |
| 0.20 | 10.53 | 7.71 | 2.81×10^{-10} | 0.620(7) | 1.34×10^4 |
| 0.30 | 16.22 | 6.67 | 2.80×10^{-9} | 0.472(6) | 7.90×10^3 |
| 0.40 | 22.22 | 6.01 | 5.57×10^{-9} | 0.418(6) | 3.34×10^3 |
| 0.50 | 28.57 | 5.52 | | | |

Les incertitudes dans le(s) dernier(s) chiffre(s) du paramètre sont indiquées entre parenthèses.

Les résultats obtenus sur le $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{0.5-x/2}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5-x/2}$ sont présentés dans le **tableau II.4** et montrent que la conductivité change lorsque $(\text{GeS}_2)_{0.5}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5}$ est substitué par un composé conducteur Na_2S **Figure II.22(b)**. En effet, l'addition de Na_2S sur la matrice vitreuse, isolant GeS_2 – As_2S_3 , provoque une augmentation de la conductivité du matériau conformément à ce que l'on peut s'attendre. Les valeurs de la conductivité à température ambiante passent de $4.05 \times 10^{-15} \text{ S cm}^{-1}$ pour la matrice vitreuse seule ($x = 0.0$) à $5.57 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ pour le verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.4}(\text{GeS}_2)_{0.25}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.25}$ ($x = 0.4$) qui a la plus haute conductivité mesurée dans ce système. Cette augmentation de plusieurs ordres de grandeur peut être facilement attribuée à l'augmentation de la fraction atomique des ions sodium Na^+ . L'énergie d'activation E_σ ainsi que le facteur pré exponentiel σ_0 dont les significations physiques ont été données dans les cas précédents, varient eux aussi en fonction de la concentration atomique du sodium, **Figure II.23**. E_σ diminue avec l'ajout de Na_2S de 0.903 ($x = 0.0$) à 0.418 ($x = 0.4$), soit un abaissement évalué à 46.29 % de la valeur maximale **Figure II.23(a)**. Cependant, la fréquence de collisions pendant les échanges thermiques exprimée par le facteur σ_0 , varie de sa valeur maximale $1.38 \cdot 10^4 \text{ S.cm}^{-1} \cdot \text{K}$ à sa valeur minimale de $2.22 \cdot 10^3 \text{ S.cm}^{-1} \cdot \text{K}$ **Figure II.23(b)**, valeurs restant dans la plage des valeurs connues pour les verres de chalcogénures.

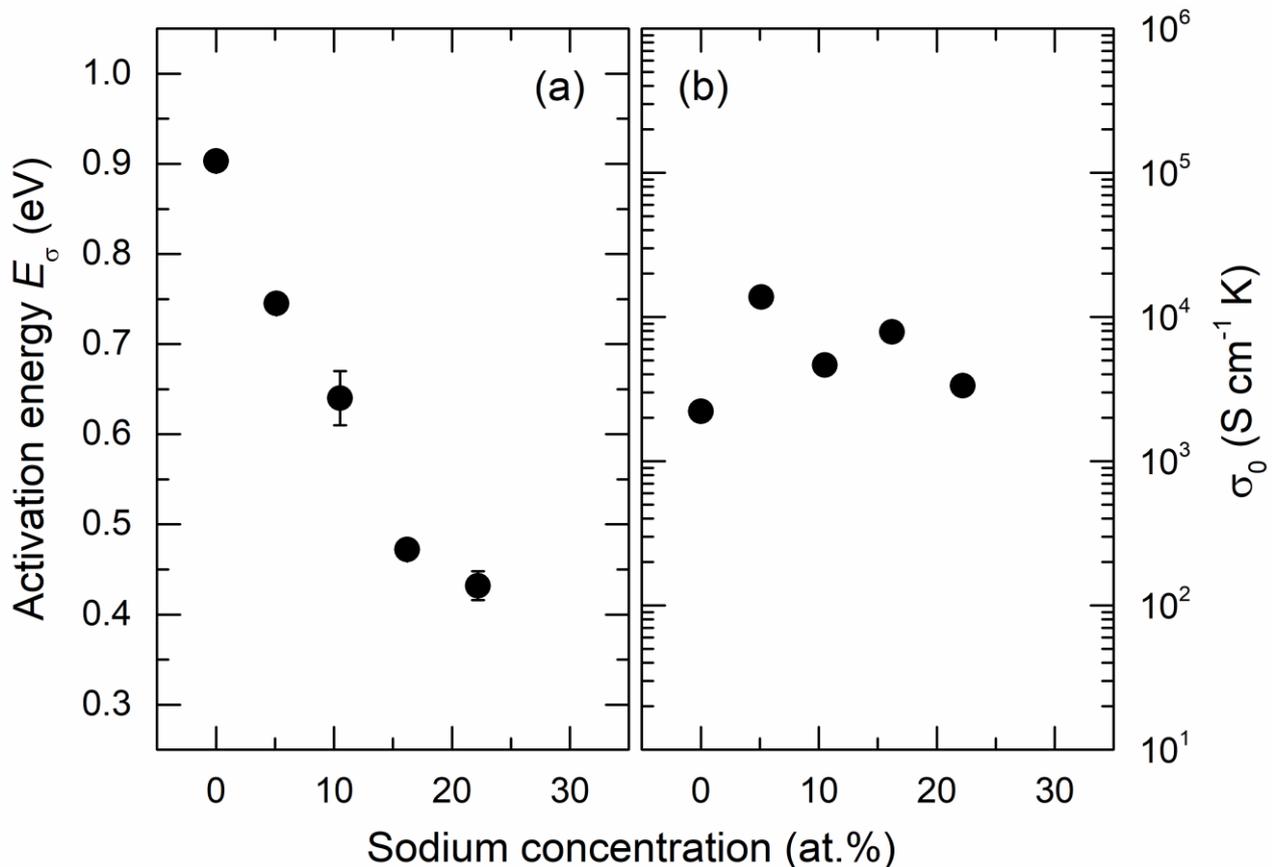


Figure II.23 : Illustration graphique de (a) l'énergie d'activation et (b) facteur pré-exponentiel du système pseudo-ternaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{0.5-x/2}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5-x/2}$ en fonction du pourcentage atomique de Na

II.3.4 Le quasi-binaire $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$

La conductivité électrique, déterminée à partir de mesures en courant continu, des différentes compositions synthétisées dans le système $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$, avec $0.0 \leq x \leq 0.35$ (ou 0.0% at. en Na $\leq x \leq 16.28\%$ at. en Na) a été étudiée. Les dépendances typiques en fonction des températures pour la conductivité σ des échantillons du verre $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ sont présentées sur la **Figure II.24**. La conductivité, comme pour les autres verres, présentée auparavant, obéit à la loi d'Arrhenius qui est belle et bien respectée (relation (II.17)). On remarque que plus la fraction de Na_2S n'est pas élevée dans le système, plus la conductivité n'est pas élevée. Les résultats sont listés dans le **tableau II.4** et montrés aux **Figures II.25** et **II.26**.

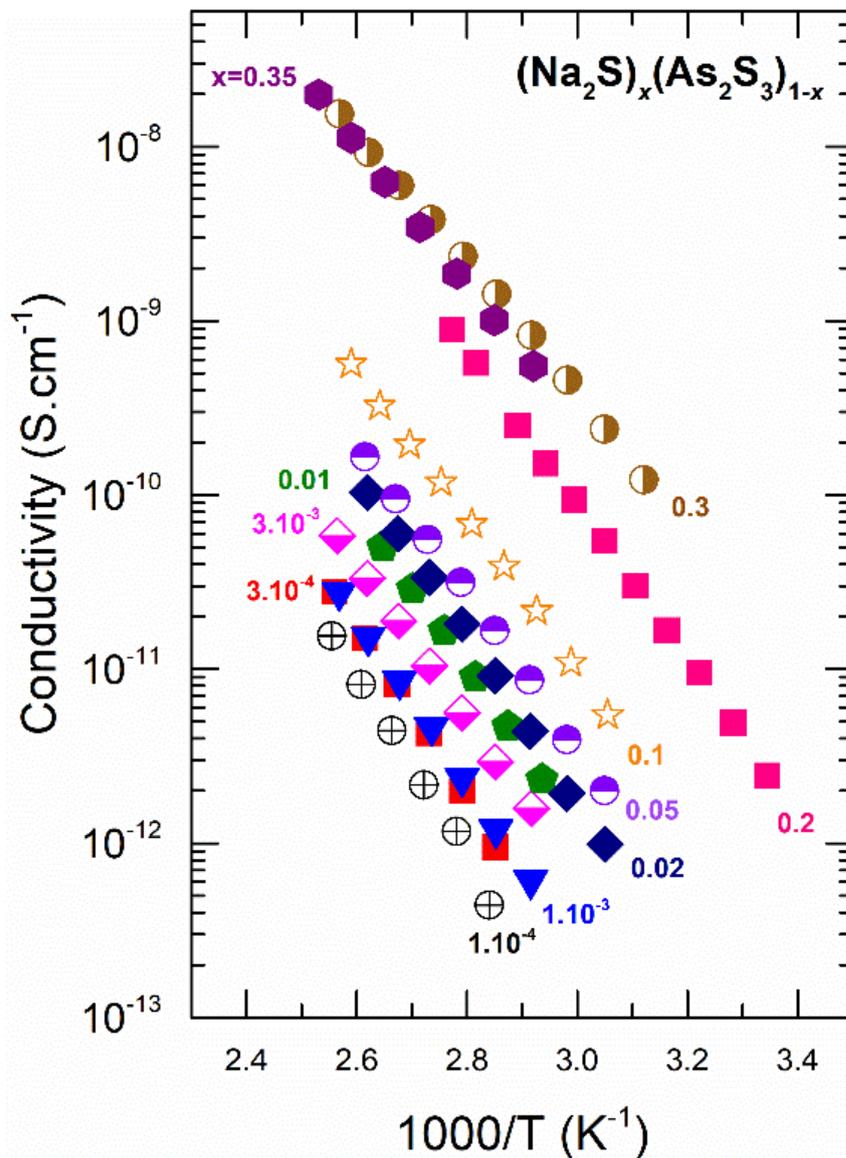


Figure II.24 : Conductivité électrique totale σ du système quasi-binaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ en fonction de $1000/T$.

Tableau II.5 Paramètres de conductivité des verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$: conductivité à température ambiante σ_{298} , l'énergie d'activation E_σ , et le facteur pré-exponentiel σ_0 .

| Composition | | | σ_{298} (S cm ⁻¹) | E_σ (eV) | σ_0 (S cm ⁻¹ K) |
|--------------------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|
| $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ | | | | | |
| X | [Na] (at.%) | $r_{\text{Na}-\text{Na}}$ (Å) | | | |
| 0.00 | 0.00 | – | 2.20×10^{-16} | 1.051 (14) | 3.50×10^4 |
| 10^{-4} | 4.0×10^{-3} | 107.3 | 1.21×10^{-15} | 1.052 (44) | 2.00×10^5 |
| 3.10^{-4} | 1.2×10^{-2} | 74.4 | 2.88×10^{-15} | 1.028 (20) | 2.04×10^5 |
| 10^{-3} | 4.0×10^{-2} | 49.8 | 4.72×10^{-15} | 0.981 (20) | 5.24×10^4 |
| 3.10^{-3} | 1.2×10^{-1} | 34.5 | 1.62×10^{-14} | 0.922 (20) | 1.83×10^4 |
| 0.01 | 4.01×10^{-1} | 23.1 | 3.01×10^{-14} | 0.935 (30) | 5.54×10^4 |
| 0.02 | 8.06×10^{-1} | 18.3 | 4.04×10^{-14} | 0.953 (40) | 1.55×10^5 |
| 0.05 | 2.04 | 13.4 | 9.05×10^{-14} | 0.909 (40) | 6.27×10^4 |
| 0.10 | 4.16 | 10.5 | 1.87×10^{-13} | 0.884 (20) | 4.76×10^4 |
| 0.20 | 8.69 | 8.1 | 2.30×10^{-12} | 0.867 (50) | 2.82×10^5 |
| 0.30 | 13.63 | 7.0 | 2.01×10^{-11} | 0.798 (38) | 1.89×10^5 |
| 0.35 | 16.28 | 6.63 | 4.62×10^{-11} | 0.559 (84) | 3.89×10^5 |

Les incertitudes dans le(s) dernier(s) chiffre(s) du paramètre sont indiquées entre parenthèses.

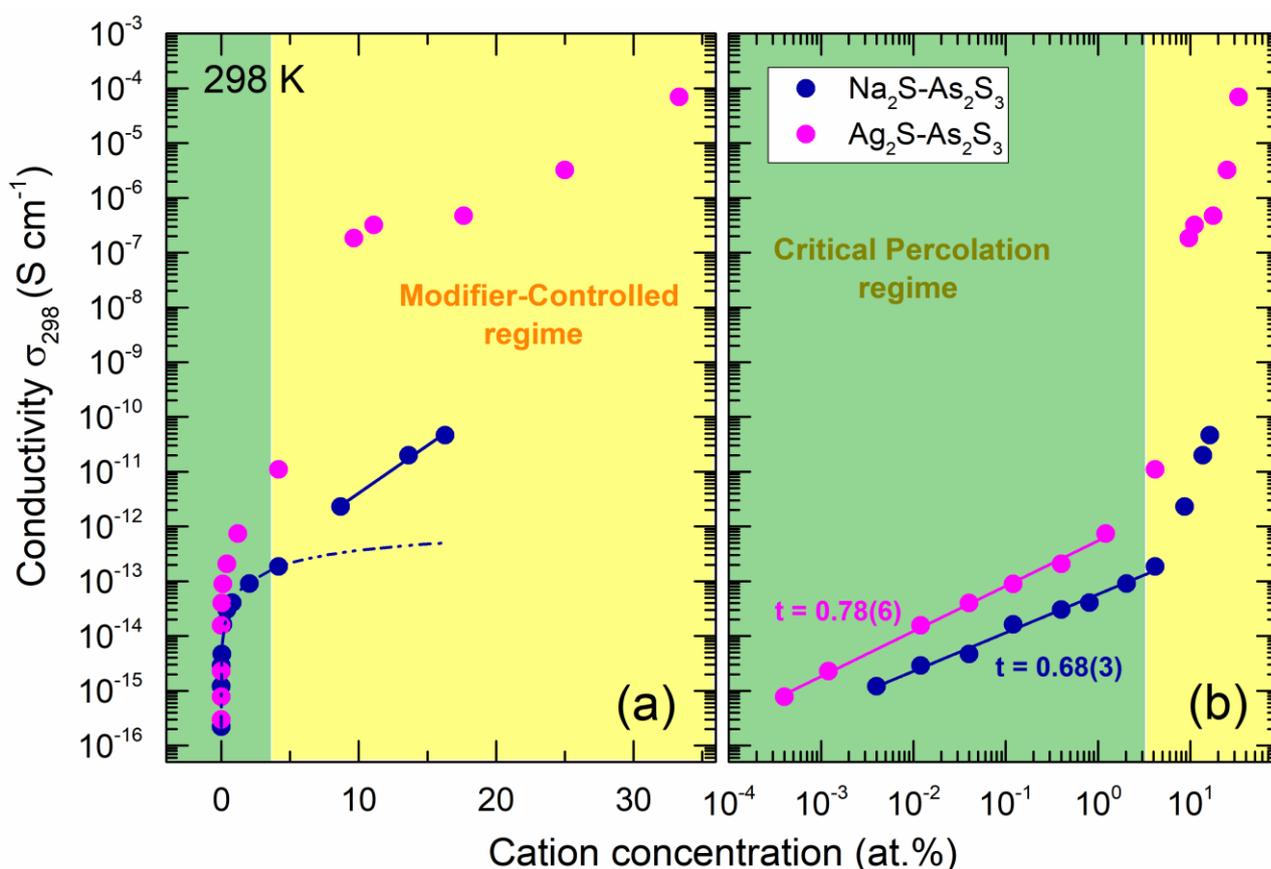


Figure II.25 : Augmentation de la conductivité électrique totale σ à température ambiante du système quasi-binaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$. (a) échelle semi-logarithmique; (b) échelle log-log. Les données correspondant au système $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ sont également ajoutées à la figure [45].

Les isothermes de conductivité à 298 K pour les échantillons vitreux $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ ($0.0 \leq x \leq 0.35$) ont été tracés en fonction de la teneur en cation Na^+ **Figure II.25(a)**. Les mêmes isothermes sont également présentées sur la **Figure II.25(b)** sur une échelle log–log (points bleus). Les verres du système de chalcogénures $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ présentent une conductivité à température ambiante comprise entre $2.20 \times 10^{-16} \text{ S.cm}^{-1}$ et $4.6 \times 10^{-11} \text{ S.cm}^{-1}$. La conductivité augmente de ~ 5 ordres de grandeur sur 4 ordres de grandeur de la teneur en sodium x , entre $x_{\min} = 0.004 \text{ at.}\% \text{ Na}$ ($x = 10^{-4}$) et $x_{\max} \approx 16.3 \text{ at.}\% \text{ Na}$ ($x = 0.35$), **Figure II.25(a)** et **tableau II.5**. L'augmentation notable de la conductivité électrique semble logique étant donné que les verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ appartiennent à des matériaux conducteurs d'ions Na^+ . La **Figure II.26(a)** montre que l'énergie d'activation subit une diminution drastique de $\sim 1,05$ ($x = 0,0$) à $\sim 0,55 \text{ eV}$ ($x = 0,35$) tandis que le facteur pré-exponentiel **Figure II.26(b)** varie entre $10^4 \text{ S.cm}^{-1}.\text{K} \leq \sigma_0(x) \leq 10^6 \text{ S.cm}^{-1}.\text{K}$ dans ce système quasi-binaire à base de sulfure.

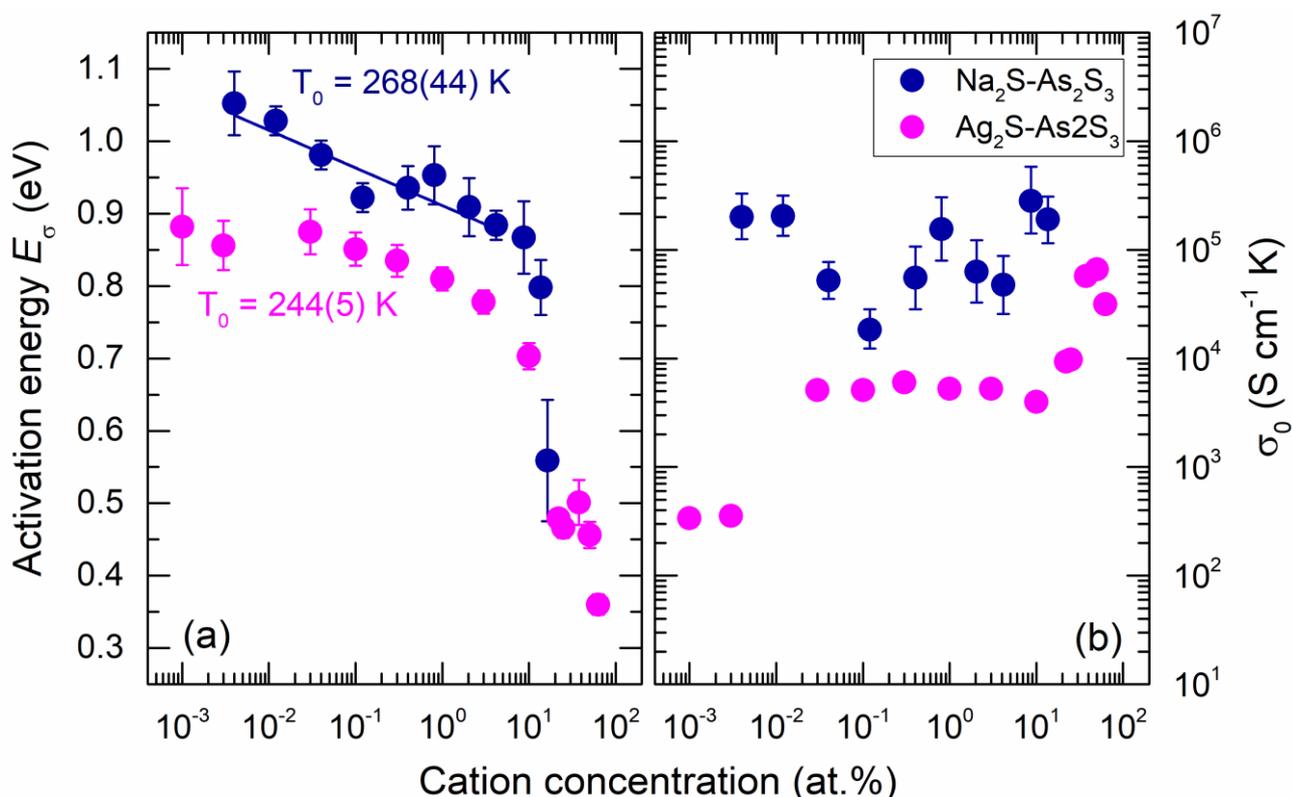


Figure II.26 : Evolution de (a) l'énergie d'activation et (b) facteur pré-exponentiel du système quasi-binaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ en fonction du pourcentage atomique de Na. Les données correspondant au système $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ sont également ajoutées à la figure ci-dessus et tracées en fonction du pourcentage atomique de Ag [45].

La **Figure II.25(a)** révèle l'existence des deux différents régimes de transport en fonction de la concentration en Na^+ dans le système quasi-binaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ ($0.0 \leq x \leq 0.35$). Des résultats similaires ont été rapportés pour des verres contenant des ions d'argent et présentant un changement important de conductivité dans une gamme limitée des concentrations [44-51]. La figure est donc subdivisée en 2 zones bien distinctes :

(a) Régime de percolation critique :

La **zone 1** de gauche (de couleur vert) à faible concentration de sodium ($\leq 1-2$ at.% [Na]), montre une augmentation affilée de la conductivité. La **Figure II.25(b)**, où l'isotherme de conductivité est tracée sur une échelle bi logarithmique, présente un ajustement presque linéaire sur ≈ 3 ordres de grandeur de la concentration et environ 2 ordres de grandeur de la conductivité à 298 K (10^{-16} S.cm $^{-1}$ jusqu'à 10^{-13} S.cm $^{-1}$). Selon la littérature (voir section **II.5.1.1** de ce chapitre), ce régime obéit à la loi de puissance conductivité ionique σ_i équation **(II.5)**. Les entités d'**Na** isolés précédemment deviennent connectées et les propriétés de transport des verres dans ce domaine de percolation sont gouvernées par le nombre des interconnexions, la géométrie des amas percolant infinis de conduction qui se sont formés et incorporés dans la matrice isolante As_2S_3 . Ces percolant amas de conduction sont fortement influencés par l'organisation structurale de la matrice hôte et donc, les paramètres de transport d'ions dépendent à la fois de la teneur en **Na** et de la connectivité du réseau à travers la température fictive critique T_0 .

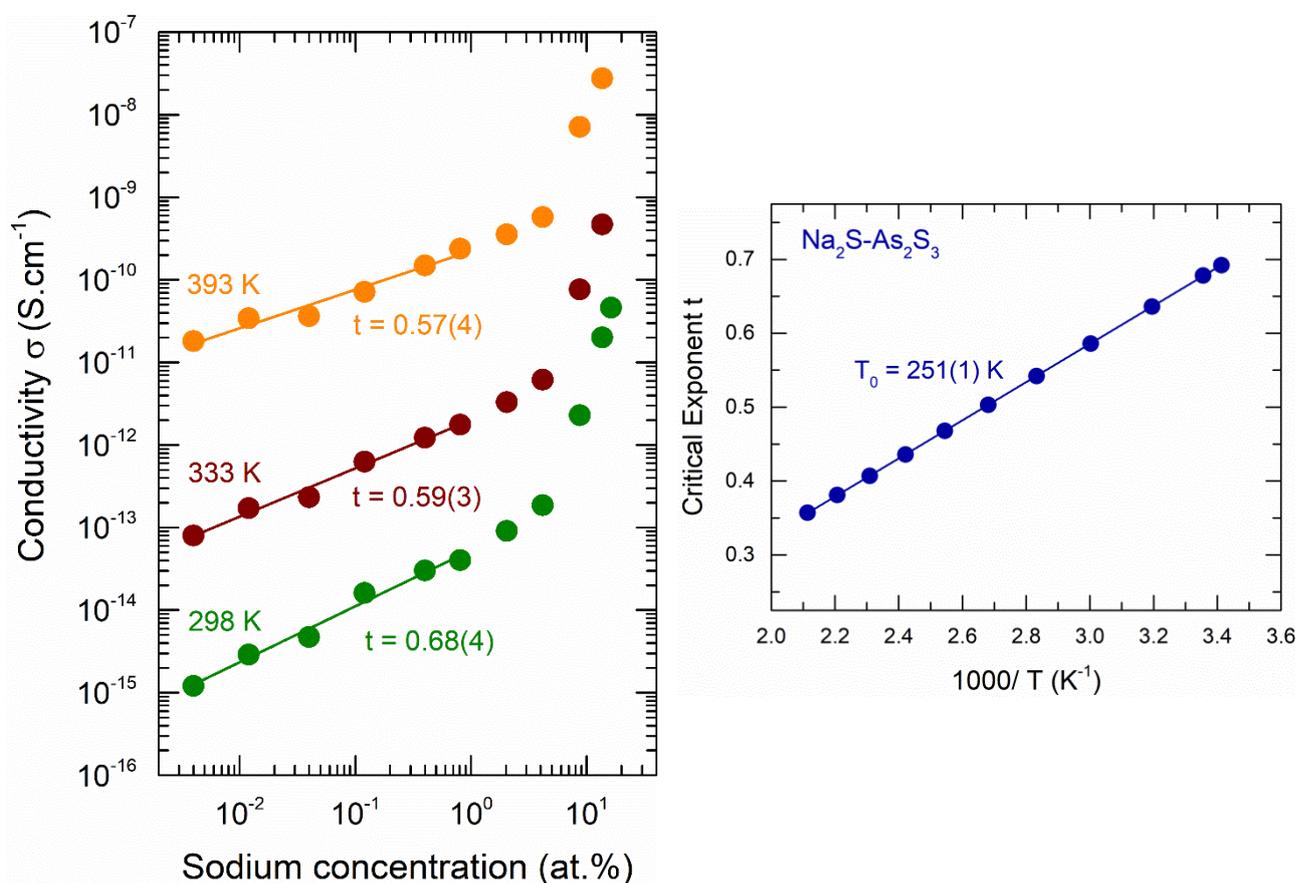


Figure II.27 : Les isothermes de la conductivité aux températures 298 K, 333 K et 373 K tracées à une échelle log-log du système quasi-binaire $(Na_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$ (à gauche). L'exposant critique $t(T)$ en fonction de $1000/T$ (à droite).

La température critique T_0 peut être déterminée via deux méthodes différentes qui donnent des résultats compatibles : (1) En utilisant les isothermes de la conductivité aux différentes températures tracées avec une échelle log-log, **Figures II.27** et (2) en utilisant l'énergie d'activation E_σ en fonction de la composition en fraction atomique de sodium à une échelle semi-logarithmique, **Figure II.26**. Les

analyses des isothermes de la conductivité donnent $T_0=251(I) K$ tandis que la température critique $T_0=268(44) K$ a été obtenue grâce aux données de l'énergie d'activation. S. Kirkpatrick a déclaré que le comportement de percolation ne se produit pas dans un réseau 1D (structures en chaîne) comme, à $\langle n_0 \rangle = 2$, $T_0 = 0$ [38,39]. Par conséquent, dans une percolation critique, T_0 est proportionnel à $\langle n_0 \rangle$, le nombre de la coordination moyen de réseau hôte se voit à travers l'équation (II.19) :

$$T_0 \propto \langle n_0 \rangle - 2 \quad (\text{II.19})$$

C'est exactement le cas pour les échantillons dilués du système de verre $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ **Figure II.28**. Les valeurs des σ_i sont caractéristiques du régime de percolation qui suggère une distribution aléatoire des sites de sodium dans le réseau de verre As_2S_3 . La distance moyenne Na-Na **tableau II.4** diminue de $\sim 107 \text{ \AA}$ à $\sim 13 \text{ \AA}$ avec l'augmentation de la teneur en sodium. Cependant, les entités liées au sodium se rapprochent ; or, les voies de conduction préférentielles ne sont pas encore formées dans la région critique de percolation.

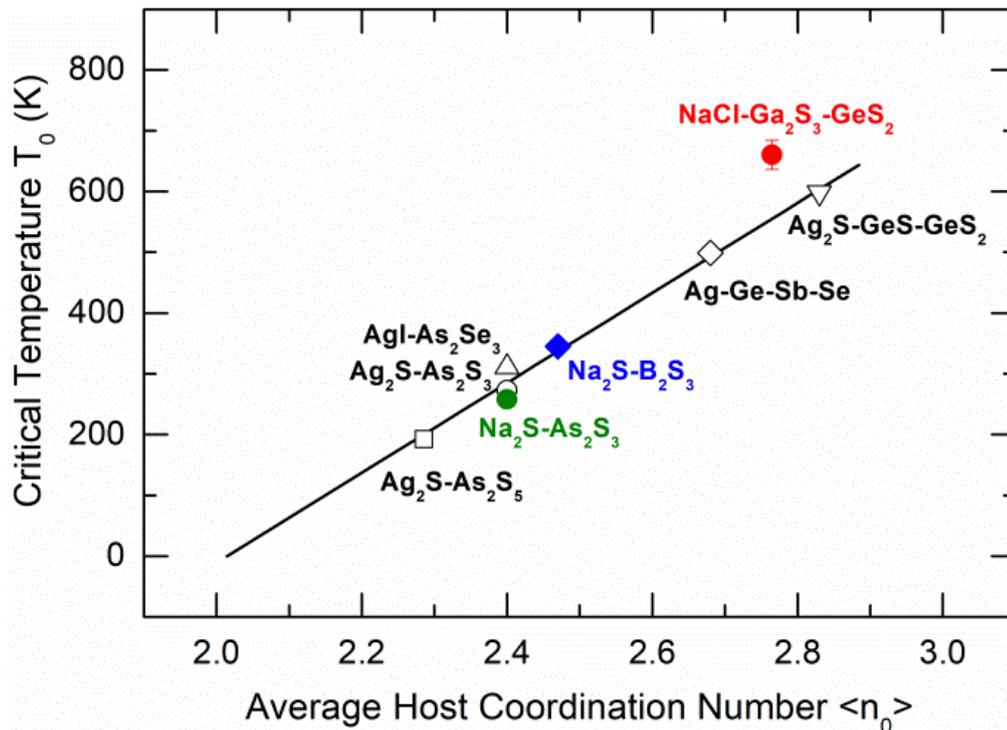


Figure II.28 : La température critique T_0 pour plusieurs verres de chalcogénures en fonction du nombre de la coordination moyenne de la matrice hôte $\langle n_0 \rangle$

(b) Régime contrôlé par le modificateur :

La **zone 2** de droite (de couleur jaune) à riche concentration de sodium ($> 4\text{-}5 \text{ at.}\% [\text{Na}]$), révèle un comportement presque linéaire sur une échelle semi logarithmique ($\log \sigma$ en fonction de la concentration en sodium) et les isothermes de conductivité sont supposées obéir à la loi exponentielle de l'équation (II.8). Ce phénomène suppose que la conductivité ionique est beaucoup plus causée par la percolation. Le mécanisme de transport dans ce domaine ne dépend plus de l'organisation structurale

locale de la matrice hôte As_2S_3 mais principalement du modificateur Na^+ . A ce stade, les percolant amas couvrent l'ensemble du volume de verre et forment des chemins préférentiels de conduction qui sont caractérisées par une connectivité élevée [50,51].

❖ Comparaison entre les systèmes $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ et $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$

La **Figure II.25** présente la comparaison entre les valeurs de la conductivité à température ambiante σ_{298} pour les systèmes $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ et $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$. Dans les deux cas, la conductivité ionique augmente avec l'augmentation de la concentration des cations \mathbf{M} ($\mathbf{M} = \text{Na}$ ou Ag). Or, pour la même teneur de cations \mathbf{M} , les verres dopés avec l'argent montrent une conductivité élevée à température ambiante par rapport aux verres dopés avec le sodium (écart de 3-4 ordres de grandeurs dans la zone 2). La question se pose sur l'origine de cette différence en considérant (i) la même matrice hôte As_2S_3 et (ii) la même nature de dopant chimique $\mathbf{M}_2\text{S}$ ($\mathbf{M} = \text{Na}$ ou Ag).

– Dans la gamme de concentrations faibles ($\leq 1-2$ at.% \mathbf{M} ou $x < 0,05$), l'augmentation de la conductivité est de 2 à 3 ordres de grandeur pour les verres dilués dans $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ et 3-4 ordres de grandeur pour les verres du $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ dilués. Une différence d'ordre de grandeur existe entre les deux systèmes. L'exposant critique $t(T)$ pour les verres $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ ($t = 0.78$) est légèrement supérieur à celui des verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ ($t = 0.68$), **Figure II.25(b)**. La petite différence de $t(T)$ est plutôt attendue étant donné que le comportement de transport et de percolation dans les deux systèmes est régi par les mêmes unités structurales formant le réseau, c'est-à-dire les pyramides quasi-2D de l' $\text{AsS}_{3/2}$. Auparavant, Bychkov et ses collaborateurs dans la référence [45] ont constaté que $t(T)$ était significativement plus faible pour les verres $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ que pour ceux $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}-\text{GeS}_2$ et la différence était attribuée à une dimensionnalité de réseau réduite des unités pyramidales quasi-2D de l' $\text{AsS}_{3/2}$ par rapport au réseau 3D formé par les unités tétraédriques déformées de $\text{GeS}_{4/2}$. Pour les deux verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ et $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$, l'ajustement linéaire des données $t(T)$ à l'équation (II.6) permet de déterminer les valeurs de température critique T_0 pour les deux systèmes. Les valeurs T_0 reflètent l'interconnectivité des amas de percolation impliqués dans la matrice hôte et sont respectivement égales à 258(1) K et 244 (5) K pour les verres de sodium (concernant notre travail) et d'argent [45].

– Dans la gamme de concentration élevée ($> 4-5$ at.% \mathbf{M} ou $x > 0,1$), on observe une différence marquée dans les isothermes de conductivité dans les deux systèmes (argent et sodium), **Figure II.25**. Comme le transport dans les verres, dans le régime contrôlé par le modificateur, dépend de la connectivité des entités liées aux cations \mathbf{M} , alors la différence de conductivité peut être interprétée par la connectivité de réseau différente dans le système dopé au sodium par rapport à celui dopé à l'argent. Dans le système de verre $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$, par exemple, la diffraction des neutrons et des rayons X à haute énergie a révélé une corrélation $\text{Ag}-\text{Ag}$ à ≈ 3.0 Å et un nombre de coordination $N_{\text{Ag}-\text{Ag}} = 2.0-2.5$ indiquant que les pyramides liées par sommet $\text{CS}-\text{AgS}_3$ ($N_{\text{Ag}-\text{S}} = 3.0$) forment des chaînes et/ou des chaînes de réticulation (cross-linking chains) dans la structure du verre [46, 49]. Le dimère Ag_2S_4 formé par deux unités AgS_3 liées par arête [32,46] semblait être le principal élément constitutif de la

construction des chemins préférentiels de conduction responsables du transport rapide des ions Ag^+ dans ce système. Le système d'argent montre également un grand saut de conductivité de plusieurs ordres de grandeur entre les deux régimes. Le saut est le résultat de la séparation de phase survenant dans le verre $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ [41]. Les résultats DSC présentent une preuve évidente de l'hétérogénéité des verres dans ce système ; deux valeurs de transition vitreuse T_g ont été mesurées à la fraction atomique d'argent $\geq 4-5$ at.% Ag (voir chapitre 1, **Figure I.23**). Au contraire, le système $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ ne présente aucun saut de conductivité, entre les deux régimes, avec l'augmentation de la teneur en Na. Les verres sont homogènes du point de vue de la valeur T_g unique. Le nombre de coordination $N_{\text{Na-S}} = 3.7$, obtenu à partir des données de diffraction neutronique pulsée de la composition $x = 0.3$ dans le système de verre $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$, suggère un réarrangement structurel différent par rapport au verre argenté. De plus amples détails seront présentés au chapitre 3.

❖ Comparaison entre les systèmes $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$, $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$ et $\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2$

Comme nous l'avons vu dans ce chapitre, les mesures de la conductivité à température ambiante σ_{298} , pour les trois systèmes $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$, $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$ et $\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2$, ont été effectuées. Tout au contraire du système $\text{Na}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$, où la conductivité à température ambiante diminue avec l'augmentation du teneur en Na, ces trois systèmes présentent un comportement similaire vis-à-vis à l'ajout du sodium. La conductivité, dans ces trois systèmes, augmente lors de l'ajout des cations Na^+ comme l'atteste la **Figure II.29** présentant les résultats électriques pour les verres avec un pourcentage atomique de Na entre 0 at.% et 40 at.% maximum. Or, à une même teneur en sodium, un écart important est clairement visible comme nous pouvons le voir à partir de la zone commune de concentration en sodium, c'est-à-dire, $5 \leq \text{at.}\% \text{ Na} \leq 25$. Selon le contenu en sodium, une différence de 3 à 4 ordres de grandeur peut être observée entre les deux systèmes $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ et $\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2$. Le verre thioarsénate présente les valeurs de conductivité les plus basses, tandis que le verre thiogermanate présente les valeurs les plus élevées. Cependant, le verre pseudo-ternaire donne des valeurs de conductivité intermédiaires entre les deux. Dans ce contexte, on peut noter que le changement de matrice hôte influence significativement la conductivité électrique dans ces verres.

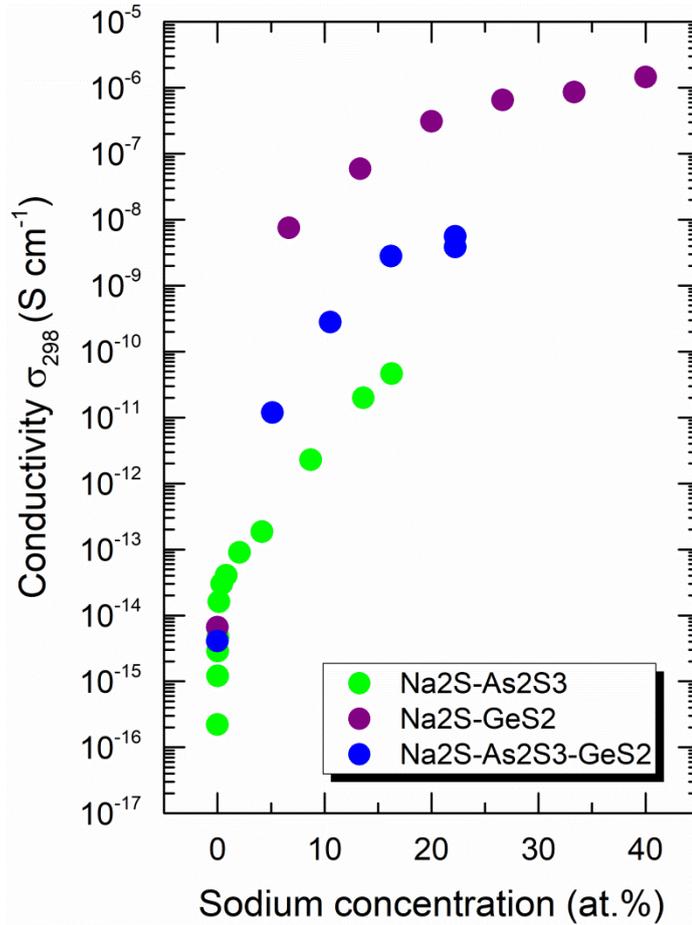


Figure II.29 : Conductivité à température ambiante σ_{298} pour les systèmes $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$, $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{0.5-x/2}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5-x/2}$ et $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ en fonction du pourcentage atomique de **Na**.

II.4 Conclusion

Dans ce 2^{em} chapitre, nous avons montré les résultats des caractérisations des propriétés électriques des quatre systèmes des verres chalcogénures, c.-à-d., $\text{Na}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$, $\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2$, $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ et enfin $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$. Nous avons étudié l'effet du contenu du cation **Na** et aussi l'effet de matrice à une même teneur en sodium. Il a été montré que la conductivité du système $\text{Na}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ diminue avec la teneur en cation mobile **Na**. Au contraire, les systèmes $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$, $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$ et $\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ présentent un comportement similaire vis-à-vis de l'ajout du sodium et la conductivité augmente cette fois-ci lors de l'ajout des cations Na^+ .

Le nouveau système $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ a été étudié dans la gamme de composition très large où la teneur en sodium varie de presque 4 ordres de grandeur. Deux différents régimes de transport ont été trouvés : (1) régime de la percolation critique pour les verres pauvres en sulfure de sodium Na_2S ($\leq 1-2$ at.% [Na]) et (2) régime contrôlé par le modificateur pour ceux riches en Na_2S ($> 4-5$ at.% [Na]).

Références Bibliographiques

- [1] E. Warburg, *Ann. Phys.* 21, (1884,) 622.
- [2] Y. Kawamoto, N. Nagura, S. Tsuchihashi, *J. Am. 'Ceram. Soc.'* 56, (1973), 289, P. Süptitz, I. Willert, *Phys. Status Solidi A28* (1975), 223, A. Hayashi, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. 'Electrochem. Soc'*, 146, (1999), 3472.
- [3] M. Ribes, B. Barrau, J.L. Souquet, *J. 'Non-Cryst. Solids'*, 38-39, (1980), 271, J.P. Malugani, G. Robert, *Solid State Ionics* 1 (1980), 519, J. Kennedy, Y. Yang, *J. 'Solid State Chem'*. 69, (1987), 252.
- [4] Y.u. Vlasov, E. Bychkov, '*Ion-Sel. Electrode Rev*', 9, Elsevier, New York, 1987, pp. 5–168; E. Bychkov, Y.u.S. Tveryanovich, Y.u. G. Vlasov, in: R. Fairman, B. Ushkov (Eds.), '*Applications of chalcogenide glasses, Semiconductors and Semimetals Series*', vol. 80, 2004, p. 103
- [5] P. Knauth, H.L. Tuller, *J. Am. 'Ceram. Soc'*, 85, [7], (2002), 1654.
- [6] R.H. Doremus, '*Modern Aspects of the Vitreous State*', vol. 2, Butterworth, London, 1962, p. 1; G.H. Frischat, in: J.D. Mackenzie (Ed.), '*Ionic Diffusion in Oxide Glasses*', Trans Tech Publ., Aedermannsdorf, 1975, 182 pp
- [7] A. HELFEN, '*Elaboration et caractérisation d'un nouvel électrolyte solide pour les piles à combustible : δ -Bi₂O₃*'. Thèse de doctorat, Université de Marne la Vallée, Paris. France (2009).
- [8] M. Filal, '*Conductivité ionique de la zircone yttrée : rôle de la microstructure et effet composite*'. Thèse de doctorat, Université de Picardie, Amiens. France (1994).
- [9] N. F. Mott, E. A. Davis, '*Electronic processes in non-crystalline materials*', Oxford University Press, 2012.
- [10] P. W. Anderson, '*Phys. Rev*', pp. 109, (1958), 1492-1505.
- [11] A. I. Gubanov, '*Quantum Electron Theory of Amorphous Conductors*', Springer US, 278, pp. (1965).
- [12] L. Banyai, A. Aldea, '*Phys. Rev*', pp. 143, (1966), 652-656.
- [13] N.F.Mott, '*Adv. Phys*', pp. 16, (1967), 49-144.
- [14] M. H. Cohen, H. Fritzsche, S. R. Ovshinsky, '*Phys. Rev. Lett*', 22 (1969), 1065-1068.
- [15] 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.
- [16] M. V. Minaev, '*Glassy Semiconducting Alloys, Met*', Mosc., 1991.
- [17] Z. Borisova, '*Structure, physico-chemical properties and applications of non-crystalline*' 10, (1980), 55–61
- [18] A. Feltz, Éditions Mir (Moscou), 1986.
- [19] V.S.Minaev, '*Alliages vitreux et semiconducteurs*', "Métallurgie", Moscou, 1991.
- [20] B. Bilén, Y. Skarlatos, G. Aktas, '*Frequency-dependent conductivity in As₂Se₃ and As₂Te₃ thin films*' *J. Non-Cryst. Solids*, 351, (27-29), (2005), 2153-2158.
- [21] 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.
- [22] Kassem, D. Le Coq, M. Bokova, et E. Bychkov, '*Chemical and structural origin of conductivity changes in CdSe–AgI–As₂Se₃ glasses*', *Solid State Ionics*, vol. 181, no 11-12, p. 466-472, avr. 2010
- [23] M. Kassem, '*Nouveaux verres de Chalcogénures CdX-AgI-As₂X₃ (X = Se ou Te) : Transport – Structure – Sensibilité ionique*', Thèse de l'Université du Littoral Côte d'Opale, 2010.
- [24] M. Ribes, A. Pradel, '*Lithium chalcogenide conductive glasses*', *Mater, Chem. Phys.*, 23, (1-2), (1989), 121-142.
- [25] 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.
- [26] B. Meyer, F. Borsa, S.W. Martin, '*Journal of Non-Crystalline Solids*' 337, (2), (2004), 166.
- [27] N. Chbani, A. Ferhat, A. M. Loireau-Lozac'h, J. Dugue, '*Journal of Non-Crystalline Solids*', 231, (3), (1998,) 251.
- [28] A. Pradel, N. Kuwata, M. Ribes, '*Journal of Physics*', 15, (16), (2003), S1561.

- [29] A. Bolotov, E. Bychkov, Yu. Gavrilov, Yu. Grushko, A. Pradel, M. Ribes, V. Tsegelnik, Yu. Vlasov, "Solid State Ionics", 113-115, (1998), 697.
- [30] F. A. Fusco, H. L. Tuller, D. P. Button, "Materials Science and Engineering", B 13 (1992),157-164.
- [31] E. Bychkov, "Solid State Ionics", 136–137, (2000), 1111.
- [32] E. Bychkov, D. L. Price, A. Lapp, C293-295, (2001), 211.
- [33] Warburg E. Ueber die Electrolyse des festen Glases. *Ann Phys.* 1884;21:622-646.
- [34] Greaves GN. Exafs and the structure of glass. *J Non-Cryst Solids.* 1985;71:203-217.
- [35] Ingram MD, Mackenzie MA, Müller W, et al. Cluster and pathways: a new approach to ion migration in glass. *Solid State Ionics.* 1988;28-30:677-680
- [36] Bunde A, Ingram MD, Maass P. The dynamic structure model for ion transport in glasses. *J Non-Cryst Solids.* 1994;172-174:1222-1231.
- [37] Funke K, Wilmer D. Concept of mismatch and relaxation derived from conductivity spectra of solid electrolytes. *Solid State Ionics.* 2000;136-137:1329-1333.
- [38] Kirkpatrick S. Percolation and Conduction. *Rev Mod Phys.* 1973;45:574-588.
- [39] Kirkpatrick S. The geometry of the percolation threshold. *AIP Conf Proc.* 1978;40:99-117.
- [40] Kirkpatrick S. Models of disordered materials. Balian R, Maynard R, Toulouse G, III Condensed Matter, North-Holland Amsterdam, 1979, 321-403.
- [41] Mangion M, Johari GP. Fast ionic conduction via site percolation in AgI-AgPO₃ glasses. *Phys Rev B.* 1987;36:8845-8846.
- [42] Eggarter TP, Cohen MH. Simple Model for Density of States and Mobility of an Electron in a Gas of Hard-Core Scatterers. *Phys Rev Lett.* 1970;25:807-810.
- [43] Eggarter TP. Semiclassical Theory of Electron Transport Properties in a Disordered Material. *Phys Rev A.* 1972;5:2496-2509.
- [44] Bychkov E, Tsegelnik V, Vlasov Yu, et al. Percolation transition in Ag-doped germanium chalcogenide-based glasses: conductivity and silver diffusion results. *J Non-Cryst Solids.* 1996;208:1-20.
- [45] Bychkov E, Bychkov A, Pradel A, et al. Percolation transition in Ag-doped chalcogenide glasses: comparison of classical percolation and dynamic structure models. *Solid State Ionics.* 1998;113–115:691-695.
- [46] Drugov Yu, Tsegelnik V, Bolotov A, et al. ¹¹⁰Ag tracer diffusion study of percolation transition in Ag₂S–As₂S₃ glasses. *Solid State Ionics.* 2000;136–137:1091-1096.
- [47] Bychkov E, Bolotov A, Tsegelnik V, et al. ⁶⁴Cu Tracer Diffusion in Copper Chalcogenide Glasses. *Defect and Diffusion Forum.* 2001;194–199:919-924.
- [48] Bychkov E, Price DL. Neutron diffraction studies of Ag₂S–As₂S₃ glasses in the percolation and modifier-controlled domains. *Solid State Ionics.* 2000;136–137:1041-1048.
- [49] Bychkov E, Price DL, Benmore CJ, et al. Ion transport regimes in chalcogenide and chalcohalide glasses: from the host to the cation-related network connectivity. *Solid State Ionics.* 2002;154–155:349-359.
- [50] Bychkov E. Superionic and ion-conducting chalcogenide glasses: Transport regimes and structural features. *Solid State Ionics.* 2009;180:510-516.
- [51] Kassem M, Khaoulani S, Bychkov E. Ionic transport in AgI-HgS-As₂S₃ glasses: Critical Percolation and modifier-controlled domains. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, Vol.101, pp. 2287-2296
- [52] M. Palazzi, C. R. Acad. Sc. Paris, t. 299, Série II, n° 9, (1984) 529-532
- [53] S. Barnier, M. Palazzi, *Solid State Ionic* 44 (1990) 81-86
- [54] B. Barrau, M. Ribes, M. Maurin, A. Kone, J-L. Souquet, *Journal of Non-Crystalline Solids* 37 (1980) 1-14
- [55] 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.
- [56] 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.
- [57] J.L.Souquet, E.Robinel, B.Barrau, M.Ribes, «Glass Formation and ionic conduction in the glass M₂S-GeS₂ (M=Li, Na, Ag) systems,» *Solid State Ionics*, 3-4 (1981) 317-321.

- [58] Alla Paraskiva « Développement de membranes pour les capteurs chimiques potentiométriques spécifiques aux ions thallium et sodium ». Thèse de l'Université du Littoral Côte d'Opale,

Chapitre 3

**STRUCTURE DES VERRES DE
CHALCOGENURES DOPÉS AU SODIUM DANS LES SYSTEMES
(Na₂S-As₂S₃, Na₂S-GeS₂, Na₂S-Ga₂S₃)**

III.1 Introduction

Dans ce travail de doctorat, les composés dont nous avons affaire sont des verres de chalcogénures. La nature amorphe de ces composés signifie qu'ils manquent de symétrie et de périodicité et cela rend leurs études structurales via les méthodes structurales efficaces de type Rietveld inutilisables. Heureusement, pour mieux comprendre la structure de ces composés et surmonter le dilemme de manque de symétrie et de périodicité, d'autres méthodes plus performantes, modernes et avancées de spectroscopie indirectes ou des techniques directes sont alors utilisées. Parmi elles, figurent les sources neutroniques, les rayonnements synchrotrons, les réacteurs nucléaires etc. Les méthodes spectroscopiques avancées telles que l'EXAFS « Extended X-ray Absorption Fine Structure » [1-4], la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [5-9], la Résonance Quadripolaire Nucléaire (RQN) [10, 11], la spectroscopie Mössbauer [12-17] et la spectroscopie Raman [18-23] ont toutes prouvé leur efficacité pour résoudre la structure locale des verres de chalcogénures. Les informations structurales du réseau cristallin des 2^e et 3^e sphère de coordination ne sont obtenues que si la diffraction de rayons X haute énergie et la diffusion de neutrons pulsés sont utilisées [24-28].

Dans ce qui suit, nous avons étudié la structure des systèmes Na₂S-As₂S₃, Na₂S-GeS₂, et Na₂S-Ga₂S₃, au moyen de la spectroscopie Raman, puis nous avons complété ces études utilisant des expériences de la diffusion neutronique qui fournissent en outre des informations sur les ordres à courte et moyenne distance.

III.2 Spectroscopie Raman

III.2.1 Description et principe de fonctionnement

La spectroscopie Raman est une technique qui se repose sur une méthode d'analyse chimique d'observation et de caractérisation de la composition moléculaire et de la structure externe d'un matériau, elle est non destructive et non invasive [29]. Les informations obtenues sur la composition et les caractéristiques du milieu sont engendrées par l'interaction de la lumière monochromatique avec la matière à analyser, se basant sur un phénomène physique qui dit que la fréquence de la lumière n'est modifiée que très peu par un milieu dans lequel elle circule. Lors de l'interaction d'un faisceau lumineux avec la matière, plusieurs phénomènes peuvent se produire. Une partie du faisceau lumineux est réfléchi, une partie est diffusée et une dernière partie peut être transmise à travers l'échantillon. La majorité de la lumière diffusée est de même énergie que la lumière incidente. Ce phénomène de diffusion élastique est nommé **diffusion Rayleigh**. Le très faible pourcentage des photons restants qui arrivent à se diffuser (estimé à 1 photon sur 10 millions) avec une fréquence différente que celle des photons incidents excitateurs forme la diffusion inélastique, ou **effet Raman** Figure III.1 [30].

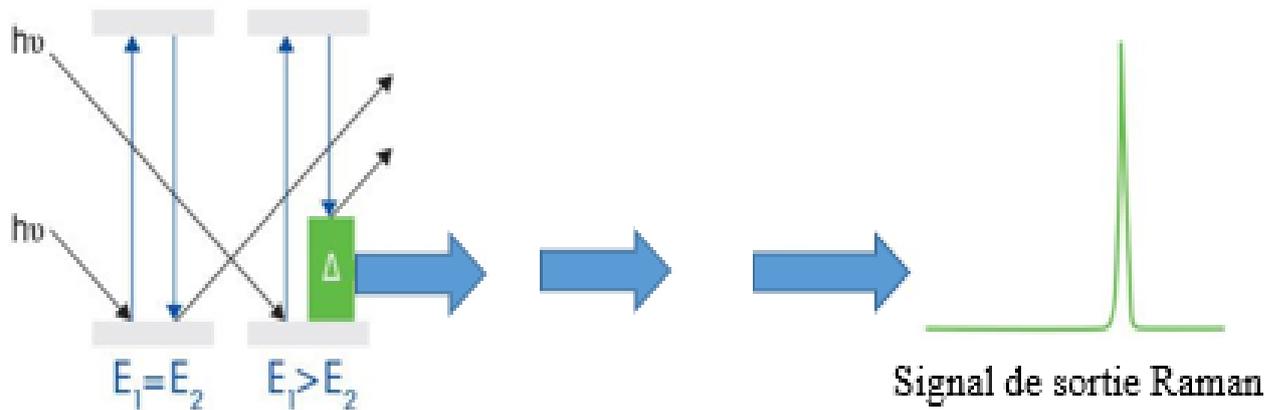


Figure III.1 : Principe schématisé de la spectroscopie Raman

Les photons de la lumière monochromatique qui se diffusent à l'intérieur du matériau provoquent une hausse virtuelle du potentiel énergétique. Un niveau d'énergie vibratoire de la molécule différent de celui du départ est alors atteint. Il y a donc une différence entre les énergies des photons excitateurs et les photons diffusés, elle est appelée « **La dérive Raman** ». Les molécules atteintes par les rayons d'une source d'excitation monochromatique, ayant une longueur d'onde importante de type Laser, subissent une déformation de leur nuage d'électrons entraînant une modification de leur polarisabilité illustrée par des bandes spectrales. La **Figure III.2** montre que lors de la diffusion, 3 cas se présentent selon l'intensité de l'énergie transmise aux rayons diffusés par rapport aux excitateurs :

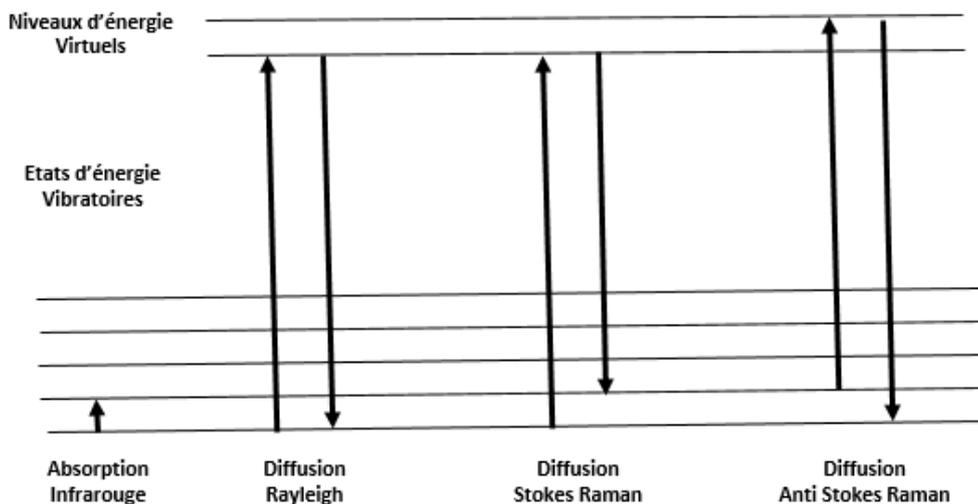


Figure III.2 : Diagramme de niveaux d'énergie dans la spectroscopie Raman

- Quand l'énergie du photon excitateur est plus grande que celle reçue par le photon diffusé, cette différence d'énergie est appelée « **déplacement de Stokes** » **Figure II.2-2**, on est dans le cas de la « diffusion Stokes Raman ». La fréquence des rayons diffusés s'estime à :

$$v_{dif} = v_{exc} - v_{abs} \quad (\text{III.1})$$

- Par contre, quand c'est l'énergie du photon diffusé qui est supérieure à l'énergie excitatrice initiale, cette grandeur est nommée « **déplacement anti-Stokes** » **Figure II.2-3**, on est dans le cas de « diffusion anti-Stokes Raman ». La fréquence des rayons diffusés se calcule comme :

$$v_{dif} = v_{exc} + v_{abs} \quad (\text{III.2})$$

- Quant au 3^e cas, lorsque les états excitateurs et diffusés demeurent égaux, sans aucun écart d'énergie, alors on est dans de « **diffusion Rayleigh** » **Figure II.2-1**

$$v_{dif} = v_{exc} \quad (\text{III.3})$$

Où v_{dif} est la fréquence des rayons diffusés de rayonnement, v_{exc} est la fréquence des rayons excitateurs émis et v_{abs} est la fréquence des rayons absorbés. Pour des raisons de commodité, en spectroscopie Raman, on préfère utiliser à la place de la longueur d'onde, le nombre d'ondes $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) qui est l'inverse de la première [31] :

$$\bar{\nu} = \frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{III.4})$$

III.2.2 Instrument et mode opératoire

Les spectres Raman ont été collectés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre (LabRam HR (Jobin Yvon Horiba Group) équipé d'un triple monochromateur, d'un détecteur CCD NIR/UV deep depletion 1024x256 pixels refroidi par effet Peltier et d'un microscope. Dans la plupart des cas, un objectif de microscope à longue distance de travail (50×, 0.50 NA) a été utilisé. La longueur d'onde utilisée dans l'étude de notre système est de 785 nm et le spectre est enregistré dans la gamme spectrale 50–850 cm^{-1} .

Les échantillons sensibles à l'eau sont mesurés dans des tubes de silice sous vide pour éviter l'effet de l'humidité. La puissance du laser est de 1,5 mW dans la majorité des mesures et le temps d'acquisition se situe entre 100 s et 300 s. La résolution du spectromètre est de 1 cm^{-1} . Deux à trois spectres sont enregistrés pour chaque échantillon à des positions différentes pour vérifier l'homogénéité de l'échantillon et l'absence de phénomènes photo-induits. Habituellement, deux échantillons de chaque composition ont été étudiés pour vérifier la reproductibilité des données.

III.3 Diffraction de neutrons

III.3.1 Description et principe de fonctionnement

La diffraction neutronique détermine la structure atomique et/ou magnétique d'un matériau. Cette technique peut être appliquée pour étudier les structures cristallines, les gaz, les liquides ou les matériaux amorphes. Dans notre cas, les mesures de diffraction des neutrons en temps de vol ont été effectuées à l'aide du diffractomètre GEM de l'installation ISIS, Rutherford Appleton Laboratory, Royaume-Uni. Il s'agit d'une technique de diffusion élastique des neutrons, qui consiste à mesurer l'intensité de diffusion en faisant varier l'angle de diffusion. Pour la diffusion élastique, dans laquelle les neutrons sortant des matières et des matériaux expérimentaux ont plus ou moins la même énergie que les neutrons incidents et où $|k_f| = |k_i| = k = 2\pi/\lambda$, la grandeur du vecteur de diffusion « Q » est :

$$Q = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda} \quad (\text{III.5})$$

où θ représente l'angle de diffraction du rayon, λ la longueur d'onde du rayon de radiation en \AA^{-1} , k_{dif} le faisceau diffusé et k_{inc} le faisceau incident. Les neutrons pulsés dont la longueur d'onde minimale varie entre 0.05 \AA et 0.1 \AA , contribuent à aboutir à une valeur du vecteur de diffusion Q d'environ 40 \AA^{-1} ; à comparer avec les diffractomètres courants (7-10 \AA^{-1}), nous remarquons qu'ils sont 4 fois plus efficaces et performants. En fait, Plus le domaine de Q disponible est grand et plus la résolution dans l'espace réel sera élevée.



Figure III.3 : Laboratoire de propagation déviée d'un rayon incident en rayon diffracté

Dans ses travaux, **Y. Waseda** décrit avec une très bonne précision comment il faut procéder pour appliquer les différentes méthodes de calcul et comment comprendre la technique de diffusion [32]. Il définit 2 indicateurs pour justement estimer l'ordre local dans le matériau, il s'agit du facteur de structure $S(Q)$ et de la fonction de corrélation de paires $g(r)$. $S(Q)$ correspond à la somme des contributions de chacun des atomes de la maille en prenant en considération la phase et l'amplitude dans l'espace réciproque. La fonction de corrélation $g(r)$ représente une fonction de distribution radiale dans un système de particules (atomes, molécules, colloïdes, etc.), elle décrit la variation de la densité en fonction de la distance par rapport à une particule prise comme référence. En termes plus concrets,

il s'agit de mesurer la probabilité d'une particule de se trouver à une distance r par rapport à une référence donnée **Figure III.4**. Le nombre d'atomes de type j dans l'intervalle de distance radiale r à $r + dr$, à partir d'un atome de type i , est défini par l'expression **III.6** :

$$n_{ij}(r) = 4\pi^2 c_j \rho g_{ij}(r) dr \quad (\text{III.6})$$

Où ρ est la densité moyenne du nombre atomique, c_j est la fraction d'atomes de type j présent, et les $g_{ij}(r)$, sont les fonctions de corrélation de paires partielles.

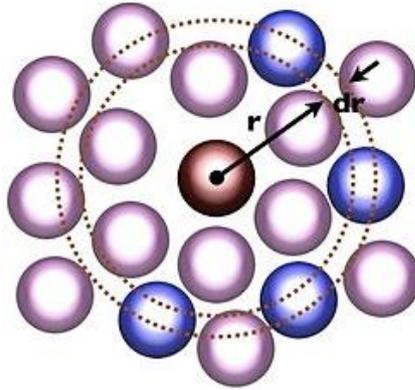


Figure III.4 : Schématisation de la fonction de corrélation de paires

Le formalisme de Faber-Ziman [33, 34] et via l'équation **(III.7)** montre que le facteur de structure S_{ij} est relié à l'intensité de diffusion $i(Q)$ ou $i^N(Q)$ avec N désigne le rayonnement neutronique:

$$i(Q) = \sum_i^M \sum_j^M c_i c_j f_i(Q) f_j(Q) (S_{ij}(Q) - 1) = i^N(Q) \quad (\text{III.7})$$

En raison de phénomènes d'interférences telles que, la diffusion de l'air, la diffusion cohérente et la diffusion incohérente, l'intensité cohérente n'est pas accessible directement à partir de l'intensité de diffusion. Il y a donc nécessité de faire des rectifications correctives qui prennent en compte les contributions ci-dessus mentionnées et de faire un certain nombre de modifications correctives d'absorption, et cela en raison de la géométrie de l'échantillon. Selon cette procédure, l'intensité diffusée est décrite par l'expression suivante :

$$I(2\theta, Q) = I_p \left[\begin{array}{c} A(2\theta, E, E') P(2\theta) I_{coh}(Q) \\ + I_{mult}^{coh}(Q) + \\ A(2\theta, E, E') P(2\theta) I_{incoh}(Q') \\ + I_{mult}^{incoh}(Q) \end{array} \right] \quad (\text{III.8})$$

Où I_p représente l'intensité du faisceau primaire, $I_x(Q)$ l'intensité diffusée cohérente et incohérente, $A(2\theta, E)$ le coefficient d'atténuation, $P(2\theta, E)$ le facteur de polarisation, I_{mult} la diffusion multiple et enfin $E' = E/(1 + 0.00392E \sin^2(\theta))$. En pratique, chaque terme de l'équation (III.8), est calculé de la sorte :

✓ Le coefficient d'atténuation $A(2\theta, E)$ est calculé en intégrant le chemin optique du faisceau sur le volume irradié de l'échantillon.

✓ La diffusion de l'air, possédant des valeurs pondérables aux petits angles est enregistrée au cours d'une expérience sans échantillon.

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

$$S(Q) = \sum_{i,j} W_{ij} S_{ij}(Q) \quad (\text{III.9})$$

Les facteurs W_{ij} sont les poids des différents facteurs de structures partiels, ils se calculent à partir des facteurs de diffusion f_i et des concentrations atomiques c_i (notez que $f_i(Q)$ désigne les longueurs de diffusion cohérente des neutrons, notées conventionnellement comme \bar{b}_i)

$$W_{ij} = c_i c_j f_i(Q) f_j(Q) = c_i c_j \bar{b}_i \bar{b}_j \quad (\text{III.10})$$

S'agissant maintenant de la fonction de distribution radiale $g(r)$, appelée aussi fonction de corrélation de paires dans un système de particules donné, et dont nous avons décrit son rôle auparavant, elle nous permet à travers les pics qui apparaissent sur le graphe spectral de déterminer les distances interatomiques du matériau. Elle est calculée à partir de la transformée de Fourier du facteur de structure $S(Q)$:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2\rho} \int_0^{Q^{max}} q[S(Q) - 1] \frac{\sin Qr}{r} M(Q) dQ \quad (\text{III.11})$$

Dans cette expression, où la fonction $g(r)$ totale est une somme pondérée des facteurs de structure partiels, on définit alors :

- ❖ ρ : Nombre d'atomes par unités de volume calculé à partir de la densité du matériau
- ❖ $S(Q)$: Facteur de structure
- ❖ $M(Q)$: Fonction de modification
- ❖ Q : Vecteur de diffusion du rayon diffracté
- ❖ R : Distance par rapport à une particule prise comme référence

Les données expérimentales, essentiellement en « Q » sont limitées techniquement, cela signifie que la transformée de Fourier ne peut pas être intégrée à l'infini. Cela se répercute par l'apparition de lobes parasites autour des pics. Pour les éviter, on introduit la fonction de modification

$M(Q)$ qui décroît lentement jusqu'à 0 à Q_{max} . Généralement, on introduit dans l'équation (III.11), la fonction de **Lorch** [35] :

$$M(Q) = \begin{cases} \frac{\sin(Q\pi/Q_{max})}{Q\pi/Q_{max}}, & Q \leq Q_{max} \\ 0, & Q \geq Q_{max} \end{cases} \quad (\text{III.12})$$

Pour compléter cette étude, on définit aussi la fonction de distribution radiale $N(r)$ pour le calcul de la coordonnée ; elle signifie le nombre d'atomes se trouvant sur une zone de $(r, r+dr)$ de n'importe quel élément donné [36,37] comme :

$$N(r) = 4\pi r^2 \rho g(r) \quad (\text{III.13})$$

Régulièrement, on utilise de préférence, la fonction totale de corrélation $T(r)$ qu'on définit comme :

$$T(r) = \frac{N(r)}{r} = 4\pi r \rho g(r) \quad (\text{III.14})$$

Selon qu'on utilise (III.13) ou (III.14), on calcule le nombre d'atomes « C » existants entre les distances r_1 et r_2 comme suit :

$$C = \int_{r_1}^{r_2} N(r) dr \quad (\text{III.15})$$

Ou bien :

$$C = \bar{r} \int_{r_1}^{r_2} T(r) dr \quad (\text{III.16})$$

La position du pic dans $T(r)$ étant désigné par « \bar{r} ». Cette expression est souvent utilisée car il existe une certaine symétrie entre les pics. Cela favorise une modélisation plus facile par des gaussiennes.

III.3.2 Instrument et mode opératoire

Les expériences de diffraction de neutrons ont été menées sur la source de spallation ISIS situé à "Rutherford Appleton Laboratory on the Harwell Science and Innovation Campus à Oxfordshire, United Kingdom". Le diffractomètre GEM [38] a été utilisé pour effectuer ces mesures à température ambiante. Il fournit des données de diffraction jusqu'à 40 \AA^{-1} dans l'espace réciproque. Les échantillons ont été placés dans des conteneurs de vanadium étanches au vide afin d'éviter la contamination par l'hydrogène venant de l'humidité atmosphérique. Aucun signal d'hydrogène d'impureté n'a été détecté. Les données de diffraction neutronique ont été corrigées [39] pour les effets de diffusion de fond et de conteneur, de diffusion multiple, d'auto-atténuation et d'inélasticité (Placzek) en utilisant le programme

GUDRUN [40] afin d'obtenir le facteur de structure neutronique total $S_N(Q)$. Une tige de vanadium-niobium a également été mesurée et utilisée pour la normalisation des données.

III.4 Modélisation et procédures de simulation

III.4.1 DFT – Modélisation

Lorsqu'un nouveau matériau est découvert, ou lorsqu'on veut affiner la connaissance de certaines propriétés physiques d'un matériau déjà existant, essentiellement sa structure électronique, on a recours à la « **Théorie de la fonctionnelle de la densité** » appelée communément **DFT**. C'est là une méthode applicable sur des systèmes possédant des tailles assez éloignées l'une de l'autre, allant de la taille d'un atome jusqu'à un ensemble de plusieurs centaines d'atomes. Cette méthode, bien que n'étant pas très récente, puisque le modèle a été développée par **Llewellyn Hilleth Thomas** et **Enrico Fermi** dans les années 1920, qui eux, se sont basés sur les travaux de **Hartree–Fock**, qui, lui-même, a développé une méthode de résolution approchée de l'équation de **Schrödinger**, s'applique de nos jours. Il s'agit au fond, de se baser sur la densité électronique dans les calculs au lieu de rester sur une ancienne méthode de fonction d'onde multiélectronique. La théorie de la fonctionnelle de la densité réduit les variables de calculs à 3 seulement, c'est ce qui rend le traitement mathématique facile, le concept plus abordable. Cependant la méthode actuelle qui est l'œuvre de **Hohenberg** et **Kohn** n'a été applicable qu'à partir de 1960 et que le formalisme théorique est établi [41]. La théorie quantique non-relativiste (équation de **Schrödinger**) qui est indépendante du temps ainsi que l'approximation de **Born-Oppenheimer**, ont contribué énormément au développement de la DFT. La théorie de la fonctionnelle de la densité est donc une méthode « ab initio » (qui se base sur tout ce qui est relatif au sujet depuis le début et qui prédit les propriétés), est utilisée comme une technique de modélisation numérique qui dérive de la chimie quantique [42]. Sans aucune donnée d'expérience, ce type de calcul permet avec une précision non négligeable pour des systèmes assez complexes et diverses, de connaître et de prédire des propriétés et des paramètres, qu'ils soient mécaniques, physiques, chimiques, électriques ou autres tels que le coefficient élastique d'un matériau, les propriétés d'un champ magnétique, le coefficient de dilatation thermique, la résistivité électrique et bien d'autres. Ce qui rend plus performante cette méthode, c'est qu'on a la possibilité de calculer sans paramètres empiriques et dans des conditions qui ne peuvent pas être réunies dans l'expérimental, des matériaux nouveaux n'existant pas encore dans le domaine industriel. La prédiction est l'un des points forts de cette méthode. La densité de la probabilité d'une présence de particules **N** en un point donné de l'espace décrit l'énergie « **E** » relative à un système donné ; l'identifier et estimer sa valeur revient aussi à connaître le potentiel d'interaction noyau-électrons. Les particules rentrant en interaction dans un système donné déterminent une densité électronique, elles créent alors des propriétés exactes propres à l'état fondamental du système. La détermination d'une méthode de calcul (qui introduit les fonctionnelles d'échange de la corrélation électronique), de la densité électronique, et de l'énergie

totale de particules appartenant à un système et rentrant en interaction, explique la densité électronique d'un système (**W. Kohn, L. J. Sham**) [43]. Pour un système d'électrons, la **DFT** est à l'heure actuelle la méthode la plus appropriée en chimie théorique qui favorise le traitement de la corrélation citée. La description juste et efficace d'une structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et plusieurs électrons ne peut se faire qu'avec l'équation de **Schrödinger** établie en 1925 **Formule III.17**. C'est une équation à plusieurs termes, très complexe, sous cette forme, elle ne présente aucune solution analytique proprement dit jusqu'à maintenant, car étant composée d'Hamiltonien et d'opérateurs mathématiques compliqués.

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i(j)} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I(J)} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{III.17})$$

Où le **1^{er} terme** représente l'opérateur d'énergie cinétique de N électrons, le **2^e terme** est l'opérateur d'énergie cinétique de A noyaux atomiques, le **3^e terme** est le potentiel d'interaction électron-noyau, le **4^e terme** est le potentiel d'interaction électron-électron et enfin le **5^e terme** décrit le potentiel d'interaction noyau-noyau. Cependant, une solution approximative a été proposée par **Born-Oppenheimer** qui éliminent 2 termes de l'équation en négligeant l'un d'eux et en supposant l'autre non variable, ils considèrent la position des noyaux atomiques comme fixes ; leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux considéré comme une constante. En tenant compte de ça, la forme simplifiée est la suivante :

$$H\Psi = [T_e + V_{ei} + V_{ee} + E_{II}] \Psi = E\Psi \quad (\text{III.18})$$

D'une façon plus allégée, on peut représenter (III.18) comme suit:

$$H\Psi = [T + V_{ext} + U] \Psi = E\Psi \quad (\text{III.19})$$

Où **T** représente l'opérateur énergie cinétique, **V_{ext}** est le potentiel externe ressenti par les électrons et **U** est le potentiel d'interaction électrons-électrons.

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.

III.4.2 DFT – Mode opératoire

Les calculs DFT ont été réalisés à l'aide du logiciel Gaussian 16 associé à son interface utilisateur graphique GaussView [44]. Afin de trouver un compromis entre le coût des calculs et la précision des résultats, l'optimisation structurale et les calculs de fréquence de vibration harmonique ont été réalisés pour des clusters de taille limitée. Par exemple, pour le système Na₂S-As₂S₃ dont nous allons discuter plus tard, les clusters étaient : SNa₂, S₂Na₂, SNa₄H₁₂, SNa₄H₄, NaS₄H₁₂, AsS₃Na₃, As₂S₆Na₆, As₂S₄Na₂, As₃S₆Na₃, As₄S₉Na₄H₂. Les protons terminaux (H) ajoutés aux espèces de soufre

ponant dans les clusters servent à éviter les liaisons pendantes et à simuler un réseau continu [45]. Les calculs DFT ont été réalisés avec la fonction d'échange hybride à trois paramètres de **Becke** « Becke three-parameter hybrid exchange functional » [46] et la fonctionnelle de corrélation **Lee–Yang–Parr** (B3LYP) [47]. Pour l'optimisation de la géométrie des clusters et les calculs d'intensité Raman, le grand ensemble de base a été utilisé (6-311++G(3df,2p)). Dans le cas des atomes avec un noyau lourd, les effets relativistes dus aux électrons du noyau interne ayant une vitesse proche de la vitesse de la lumière doivent être pris en compte. Un pseudo-potential externe ou un potentiel de noyau effectif disponible dans la bibliothèque des sciences moléculaires de l'environnement [48] a été déclaré dans le fichier d'entrée. La base pseudo potentielle relativiste à petit noyau «small-core relativistic pseudopotential» (cc-pVTZ-PP) a été spécifiquement utilisé [49]. La plupart des structures ont été optimisées en utilisant l'option de convergence étroite assurant une convergence et une fiabilité adéquates des nombres d'ondes calculés. La procédure « Extra quadratically convergent self-consistent field » [50] a été utilisée pour les cas de convergence difficiles comme les clusters AsS_3Na_3 . La procédure DFT standard comprenait un terme de dispersion empirique, DFT-D. Dans certains cas, les corrections de dispersion D3 [51] et/ou D3BJ [52] de **Grimme** ont été utilisées. De plus amples détails sur les mesures DFT ont été publiés ailleurs [53, 56].

III.4.3 FPMD – Simulation : Dynamique Moléculaire des premiers principes

La modélisation des données de diffraction neutronique a été réalisée en utilisant la dynamique moléculaire de **Born-Oppenheimer** avec le package CP2K [57]. L'approximation du gradient généralisée et les fonctionnelles d'échange-corrélation PBEsol [58, 59] ou PBE0 hybride [60, 61] ont été appliquées.

La technique de dynamique moléculaire du premier principe (FPMD) employée est similaire à celle utilisée dans les rapports publiés précédemment sur les systèmes de verres de chalcogénures [62,63]. Les configurations atomiques initiales pour le verre à modéliser sont créées et optimisées à l'aide du code RMC_POT++ [64, 65] par rapport au facteur de structure neutronique dérivé du verre correspondant afin d'obtenir un bon accord avec les données expérimentales. La taille de la boîte cubique de simulation à température ambiante, contenant 440 atomes (par exemple, 60 Na, 140 As, et 240 S pour les verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0,3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,7}$), a été choisie pour correspondre au nombre de densité expérimental.

Une optimisation supplémentaire a été réalisée à l'aide de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), adoptant pour chaque atome impliqué la base de valence triple-zêta TZVP « molecularly optimized correlation consistent polarized triple-zeta valence » [66, 67] ainsi que les pseudo-potentiels de type Goedecker-Teter-Hutter (GTH) [68]. Les simulations FPMD après l'optimisation avec DFT à 0 K ont été lancées à 300 K. Afin de traiter un ensemble NVT canonique, une chaîne **Nosé–Hoover**

[69, 70] de longueur 3 est utilisée comme thermostat. Les systèmes PBEsol ou PBE0 sont chauffés au-dessus de la température de transition vitreuse à 425 K jusqu'à 600 K en utilisant des pas de 100 K pendant 7 à 16 ps chacun. A 600 K, les systèmes sont équilibrés pendant 20-23 ps et refroidis à 300 K en utilisant les mêmes pas de température et un temps de simulation similaire. L'équilibrage final et la collecte de données à 300 K sont effectués pour 19-25 ps.

Les statistiques de connectivité et d'anneau ont été analysées à l'aide du code R.I.N.G.S. [71] et le code de connectivité modifiés [72]. Pour l'analyse des vides et des cavités, le programme pyMolDyn [73] est employé.

III.5 Etudes structurales du système quasi-binaire $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$

III.5.1 Cristaux $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$: Synthèse et DRX

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 thioarsénate de sodium, nous avons effectué la synthèse et les mesures par spectroscopie Raman sur les composés cristallisés déjà connus dans le système $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$.

Les deux composés cristallins connus dans le système $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$, en plus de deux membres binaires d'extrémités As_2S_3 [74] et Na_2S [75] sont les (i) NaAsS_2 [76] et (ii) Na_3AsS_3 [77]. Le diagramme de phase du système $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ [78] est illustré sur la **Figure III.5**. Le cristal métathioarsénate NaAsS_2 est formé par des chaînes infinies constituées de pyramides liés par sommet $(\text{CS}-\text{AsSS}_{2/2})_\infty$ et reliées entre elles par des cations de sodium.

Dans le cristal cubique orthothioarsénate Na_3AsS_3 , les espèces de sodium relient les pyramides isolées $\text{ISO}-\text{AsS}_3$. Ces composés diffèrent considérablement de deux membres binaires d'extrémités : l'orpiment monoclinique As_2S_3 , ayant une structure cristalline en couches donnant lieu à des anneaux à 12 membres As_6S_6 , et la cubique à face centrée $\text{cfc}-\text{Na}_2\text{S}$.

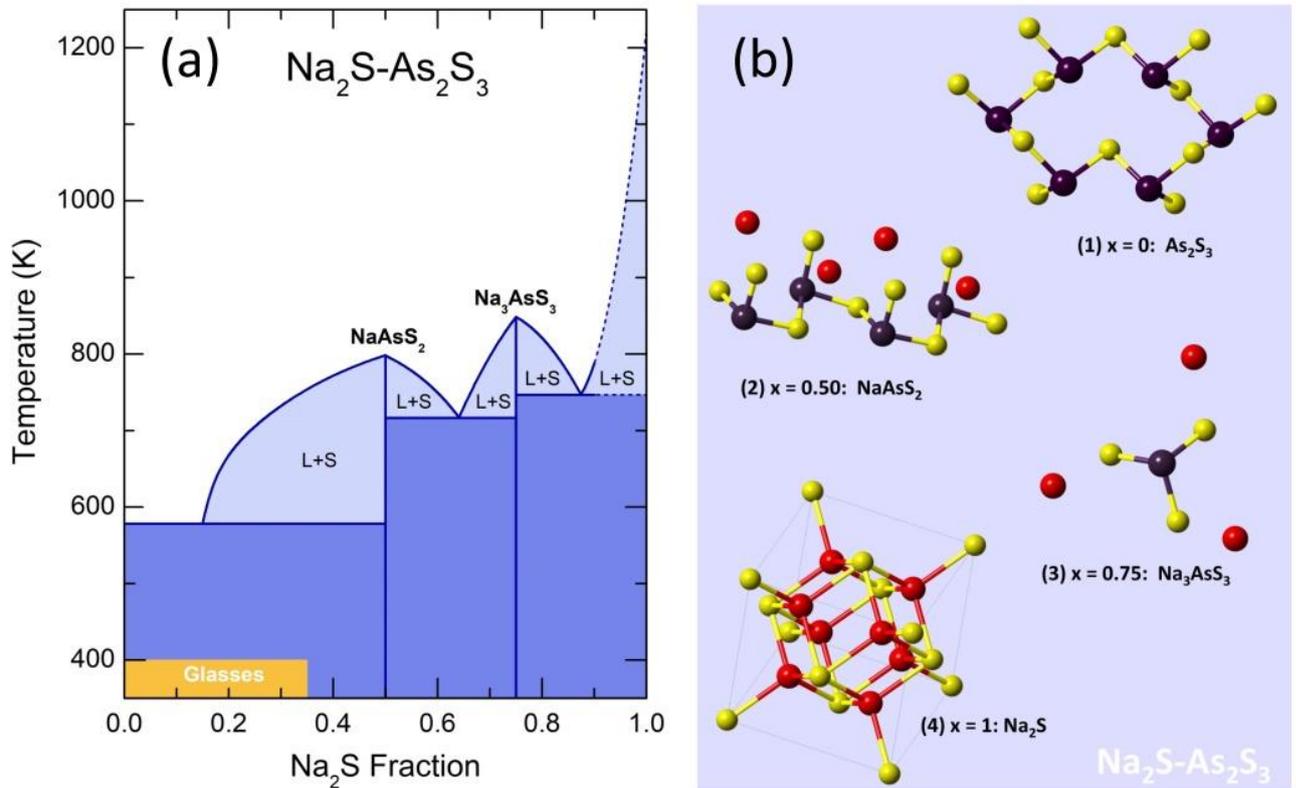


Figure III.5 : (a) Diagramme de phase du système $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ et (b) motifs structurales caractéristiques dans (1) l' As_2S_3 monoclinique (2) le NaAsS_2 monoclinique, (3) le Na_3AsS_3 cubique et (4) la cubique à face centrée $\text{cfc}-\text{Na}_2\text{S}$. Le domaine vitreux du verre, $0 \leq x \leq 0.35$, est également représenté en (a).

Comme décrit précédemment dans le chapitre 1, les deux composés cristallins **NaAsS₂** [76] et **Na₃AsS₃** [77] sont synthétisés à partir de métal du sodium (Sigma-Aldrich, 99.9 %), de soufre (Alfa Aesar, 99.999 %) et des précurseurs de sulfure d'arsenic As_2S_3 vitreux. Les éléments de départ sont pesés dans les proportions stœchiométriques et placés dans un tube en silice scellé sous vide. L'ampoule de silice contenant les différents éléments est chauffée lentement, dans un premier temps, jusqu'à la température maximum de 1150 K et laissée à cette température pendant deux à trois jours avec une agitation régulière du mélange pour assurer une bonne homogénéisation. Puis, le bain fondu est refroidi jusqu'à la température de (i) 700 K pour le composé cristallin NaAsS_2 ($x = 0.5$) et (ii) 750 K pour le composé Na_3AsS_3 ($x = 0.75$). Un recuit pendant deux semaines est appliqué pour les deux composés. La pureté des cristaux est testée par diffraction des rayons X, dont les caractéristiques sont décrites dans la section I.3.4 du premier chapitre. La **Figure III.6** confirme que les composés cristallins synthétisés dans le système $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ correspondent aux références respectives [76] et [77]. Le facteur de structure neutronique typique $S_N(Q)$ du verre de la composition $x = 0.3$ est indiqué sur la **Figure III.6(a)** et rappelle celui du verre As_2S_3 [79,80]. Au-dessus de $x_{\text{max}} = 0.35$, les pics de Bragg du NaAsS_2 monoclinique sont trouvés dans des compositions riches en sodium, $x = 0.4$, **Figure III.6(b)**, et $x = 0.5$. Un recuit supplémentaire du composé équimolaire $(\text{Na}_2\text{S})_{0.5}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5}$ donne le métathioarsénate NaAsS_2 monophasique, **Figure III.6(c)**. La composition $(\text{Na}_2\text{S})_{0.75}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.25}$ donne des pics de Bragg correspondant au cubique orthothioarsénate Na_3AsS_3 . Néanmoins, pour celle-là,

nous avons également observé de faibles réflexions du NaAsS_2 monoclinique, dont l'amplitude maximale était inférieure à 2-3 % de celle du Na_3AsS_3 cubique.

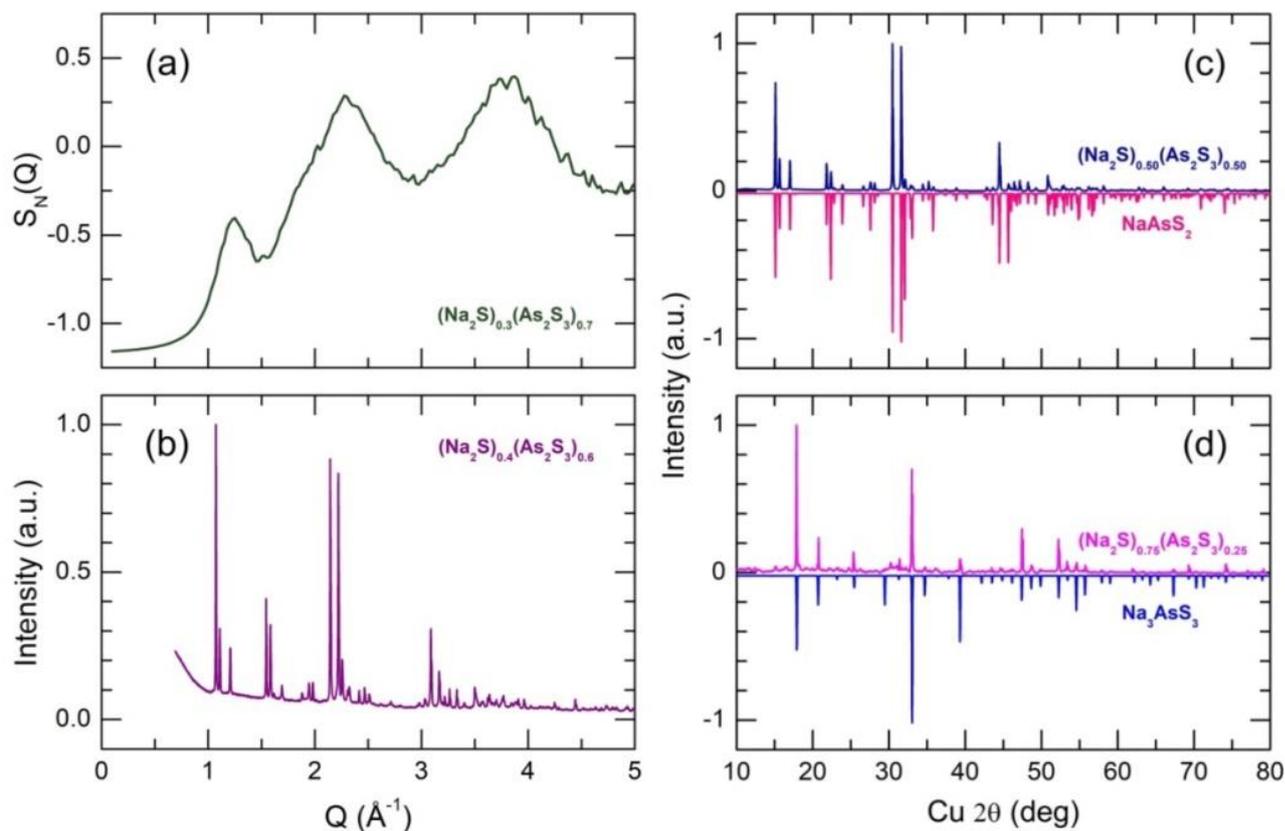


Figure III.6 : (a) facteur de structure neutronique $S_N(Q)$ de l'échantillon $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.7}$ vitreux et des courbes DRX pour (b) l'échantillon $(\text{Na}_2\text{S})_{0.4}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.6}$ vitreux/cristallin, (c) le composé cristallin $(\text{Na}_2\text{S})_{0.5}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5}$ et (d) le composé cristallin $(\text{Na}_2\text{S})_{0.75}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.25}$ et les composés de référence NaAsS_2 [76] et Na_3AsS_3 [77].

III.5.2 Spectres Raman des cristaux et des verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$

La question qui se pose toujours est de savoir si les motifs structuraux dans un verre suivent ceux des contreparties cristallines. La spectroscopie Raman, soutenue par la modélisation DFT, a été utilisée pour répondre à cette question. A notre connaissance, les spectres Raman des thioarsénates de sodium cristallins ne sont pas rapportés. Par conséquent, nous avons synthétisé et étudié à la fois les verres et les références cristallines dans le système $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$. Les spectres Raman expérimentaux des composés cristallins (Na_3AsS_3) et (NaAsS_2) et vitreux dans le système ($\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$) sont présentés sur la **Figure III.7**.

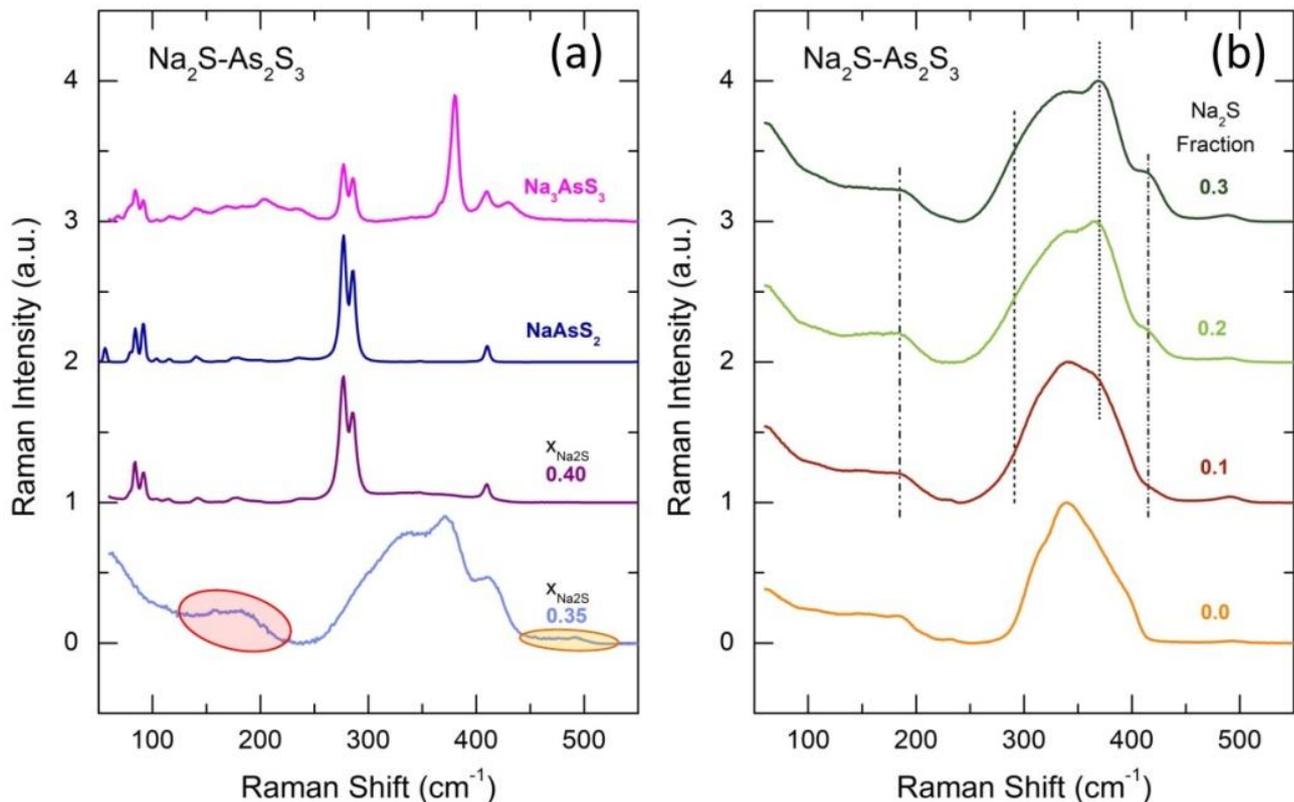


Figure III.7 : (a) Spectres Raman des composés de référence cristallins Na_3AsS_3 et NaAsS_2 , du composé vitreux/cristallin $(\text{Na}_2\text{S})_{0.4}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.6}$ et du verre riche en sodium $(\text{Na}_2\text{S})_{0.35}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.65}$; (b) Spectres Raman expérimentaux des verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$, $0 \leq x \leq 0.30$. Les positions des caractéristiques spectrales émergentes et augmentant avec la teneur en sodium dans les verres, sont indiquées par les lignes pointillées, tirets, et pointillés–tirets dans (b). Le mode d'élongation large du Na-S à $\approx 180 \text{ cm}^{-1}$ et les vibrations multiples du polysulfure entre 450 et 500 cm^{-1} dans le verre riche en sodium $(\text{Na}_2\text{S})_{0.35}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.65}$ sont mis en évidence en rouge clair et en jaune, respectivement.

III.5.2.1 Le cristal NaAsS_2

Le cristal métathioarsénate monoclinique NaAsS_2 présente deux caractéristiques bimodal intenses de vibration à $277/286 \text{ cm}^{-1}$. Ceci est accompagné par (i) de faibles pics à haute fréquence à $\omega = 348 \text{ cm}^{-1}$ (à peine visible à l'échelle de cette Figure) et 410 cm^{-1} et (ii) de multiples vibrations à faible pulsation (fréquence) ω , **Figure III.7(a)**. Des spectres Raman similaires sont observés pour la composition vitreuse/cristalline $(\text{Na}_2\text{S})_{0.4}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.6}$. En outre, cette dernière présente une caractéristique large et faible, centrée à $\approx 340 \text{ cm}^{-1}$, représentant l'élongation de la liaison As-S dans l' As_2S_3 vitreux [81, 82]. Les modes faibles à haute pulsation (fréquence) ω dans le NaAsS_2 monoclinique sont également liés à l'élongation As-S, tandis que l'origine du doublet asymétrique le plus intense ($277/286 \text{ cm}^{-1}$) reste incertaine. Cette caractéristique peut être liée aux élongations des liaisons As-S à basse fréquence et Na-S à haute fréquence dans les chaînes infinies $(\text{CS-AsSS}_{2/2})_\infty$ reliées par des espèces de sodium. Les modes vibrationnels faibles à $\omega < 230 \text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations de flexion et de déformation d'As-S et de Na-S.

III.5.2.2 Le cristal Na_3AsS_3

Le pic le plus intense dans les spectres Raman du cristal cubique orthothioarsénate Na_3AsS_3 est situé à 380 cm^{-1} **Figures III.7 et III.8**. Il correspond probablement au mode de l'élongation symétrique en phase As-S dans les pyramides isolées, ISO- AsS_3 . Deux autres compagnons de haute fréquence à 410 et 430 cm^{-1} semblent être liés à l'élongation asymétrique et symétrique en dehors de la phase As-S.

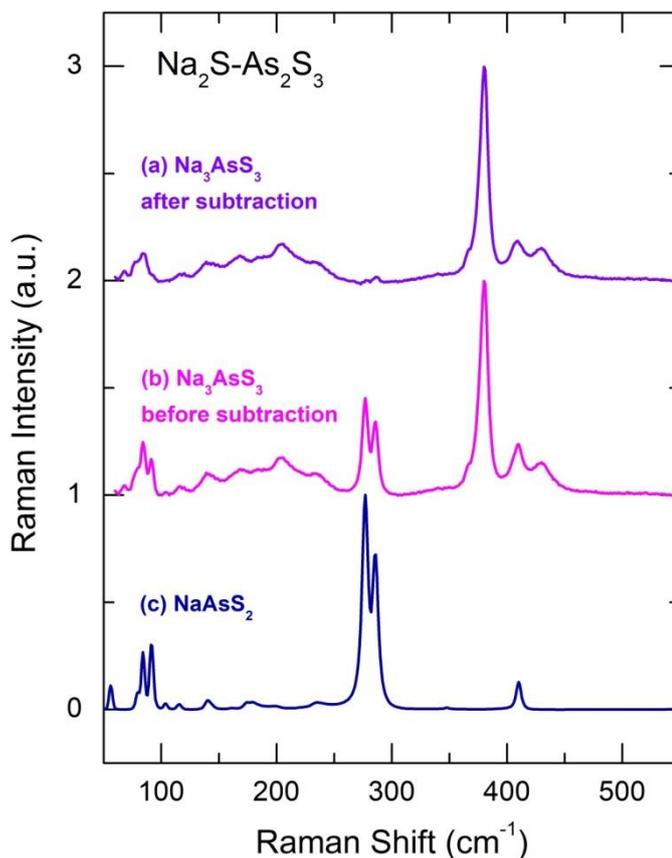


Figure III.8 : Spectres Raman expérimentaux de références cristallines synthétisées dans le système $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$: (a) orthothioarsénate cubique Na_3AsS_3 après soustraction du doublet asymétrique à $277/286\text{ cm}^{-1}$ en utilisant l'enveloppe spectrale mise à l'échelle de (c) métathioarsénate monoclinique NaAsS_2 ; (b) spectre original de Na_3AsS_3 cubique.

De manière inattendue, le Na_3AsS_3 cubique présente également une caractéristique vibrationnelle bimodale assez intense à $277/286\text{ cm}^{-1}$ et typique du NaAsS_2 monoclinique. On pense que ce mode provient de l'impureté présente dans le Na_3AsS_3 . Ceci est cohérent avec les découvertes expérimentales selon lesquelles son amplitude relative, en comparaison au pic de 380 cm^{-1} , varie en fonction de l'emplacement du spot laser à la surface de l'échantillon. Ce mode peut être complètement soustrait en utilisant le spectre Raman du NaAsS_2 , **Figure III.8**. Néanmoins, son amplitude relativement élevée est incohérente avec une petite fraction d'impuretés de type métathioarsénate dans le Na_3AsS_3 cubique. Des études supplémentaires seraient nécessaires pour clarifier cette situation. Comme pour NaAsS_2 , les vibrations à basse fréquence dans Na_3AsS_3 , $\omega < 250\text{ cm}^{-1}$, semblent être liées aux modes de flexion et de déformation As-S et Na-S.

III.5.2.3 Les verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$

Les spectres Raman typiques des verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ sont présentés sur la **Figure III.9(b)**. Le verre As_2S_3 ($x=0$) présente une large bande multimodale mal résolue centrée à 340 cm^{-1} , correspondant aux modes symétrique et asymétrique des élongations As-S dans les pyramides $\text{AsS}_{3/2}$ partageant les sommets et les ponts As-S-As [80, 82-85]. Deux autres caractéristiques distinctes mais faibles à 235 cm^{-1} et 495 cm^{-1} également rapportées par de nombreux chercheurs, sont liées respectivement aux élongations As-As et S-S [84-89]. Ces modes proviennent de différentes unités structurales dans le verre stœchiométrique As_2S_3 où il y a un certain degré de désordre et des liaisons homopolaires As-As et S-S (2-3% selon les références [86, 87]). Lors de l'ajout de Na_2S , la large enveloppe spectrale non résolue du verre As_2S_3 , centrée à 340 cm^{-1} , présente de multiples changements. On note au moins trois caractéristiques vibrationnelles émergentes dont l'amplitude augmente avec x : (i) un mode haute-fréquence à $\approx 420 \text{ cm}^{-1}$, (ii) un pic prononcé à 370 cm^{-1} et (iii) un élargissement basse-fréquence moins évident à $\approx 290 \text{ cm}^{-1}$ de la principale caractéristique spectrale. Avec l'augmentation en x , un nouveau mode de vibration clair apparaît à $\approx 180 \text{ cm}^{-1}$, voir par exemple le spectre Raman de la composition vitreuse $(\text{Na}_2\text{S})_{0,35}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,65}$, **Figure III.7(a)**. En outre, la forme de l'élongation S-S à 490 cm^{-1} change continuellement avec l'augmentation de x . D'une caractéristique bien connue de 495 cm^{-1} liée aux dimères S-S dans le verre As_2S_3 [84, 88, 89], on est passé à une contribution multimodale de $450 < \omega < 500 \text{ cm}^{-1}$. La cristallisation de NaAsS_2 monoclinique, dans le verre/cristallin $(\text{Na}_2\text{S})_{0,4}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,6}$, entraîne un changement spectaculaire des spectres Raman par rapport au verre riche en sodium ($x = 0.35$), **Figure III.7(a)**.

Les caractéristiques liées au sodium peuvent être facilement observées en utilisant les spectres de différence obtenus par soustraction du signal Raman correspondant à l' As_2S_3 vitreux des spectres Raman des verres quasi-binaires. La **Figure III.9(a)** montre une procédure typique de soustraction $\Delta I_x(\omega) = I_x(\omega) - kI_0(\omega)$, où k est le facteur d'échelle, $I_0(\omega)$ est l'enveloppe spectrale normalisée de $g\text{-As}_2\text{S}_3$. Les spectres de différence résultants, normalisés à une enveloppe d'hôte constante, $\Delta I_x(\omega)/k$, sont représentés sur la **Figure III.9(b)**. Les trois principales contributions liées au Na_2S sont bien résolues dans les spectres de différence.

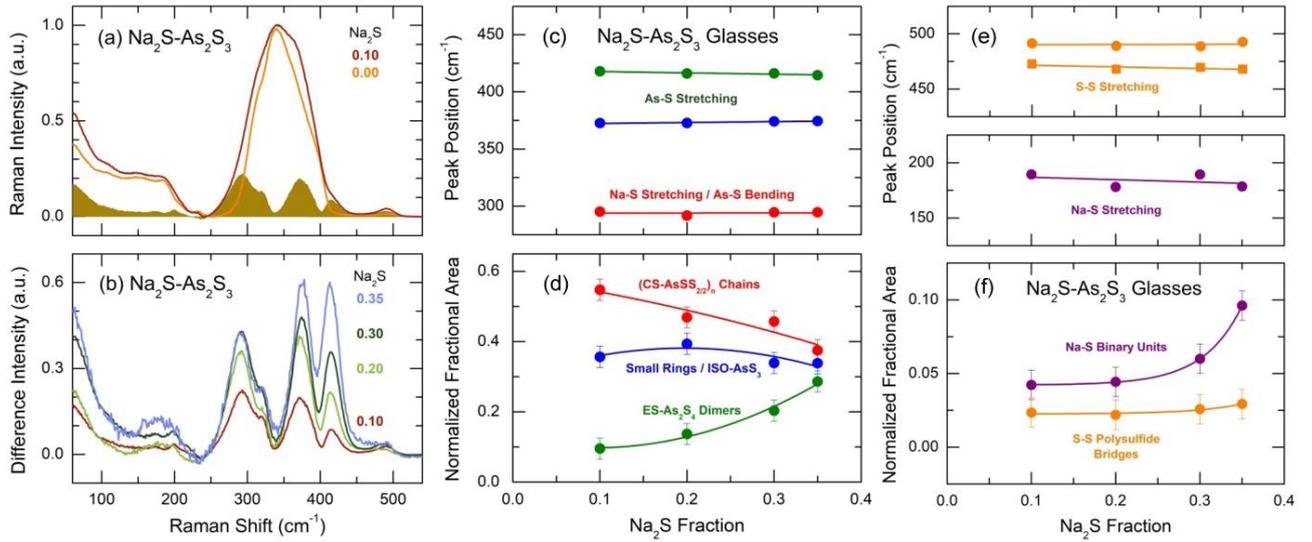


Figure III.9 : Spectres de différence et paramètres des pics liés au sodium dans le système de verre $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$: (a) Procédure de soustraction typique de l'enveloppe spectrale $g\text{-As}_2\text{S}_3$ mise à l'échelle. (b) spectres de différence normalisés à une enveloppe spectrale $g\text{-As}_2\text{S}_3$ constante. (c,d) positions de pic et amplitudes fractionnaires correspondant aux chaînes liées par sommet $(\text{CS-AsSS}_{2/2})_n$ (rouge), aux pyramides isolées ISO-AsS_3 et des anneaux As_mS_m petites (bleu) et aux dimères $\text{ES-As}_2\text{S}_4$ liés par arête avec de courtes liaisons $\text{As-S}(t)$ (vert), où $S(t)$ désigne le soufre terminal. (e,f) positions des pics et les amplitudes fractionnaires des unités binaires Na-S caractérisées par une large élévation Na-S à $\approx 180 \text{ cm}^{-1}$ (violet) et des ponts de polysulfure avec une élévation S-S multiple entre $450 \leq \omega \leq 500 \text{ cm}^{-1}$ (orange).

La soustraction confirme l'apparition d'une caractéristique probablement asymétrique bimodale à 290 cm^{-1} dans les verres. Celle-là est similaire au doublet asymétrique le plus intense de $277/286 \text{ cm}^{-1}$ dans le NaAsS_2 monoclinique et suggère l'existence de chaînes liées par sommet $(\text{CS-AsSS}_{2/2})_n$ ou d'oligomères, $n \lesssim 10$, dans le réseau du verre. Le mode 370 cm^{-1} dans les verres rappelle la caractéristique la plus intense dans le Na_3AsS_3 cubique à 380 cm^{-1} et implique la présence de pyramides isolées ISO-AsS_3 . Enfin, la caractéristique haute-fréquence à $\approx 420 \text{ cm}^{-1}$ pourrait être liée aux compagnons haute-fréquence de Na_3AsS_3 cubique, cependant, l'intensité de ce mode augmente continuellement avec x et devient comparable au pic de 370 cm^{-1} à la limite de la gamme de formation du verre, $x_{\text{max}} = 0.35$, **Figure III.9(b)**. La large caractéristique vibrationnelle à $\approx 180 \text{ cm}^{-1}$, essentiellement visible pour les verres riches en sodium à $x \gtrsim 0.3$, pourrait être associée à l'élévation Na-S dans les entités binaires sodium-soufre. Le réseau anti-fluorite du cfc Na_2S est caractérisé par de phonons forts de Raman T_{2g} . La position du pic $\omega_{T_{2g}}$ passe de 193.8 cm^{-1} à 4.2 K à 188.2 cm^{-1} à 284 K [90]. Des résultats similaires ont été rapportés en utilisant la diffusion inélastique des neutrons à 50 K [91]. Les études Raman sur le cfc Na_2S ont également suggéré la présence de ponts de polysulfure attribués à des vibrations entre 461 cm^{-1} et 470 cm^{-1} [90]. Essentiellement, les modes de l'élévation S-S dans les polysulfures de sodium cristallins et vitreux (Na_2S_2 , Na_2S_3 , etc.) se situent entre 410 et 490 cm^{-1} [92, 93] et sont en excellent accord avec nos résultats Raman pour les caractéristiques S-S de faible intensité dans les thioarsénates de sodium vitreux, **Figures III.7** et **III.9**.

Un ajustement direct des spectres de différence par des gaussiens sans aucune contrainte est utilisé pour estimer l'évolution compositionnelle des caractéristiques liées au sodium en fonction de x . Les résultats sont présentés sur les **Figures III.9 (c-f)** et révèlent une contradiction apparente lors de l'application d'une similitude étroite entre les motifs structuraux des cristaux et des verres. Le mode 290 cm^{-1} , attribué aux chaînes liées par le sommet, est dominant pour les verres dilués au sodium et diminue avec x . Si nous supposons que le deuxième motif structural qui apparaît est lié à des pyramides isolées ISO-AsS₃, il serait nécessaire d'expliquer (1) une caractéristique presque invariante et intense à 370 cm^{-1} simultanément avec (2) un pic en croissance continue à 420 cm^{-1} , alors que dans le Na₃AsS₃ cubique, le rapport correspondant des amplitudes de pic est à peu près constant, $\frac{A_{380}}{A_{410}+A_{430}} \approx 5:3$. Par conséquent, nous nous attendons à de multiples motifs structuraux dans les verres de thioarsénate de sodium, inconnus pour les homologues cristallins. La modélisation DFT a été utilisée pour établir une base structurale possible des vibrations observées.

III.5.3 Modélisation DFT des verres Na₂S–As₂S₃

Afin d'identifier les modes caractéristiques et les configurations de liaisons spécifiques à la structure des verres Na₂S-As₂S₃, la modélisation des propriétés de vibration par DFT est effectuée. Les géométries optimisées des clusters (des distances interatomiques et des angles des liaisons) sont récapitulées dans le **Tableau III.1** en comparaison avec les références cristallines. La **Figure III.10(a)** présente une sélection de clusters de taille limitée utilisées pour la modélisation de la DFT, tandis que les spectres Raman calculés sont présentés dans la **Figure III.10(b)**.

La modélisation DFT des chaînes infinies dans le NaAsS₂ monoclinique est un succès en utilisant le tétramère As₄S₉Na₄H₂, **Figure III.10(a)**, dont la configuration initiale est prise directement à partir des données cristallines en ajoutant des hydrogènes terminaux pour éviter la rupture des liaisons. L'optimisation par DFT du tétramère isolé donne une géométrie similaire à celle du cristal original **Tableau III.1** et un spectre Raman comparable, **Figure III.10(b)**.

La caractéristique vibrationnelle la plus intense, soit un doublet asymétrique à 276 cm^{-1} , est liée à l'élongation symétrique en phase Na-S couplé à la flexion As-S. Des pics haute-fréquence beaucoup moins intenses à 390 cm^{-1} et 409 cm^{-1} correspondent aux élongations asymétrique et symétrique en phase As-S(t) impliquant le soufre terminal S(t). Les caractéristiques basse-fréquence à $\omega < 225\text{ cm}^{-1}$ sont liées aux vibrations de flexion et de déformation.

Tableau III.1 : Distances interatomiques et angles de liaison dans les clusters DFT optimisés et les références cristallines

| Cluster | As-S(b) | As-S(t) | Na-S | S-S | As-S-As | S-As-S | Na-S-Na | S-Na-S |
|---------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|----------|-------|----------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Compound | (Å) | (Å) | (Å) | (Å) | (deg) | (deg) | (deg) | (deg) |
| S ₂ Na | – | – | 2.75 | – | – | – | 110.4 | – |
| Na ₂ S Ref.[81] | – | – | 2.835 | – | – | – | 70.5 ^a 109.5 ^a 180 ^a | 109.5 |
| S ₂ Na ₂ | – | – | 2.81 | 2.16 | – | – | 132.7 | 47.3 |
| α-Na ₂ S ₂ Ref.[99] | – | – | 2.84(4) | 2.128 | – | – | 106(1) | 44.4(2) |
| β-Na ₂ S ₂ Ref.[99] | – | – | 2.90(10) | 2.158 | – | – | 94(13) ^b 172.9 ^c | 61(25) |
| AsS ₃ Na ₃ 'flat' | – | 2.25 | 2.84 | – | – | 109.2 | – | – |
| AsS ₃ Na ₃ 'coupled' | – | 2.25 | 2.80 | – | – | 104.8(1) | 123.3(1) | 82.9(1) |
| Na ₃ AsS ₃ Ref.[83] | – | 2.254 | 2.98(11) | – | – | 101.9 | 90(11) ^b 160(4) ^c | 105(30) |
| As ₂ S ₄ Na ₂ Chair | 2.40(6) | 2.16(1) | 2.70(9) | – | 87(2) | 85.5(2) ^d 105(2) ^e | – | 84(3) |
| As ₂ S ₄ Na ₂ Boat | 2.368 | 2.204 | 2.738 | – | 89.3 | 89.3 ^d 104.4 ^e | 78.4 | 82.6 ^f 100.1 ^g |
| As ₃ S ₆ Na ₃ ^h initial C ₃ | 2.36(3) | 2.20(2) | 2.73(6) | – | 118(4) | 102(5) | – | 81(2) ^f 142(2) ^g |
| As ₃ S ₆ Na ₃ ⁱ initial C _s | 2.36(2) | 2.17(1) | 2.65(2) | – | 109(1) | 100.3(4) | – | 83.2(2) |
| As ₄ S ₉ Na ₄ H ₂ | 2.31(8) | 2.22(3) | 2.79(7) | – | 111(1) | 95(3) ^d 105(2) ^e | 84(2) | 80(2) ^f 98(4) ^g |
| NaAsS ₂ Ref.[82] | 2.33(1) | 2.182 | 2.91(8) | – | 105.9(1) | 95.2 ^d 103(1) ^e | 88.3(2) | 78(8) ^f 88.5(2) ^g |

* Trois ensembles distincts d'angles Na-S-Na dans cfc Na₂S ; ^b Na en position cis ; ^c Na en position trans ; ^d S(b)-As-S(b) ; ^e S(t)-As-S(b) ; ^f S(b)-Na-S(t) ; ^g S(t)-Na-S(t) ; ^h la géométrie initiale de l'anneau central As₃S₃ était C₃ ; ⁱ la géométrie initiale de l'anneau central As₃S₃ était C_s.

La cellule élémentaire cubique de l'orthothioarsénate Na₃AsS₃ est constituée de quatre unités pyramidales ISO-AsS₃ reliées par 12 cations sodium [77]. Le cluster isolé correspondant a probablement trop de degrés de liberté et ne peut être optimisé. A la place, deux groupes de taille limitée sont utilisés, AsS₃Na₃ et As₂S₆Na₆. L'état de faible énergie des deux clusters donne des isomères "couplés", caractérisés par le mode vibrationnel le plus intense à 273 cm⁻¹, similaire à celui de cristal NaAsS₂ et de cluster DFT As₄S₉Na₄H₂. Ce mode provient également de l'élongation du Na-S couplé et de la flexion de l'As-S. Les isomères "plats" les moins stables révèlent la plus forte A₁ élongation symétrique As-S à 368 cm⁻¹ et des spectres Raman dérivés similaires à ceux de l'original cristallin. Cependant, une faible élongation symétrique déphasé et asymétrique As-S se situe aux fréquences plus basses du pic A₁ et est à peine visible sur la **Figure III.10(b)**. Par conséquent, les clusters "plats" optimisés doivent être considérés comme une première approximation et nécessitent une modélisation plus poussée. Néanmoins, les isomères "plats" AsS₃Na₃ et As₂S₆Na₆ semblent mieux refléter un ordre local complexe autour de l'ISO-AsS₃ avec 3 types de distances Na-S à 2.84 ± 0.01 Å, 3.02 ± 0.01 Å et 3.10 ± 0.04 Å. La population des isomères "couplés" peut également être substantielle si le doublet asymétrique à 277/286 cm⁻¹, observé dans les spectres Raman expérimentaux, n'a pas une origine purement impure.

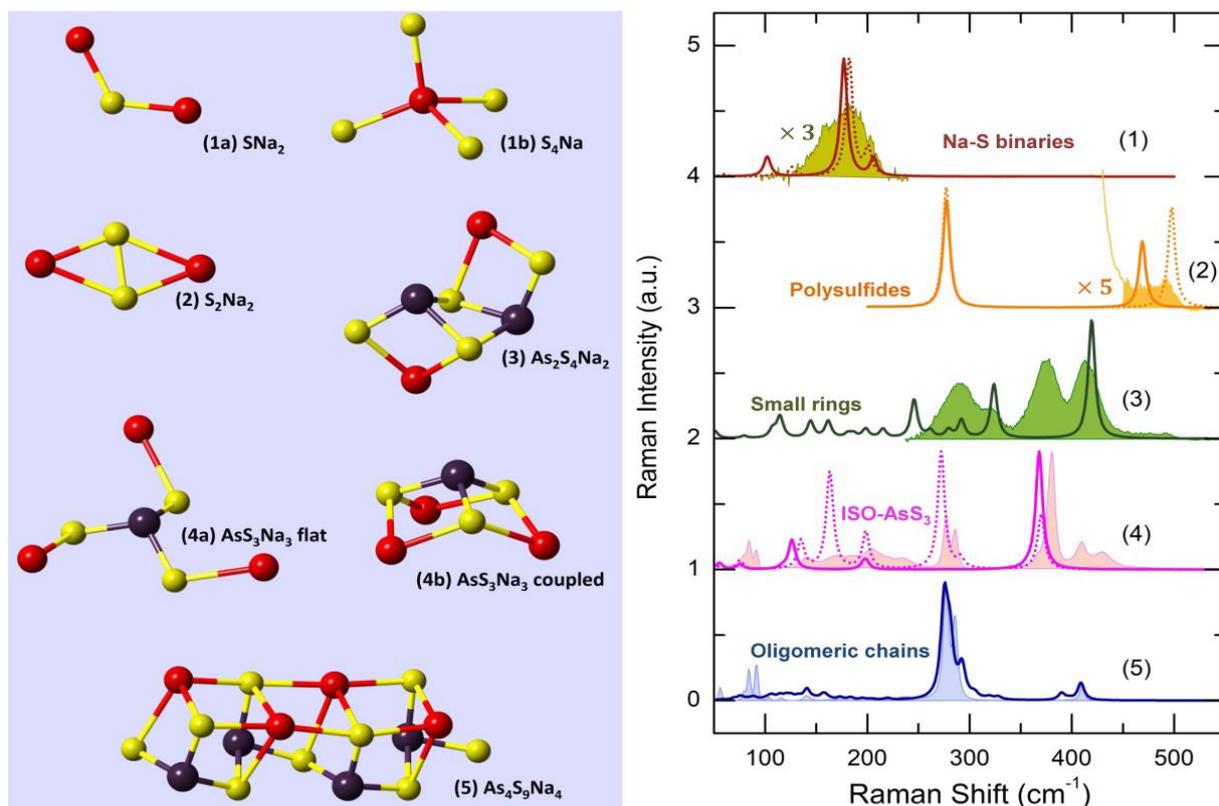


Figure III.10 : (a) Des clusters optimisés DFT et (b) leurs spectres calculés tracés avec des données Raman expérimentales, soit pour les références cristallines, soit pour les verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ étudiés : (1) Elongation Na-S basse-fréquence dans le verre $x = 0.35$ (surligné en jaune foncé), les lignes pointillées et solides correspondent aux clusters $\text{NaS}_4\text{H}_{12}$ et SNa_2 . (2) Vibrations d'élongation S-S haute-fréquence dans le verre $x = 0.35$ (surligné en jaune), les lignes solides et pointillées sont liées aux clusters S_2Na_2 avec la distance S-S de 2.16 ou 2.13 Å. (3) Trois principaux modes caractéristiques dans le spectre de différence du verre $x = 0.35$ (surligné en vert), la ligne solide correspond au dimère lié par arête $\text{ES-As}_2\text{S}_4\text{Na}_2$ dans une configuration-chaise. (4) le spectre Raman de Na_3AsS_3 cubique (surligné en rouge clair), les lignes solides et pointillées sont liés aux isomères AsS_3Na_3 "plats" et "couplés" ; (5) le spectre Raman de NaAsS_2 monoclinique (surligné en bleu clair), la ligne solide représente le spectre DFT de cluster $\text{As}_4\text{S}_9\text{Na}_4\text{H}_2$. Les hydrogènes terminaux sont omis, les vibrations liées au H sont supprimées des spectres.

Contrairement aux polymorphes monocliniques (orpiment) ou tricliniques (anorpiment) de l' As_2S_3 [74, 94], dont les couches 2D sont constituées des anneaux à 12 membres As_6S_6 **Figure III.5(b)**, la structure de la gamme intermédiaire dans l' As_2S_3 vitreux présente un désordre topologique, caractérisé par une statistique des anneaux assez large, $4 \leq 2m \leq 30$ [95-97], où m est le nombre d'atomes As ou S dans les anneaux hétéro polaires As_mS_m . La fragmentation du réseau matrice par l'ajout d'alcalin ou d'argent et la formation de petits anneaux est une transformation structurale typique des matrices de chalcogénures [98-101]. Par conséquent, nous avons considéré les anneaux As_mS_m quadruples « 4-fold » et sextuples « 6-fold » avec des espèces de soufre terminales, interagissant avec des cations de sodium, comme des fragments structuraux possibles dans les verres de thioarsénates de sodium $\text{Na}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$.

Une caractéristique vibrationnelle typique des petits anneaux semble être un pic haute-fréquence intense situé entre 400 cm^{-1} et 430 cm^{-1} , **Figures III.10(b)** et **III.11**. Ce mode est lié à l'élongation As-S(t) tandis que la longueur de liaison impliquant le soufre terminal, $r_{\text{As-S}(t)}$, est nettement inférieur à celui du soufre de pontage S(b), $\Delta r = r_{\text{As-S}(b)} - r_{\text{As-S}(t)} = 0.10\text{-}0.25\text{ \AA}$ **Tableau III.1**, ce qui implique un décalage (en bleu) de l'élongation As-S(t). Dans les dimères liés par arêtes ES-As₂S₄Na₂ de la conformation-chaîse **Figure III.10**, cette caractéristique est d'un facteur 2 supérieur à tous les autres modes de vibration. La respiration symétrique de l'anneau central As_mS_m révèle une fréquence comparable à l'élongation A₁ symétrique en phase As-S dans l'ISO-AsS₃, en particulier pour les entités sextuples, **Figure III.11**. Le chevauchement des modes vibrationnels explique les tendances non corrélées des amplitudes Raman des vibrations As-S liées au sodium dans les verres à 370 cm^{-1} et 420 cm^{-1} , **Figures III.9(b, d)**.

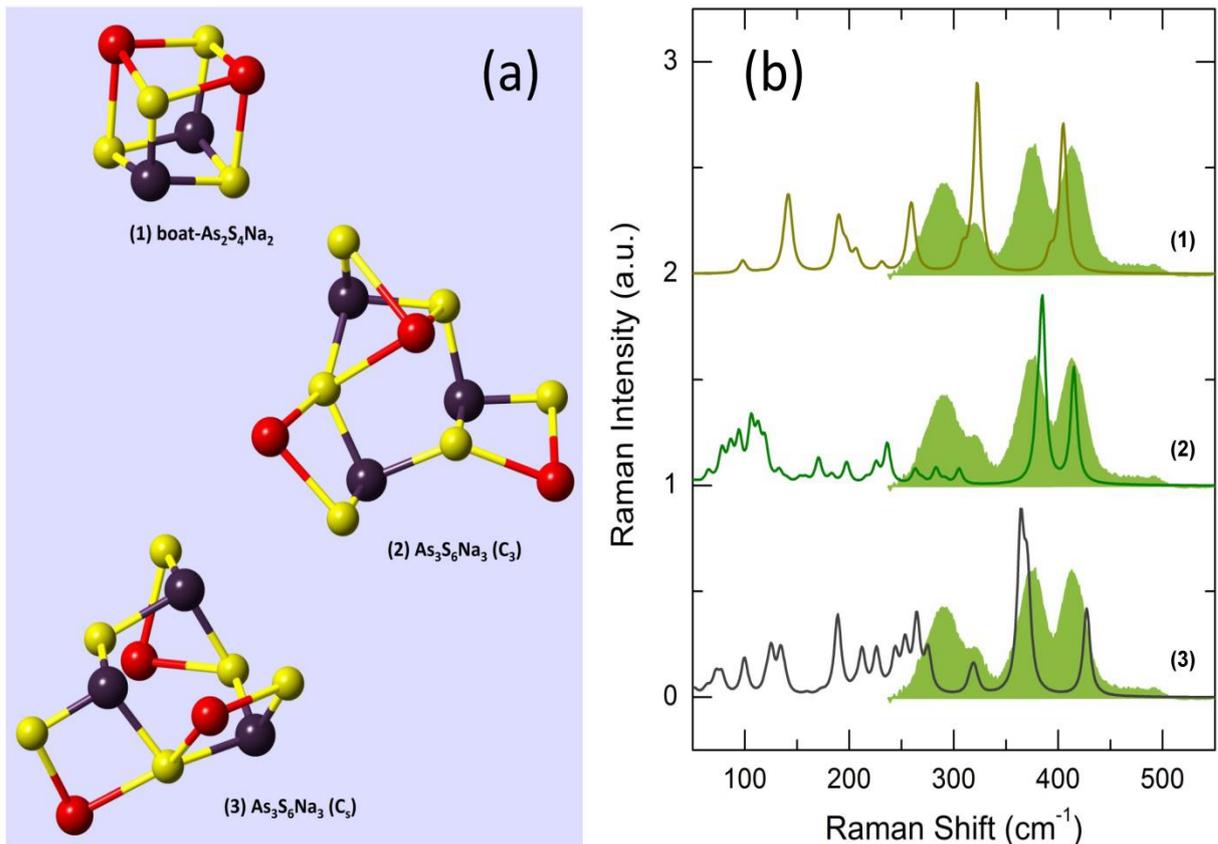


Figure III.11 : Simulations DFT de petits anneaux impliquant le sodium ; (a) clusters DFT sélectionnés As_mS_{2m}Na_m : (1) dimère lié par arête ES-As₂S₄Na₂ dans une conformation-bateau, trimère lié par sommet As₃S₆Na₃ avec symétrie initiale (2) C₃ ou (3) C_s de l'anneau central As₃S₃ ; (b) les spectres Raman obtenus par DFT tracés en comparaison avec le spectre de différence expérimental pour le verre (Na₂S)_{0.35}(As₂S₃)_{0.65} (surligné en vert).

La large caractéristique basse-fréquence à $\approx 180\text{ cm}^{-1}$, qui émerge et croît à la valeur de x élevée, n'a pas de signature vibrationnel dans les thioarsénates de sodium cristallins, sauf probablement un ensemble de multiples pics mal résolus entre $120 \leq \omega \leq 250\text{ cm}^{-1}$ dans du Na₃AsS₃ cubique, **Figure III.7(a)**. D'autre part, un signal Raman intense dans le cfc Na₂S se situe dans cette gamme spectrale

[90,91] Le monomère triatomique simple SNa_2 de la symétrie C_{2v} reproduit bien à la fois la géométrie cristalline et les fréquences d'élongation du Na-S, **Tableau III.1** et **Figure III.10(b)**. Les clusters tétraédriques plus réalistes $\text{SNa}_4\text{H}_{12}$, SNa_4H_4 et $\text{NaS}_4\text{H}_{12}$ semblent être instables lors de l'optimisation par DFT à 0 K. Néanmoins, même dans ce cas, les spectres Raman dérivés imitent assez bien les données expérimentales.

Des caractéristiques haute-fréquence multiples de faible intensité entre 450 et 500 cm^{-1} dans les sulfures des alcalins sont souvent attribuées aux ponts de polysulfures [90,92]. Un simple cluster optimisé S_2Na_2 semble être une bonne réplique par DFT des polysulfures de sodium inorganiques, en particulier, de Na_2S_2 , **Tableau III.1**, **Figure III.10**, **Figure III.12** [92, 93].

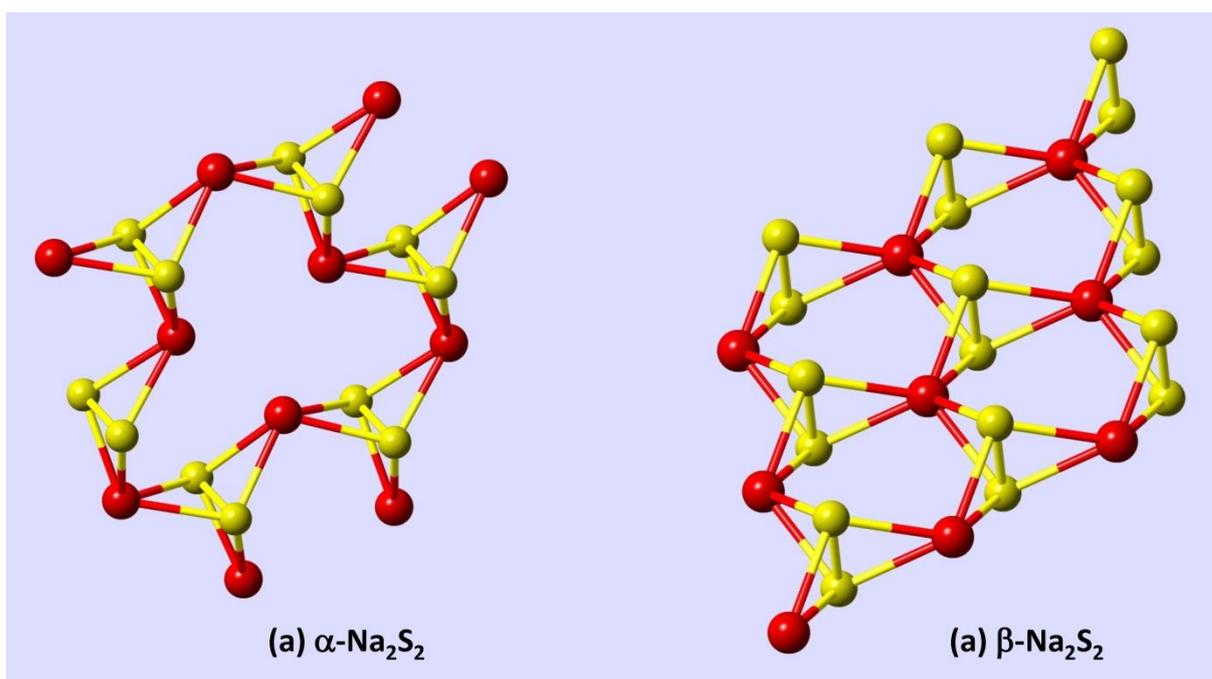


Figure III.12 : Les polymorphes à Basse température $\alpha\text{-Na}_2\text{S}_2$ (a) et à haute température $\beta\text{-Na}_2\text{S}_2$ (b)

III.5.4 Motifs structuraux dans les verres $\text{Na}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$

Les trois principaux modes vibrationnels émergents et les deux caractéristiques supplémentaires faibles observées dans les spectres Raman expérimentaux et dans les spectres de différence des verres $\text{Na}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$, ainsi que les références cristallines et les simulations de DFT, donnent des indices pour comprendre les transformations du réseau et les motifs structuraux qui apparaissent dans les thioarsénates de sodium vitreux. Le mode asymétrique à 290 cm^{-1} , qui rappelle celui du NaAsS_2 monoclinique, indique l'apparition de chaînes courtes et oligomériques $(\text{CS-AsSS}_{2/2})_n$, où $n \lesssim 10$, avec des cations sodium adjacents. Ce mode dominant a une population maximale entre les caractéristiques liées au Na à faible x **Figure III.9 (b, d)**, en accord avec le diagramme de phase, **Figure III.5(a)**. Néanmoins, une diminution monotone de l'amplitude fractionnaire de pic à 290 cm^{-1} suggère une signification limitée du diagramme de phase à l'équilibre pour la structure du verre. Dans les alliages cristallins, la phase NaAsS_2 est un composé unique contenant du sodium jusqu'à une

composition équimolaire, $x = 0.5$. Au lieu de cela, la deuxième caractéristique vibrationnelle à 370 cm^{-1} , juste 30% moins intense même à $x = 0,1$, indique de multiples motifs liés au Na dans les verres.

Le mode à 370 cm^{-1} peut être attribué à l'élongation symétrique en phase A_1 de la liaison As-S dans les pyramides ISO-AsS₃ isolées comme dans le Na₃AsS₃ cubique. Cependant, une caractéristique similaire dans la même gamme de fréquences est trouvée pour les clusters As₃S₆Na₃, correspondant au mode de respiration symétrique As-S de l'anneau central As₃S₃, **Figure III.11**. Par conséquent, nous supposons que la caractéristique de 370 cm^{-1} a des origines multiples. L'amplitude fractionnaire de ce mode révèle un comportement presque constant, ayant un maximum plat à $x \approx 0.2$, **Figure III.9(d)**.

Le pic haute-fréquence à 420 cm^{-1} croît continuellement avec x et devient aussi important que les deux premières caractéristiques à $x = 0.35$. La courte liaison terminale As-S(t), responsable de ce mode d'élongation, apparaît en petits anneaux, en particulier dans les dimères ES-As₂S₄Na₂, **Figure III.10**. Cependant, les vibrations d'élongation symétriques en dehors de la phase et asymétriques de la liaison As-S de l'ISO-AsS₃ dans le Na₃AsS₃ cubique se situent également à ces fréquences, **Figure III.7(a)**. Les petits anneaux et essentiellement ES-As₂S₄Na₂ semblent être un choix plus réaliste compte tenu les différentes dépendances compositionnelles des caractéristiques de 370 et 420 cm^{-1} .

L'intensité des vibrations supplémentaires, l'élongation Na-S à basse fréquence à $\approx 180 \text{ cm}^{-1}$ et l'élongation S-S à haute fréquence entre 450 cm^{-1} et 500 cm^{-1} , augmente surtout pour les verres riches en sodium, $x \geq 0.3$. Les fragments structuraux binaires de Na-S et les ponts de polysulfure sont responsables pour ces caractéristiques. L'origine des unités Na-S réside dans le soufre isolé, c'est-à-dire l'espèce de soufre sans contact direct avec l'arsenic. Le soufre isolé S_{iso} existe dans les sulfures ternaires/quaternaires riches en cations : lithium Li₇PS₆ [102,103] et Li₆AsS₅Y, [103] où Y = Br et I, ou argyrodites d'argent Ag₃GeS₆ [104]. Les espèces S_{iso} sont uniquement liées aux actions de lithium ou d'argent. Les cristaux de type argyrodites ne sont pas connus pour les thiosels de sodium. Néanmoins, en utilisant le dynamique moléculaire ab initio (AIMD) pour les verres Na₂S-GeS₂ riches en cations [105] ainsi que pour les thiogermanates et thioarsénates d'argent et de thallium vitreux [101], on a constaté que jusqu'à 20-25 % du soufre total existe sous forme d'espèces isolées, reliées en moyenne à deux cations. Nos données de diffraction des neutrons et les simulations de l'AIMD sont également cohérentes avec cette constatation, cependant, pour le vitreux (Na₂S)_{0.3}(As₂S₃)_{0.7}, la fraction de S_{iso} s'est avérée faible, $\approx 3.7 \%$. En outre, le rapport Na/ S_{iso} semble être de ≈ 1.7 , assez proche de la stœchiométrie 2:1 attendue. La fraction de S_{iso} dérivée est en accord avec la faible amplitude fractionnelle du pic de 180 cm^{-1} . Les ponts S-S de polysulfure ressemblent à une caractéristique commune des sulfures de l'alcalin cristallin [90,92]. Par conséquent, leur apparition dans les verres Na₂S-As₂S₃ n'est pas inhabituelle, également observée dans le system vitreux Na₂S-P₂S₅ et considérée comme des sites de piégeage de cations Na⁺ [100].

En reprenant ces observations expérimentales et les simulations de DFT, on constate une diversité structurale et une hiérarchie complexe de motifs liés au sodium qui ne reflètent que partiellement le diagramme de phase d'équilibre. Pour le domaine vitreux avec $x_{\max} = 0.35$, des chaînes courtes et oligomères $(\text{CS-AsSS}_{2/2})_n$ avec des espèces voisines de Na coexistent côte-à-côte avec des petits anneaux et probablement des anneaux de taille moyenne avec des liaisons As-S(t) terminales courtes, des pyramides isolées ISO-AsS₃ et même des unités Na-S binaires. A noter aussi que les fréquences d'élongation de la liaison As-S similaires pour différentes entités liées au sodium ne dévoilent qu'approximativement la spéciation chimique. En particulier, il n'est guère possible de s'attendre à une population significative de pyramides ISO-AsS₃ dans des verres dilués au sodium ($x = 0.1$) alors qu'elles apparaissent dans des cristaux à $x \geq 0.5$. Les petits anneaux semblent prévaloir dans ce cas. Une incertitude similaire existe pour la caractéristique à 420 cm^{-1} attribuée à la fois aux unités ISO-AsS₃ et aux dimères ES-As₂S₄Na₂ ou à des entités plus grandes. Les études structurales complémentaires qui suivent, la diffraction pulsée des neutrons soutenue par AIMD fournira plus des détails structuraux. Les simulations préliminaires de l'AIMD révèlent une forte fragmentation du réseau de verre et une population prédominante de petits anneaux, $4 \leq 2m \leq 8$, pour le verre $x = 0.3$. En outre, les dimères ES-As₂S₄ les plus peuplés ($2m = 4$) ont pour la plupart une conformation-chaise plus stable.

III.5.5 Diffusion de neutrons des verres Na₂S–As₂S₃

III.5.5.1 Espace réciproque

Les facteurs de structures obtenus par la diffusion de neutrons $S_N(Q)$ pour les verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ sont présentés sur la **Figure III.13**. Des changements systématiques sont observés avec l'augmentation de la teneur x en Na₂S. Le facteur de structure $S(Q)$ pour la matrice vitreuse As₂S₃ ($x = 0.0$) montre des oscillations distinctes à Q élevé et un premier pic ou FSDP (acronyme anglais pour First Sharp Diffraction Peak) à $Q_0 \approx 1.23 \text{ \AA}^{-1}$. Ces facteurs de structures sont caractéristiques des formateurs de réseaux vitreux ayant un ordre bien défini à moyenne distance (Intermediate-Range Order, **IRO**) traduit par l'amplitude et la position Q_0 du FSDP qui diminue avec x **Figure III.13(a)** ; c'est un comportement typique pour les verres de chalcogénures contenant des cations alcalins et d¹⁰ (Ag, Cu) [106-109]. Le pic principal (PP) à $Q_1 \approx 2.4 \text{ \AA}^{-1}$ augmente en amplitude et se déplace vers des vecteurs de diffusion Q plus faibles. Le second pic principal (PP2) à $Q_2 \approx 3.9 \text{ \AA}^{-1}$ se déplace également vers les faibles valeurs de Q et l'amplitude diminue avec x **Figure III.14**. Les vibrations (oscillations) à Q élevé $\gtrsim 8 \text{ \AA}^{-1}$ restent essentiellement invariantes.

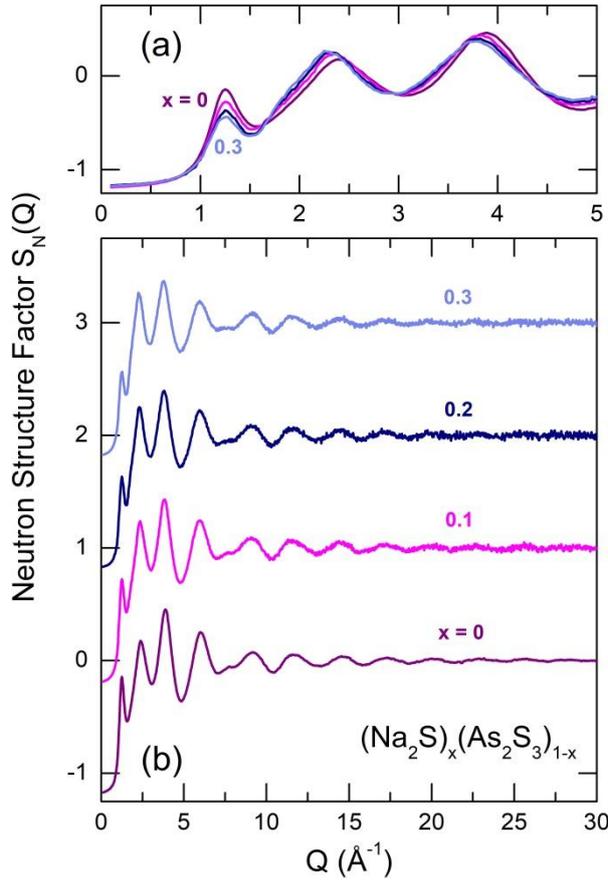


Figure III.13 : Facteurs de structure obtenus par la diffusion des neutrons $S_N(Q)$ pour les verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$, $0 \leq x \leq 0,3$: (a) une partie du $S_N(Q)$ à faible- Q (b) la totalité des données $S_N(Q)$ avec $Q_{\max} = 30 \text{ \AA}^{-1}$.

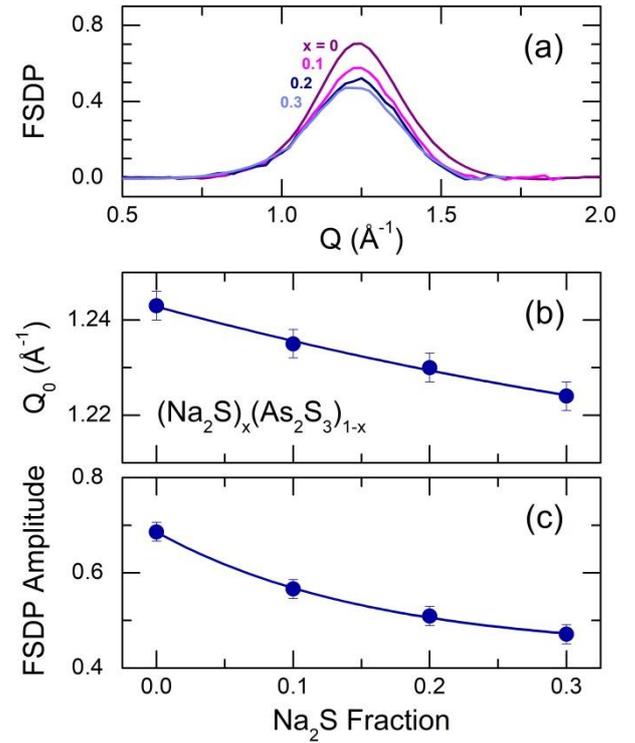


Figure III.14 : Dépendance de la composition du FSDP : (a) FSDPs isolés, (b) la position Q_0 , et (c) l'amplitude FSDP en fonction de x .

Les FSDP isolés en utilisant une fonction **Voigt** sont présentés sur la **Figure III.14(a)**. De telles procédures ont été précédemment rapportées [110, 111]. Le décalage monotone observé, $\partial Q_0/\partial x = -0.077 \text{ \AA}^{-1}$ **Figure III.14(b)**, est nettement plus lent que celui des PP et PP2, $\partial Q_1/\partial x \approx \partial Q_2/\partial x = -0.56 \pm 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ **Figure III.15**, ce qui met en évidence un rôle spécifique du FSDP en reflétant l'**IRO** du verre matrice As_2S_3 , en particulier, une certaine expansion et fragmentation. Ce dernier phénomène est mis en évidence par une forte diminution de la température de transition vitreuse $T_g(x)$, également une tendance typique des verres de chalcogénures contenant des métaux. L'augmentation de l'amplitude du PP est souvent associée à l'augmentation de la densité de tassement dans un verre [112] et est observée à plusieurs reprises dans des études à haute pression [95, 113, 114]. Les verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ présentent une augmentation monotone du nombre de la densité de $0.03902 \text{ atome \AA}^{-3}$ ($x = 0$) à $0.04036 \text{ atome \AA}^{-3}$ ($x = 0.3$), cohérente avec l'observation ci-dessus, malgré l'expansion apparente des verres à l'échelle locale et intermédiaire, reflétée par les dérivés négatifs, $\partial Q_i/\partial x$.

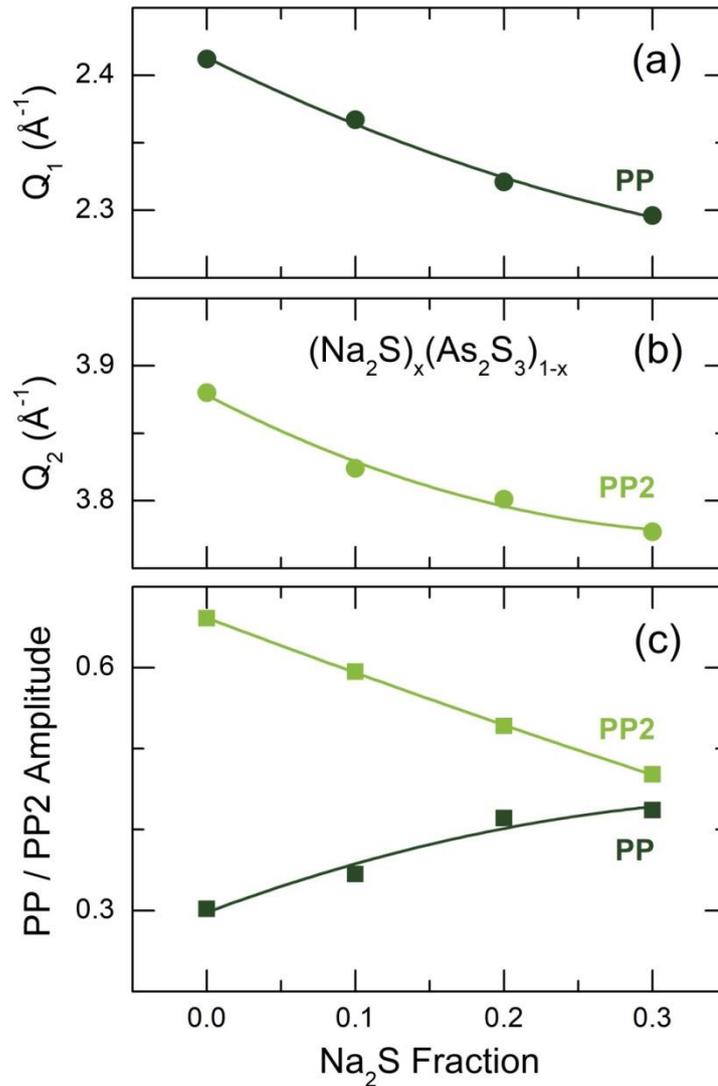


Figure III.15 : Dépendances de la composition (a) du pic principal (PP), (b) du second pic principal (PP2), et (c) des amplitudes PP et PP2 dans les verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$.

III.5.5.2 Espace réel

Les fonctions de corrélation totale de neutron $T_M(r)$, illustrés dans la **Figure III.16**, sont dérivées par la transformée de Fourier habituelle en utilisant la fonction de modification de **Lorch [35]** et $Q_{\text{max}} = 30 \text{ \AA}^{-1}$ pour les neutrons pulsés.

Le premier pic intense à 2.27 \AA , correspondant aux premiers voisins As-S, diminue avec x suivant les relations stœchiométriques, c'est-à-dire la fraction décroissante du verre matrice As_2S_3 . Une nouvelle caractéristique émergente apparaît à $\approx 2.8 \text{ \AA}$, augmente en amplitude et correspond aux plus proches voisin (NN) de Na-S, comme observé dans les thioarsénates de sodium cristallin [76, 77] et les verres de sulfure de sodium [108]. Les corrélations NN de As-S sont clairement déplacées vers des valeurs de r plus élevées, **Figure III.16(a)**, ce qui entraîne une expansion du réseau au niveau local. Le pic du deuxième voisin à $\approx 3.4 \text{ \AA}$, se déplace également vers r plus élevé et s'élargit avec l'augmentation de x . Plus important encore, l'espace inter-pyramidal vide dans le verre matrice As_2S_3 , reflété par un minimum à 4 \AA , se remplit avec l'augmentation de la teneur en sodium, ce qui implique une densité de tassement plus élevée. La structure à moyenne distance IRO de $g\text{-As}_2\text{S}_3$, caractérisée

par des corrélations distantes à 5.3 Å (une distance inter-pyramidale centre-centre) et une large caractéristique à 6.5 Å, disparaît progressivement avec x devenant presque plat pour le vitreux $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.7}$.

L'ajustement direct $T_N(r)$ à l'aide de gaussiens confirme la coordination trigonale de l'arsenic, $2.86 \leq N_{\text{As-S}} \leq 2.91$, et suggère un environnement de sodium tétraédrique, $3.7 \leq N_{\text{Na-S}} \leq 4.0$. Nous devons cependant noter que l'ajustement avec des fonctions symétriques n'exclut pas nécessairement des modèles de coordination asymétriques pour le sodium et un plus grand nombre de proches voisins plus éloignés. Des ajustements typiques sont illustrés sur la **Figure III.17** en prenant comme exemple le verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.1}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.9}$ et $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.7}$. Les résultats de l'ajustement sont résumés dans le **Tableau III.2**.

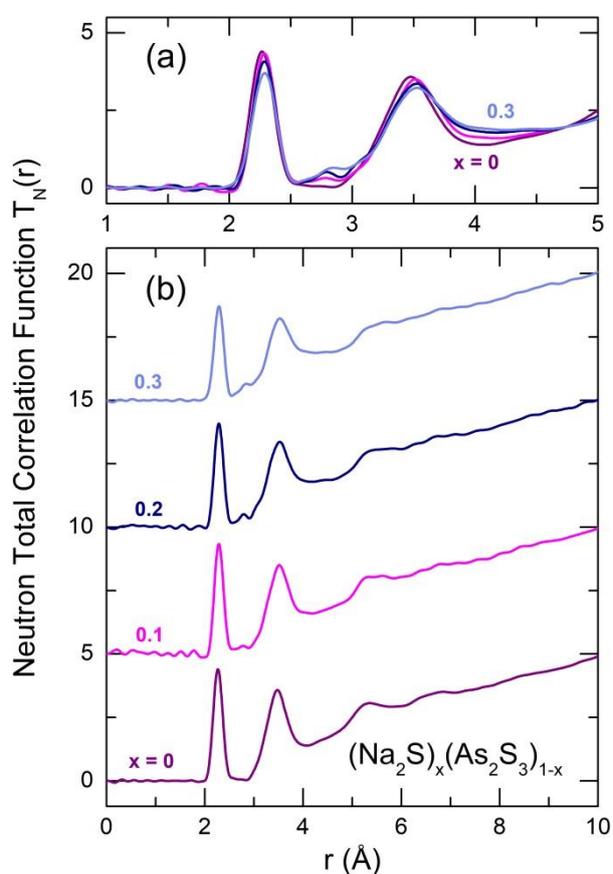


Figure III.16 : Fonctions de corrélations totale de type Faber-Ziman obtenus par la diffusion neutrons pour les verres quasi-binaires $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$, $0 \leq x \leq 0,3$: (a) une partie du $T_N(r)$ à faible- r , (b) l'ensemble des fonctions de corrélation totale.

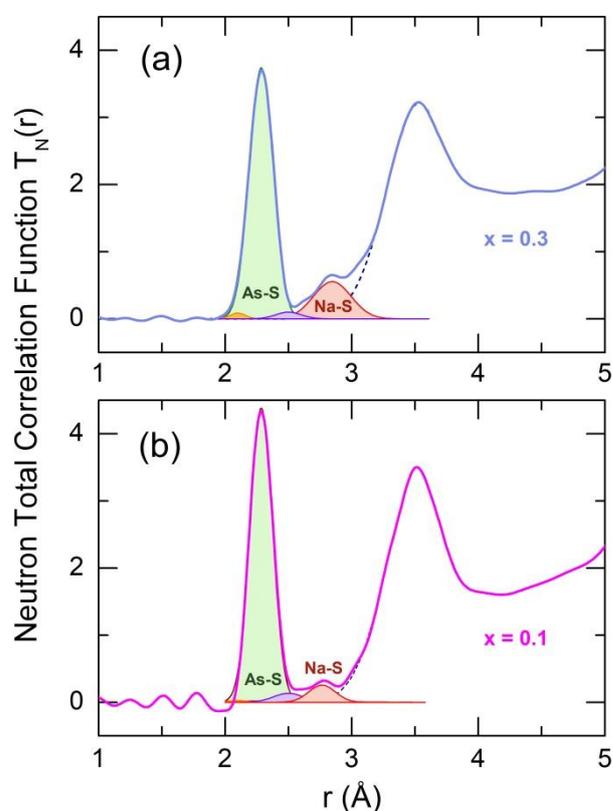


Figure III.17 : L'attribution des corrélations dans les fonctions de corrélations totales obtenues par la diffusion de neutrons pour des verres (a) $x = 0,3$, et (b) $x = 0,1$. Les corrélations S-S, As-S, As-As et Na-S sont surlignées en jaune, vert, violet et rouge clair, respectivement.

Un examen attentif de $T_N(r)$ révèle qu'un ajustement à trois pics (les pics NN de As-S et Na-S, et un pic du deuxième voisin) est insuffisant pour $\text{g-As}_2\text{S}_3$ et $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$. Un faible pic à ≈ 2.08 Å et une caractéristique distincte à ≈ 2.5 Å sont particulièrement supposés, reflétant la présence de liaisons homopolaires S-S et As-As, également confirmées par les fréquences d'élongations S-S et As-

As dans les spectres Raman à 470-490 cm^{-1} et $\approx 230 \text{ cm}^{-1}$, respectivement (voir Références [79, 85, 95] et **Figure III.7(a)**). Le désordre chimique observé $\chi = \frac{N_{\text{As-As}}}{N_{\text{As-S}} + N_{\text{As-As}}} = \frac{N_{\text{S-S}}}{N_{\text{S-As}} + N_{\text{S-S}}}$ est faible et ne dépend guère de x , $0.02 \leq \chi \leq 0.04$, **Tableau III.2**.

Tableau III.2 : Distances interatomiques r_{ij} et nombres des coordinations N_{ij} des verres $\text{Na}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$

| Na_2S Fraction | $r_{\text{S-S}}$ (Å) | $N_{\text{S-S}}$ | $r_{\text{As-S}}$ (Å) | $N_{\text{As-S}}$ | $r_{\text{As-As}}$ (Å) | $N_{\text{As-As}}$ | $r_{\text{Na-S}}$ (Å) | $N_{\text{Na-S}}$ |
|-----------------------------------|----------------------|------------------|--------------------------|-------------------|---------------------------|--------------------|--------------------------|-------------------|
| 0 | 2.04 | 0.03 | 2.264 | 2.90 | 2.54 | 0.05 | – | – |
| 0.1 | a) | a) | 2.285 | 2.86 | 2.52 | 0.11 | 2.77 | 4.0 |
| 0.2 | 2.08 | 0.04 | 2.285 | 2.90 | 2.51 | 0.05 | 2.82 | 3.9 |
| 0.3 | 2.10 | 0.10 | 2.287 | 2.91 | 2.50 | 0.08 | 2.84 | 3.7 |

a) le pic du voisin le plus proche S-S est trop faible pour être quantifié de manière fiable

III.5.6 FPMD sur des verres $\text{Na}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$

La dynamique moléculaire des premiers principes (FPMD) utilisant l'approximation de gradient généralisé (GGA) avec les fonctions PBE ou PBEsol donne généralement des distances interatomiques surestimées pour les chalcogénures et les pnictides [115, 116]. La modélisation de $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.7}$ n'est pas une exception à la règle.

III.5.6.1 Comparaison avec les fonctions de corrélation expérimentale et partielle

Le facteur de structure neutronique $S_{\text{N}}^{\text{MD}}(Q)$ calculé via GGA/PBEsol révèle un déplacement systématique des vibrations (oscillations) à Q moyennes et élevées vers des vecteurs de diffusion plus faibles par rapport aux données expérimentales, **Figure III.18**, conduisant à des distances plus importantes dans l'espace r , **Figure III.19**. L'utilisation de la fonction d'échange-corrélation **PBE0** hybride combinant la solution exacte de **Hartree-Fock** et de DFT [60, 61] améliore significativement l'accord à Q haute et basse, de manière similaire à un autre hybride B3LYP [115]. Il existe encore quelques différences dans la forme du FSDP et du PP, mais elles sont faibles et probablement liées à la taille insuffisante de la boîte de simulation, 22.17 Å, pour une description adéquate de l'ordre de l'**IRO** dans un vrai verre. Un comportement similaire est souvent observé lors de la modélisation FPMD des verres dans de petites boîtes [117] utilisées en raison des coûts de simulation élevés.

Les facteurs de structure partielle $S_{ij}(Q)$ calculés via GGA/PBE0 sont indiqués dans la **Figure III.20**. Comme pour les As_2S_3 [96, 118] vitreux, nous notons que l'origine du FSDP provient des corrélations As-As et, dans une certaine mesure des corrélations As-S. Les principaux pics des partiels Na-Na et Na-As sont responsables de l'asymétrie émergente du PP expérimental au voisinage de 1.8 Å⁻¹, **Figure III.13(a)**. On note aussi un pic distinct à Q basse à 0.7 Å⁻¹ sur $S_{\text{NaNa}}(Q)$ qui reflète un peu d'ordre intermédiaire des cations sodium.

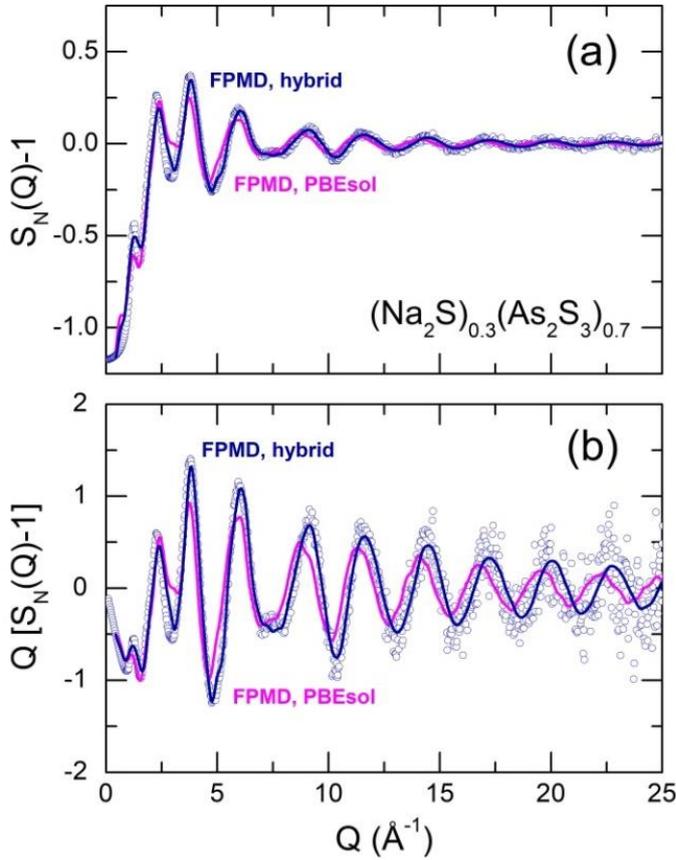


Figure III.18 : (a) Facteur de structure neutronique expérimental $S_N(Q)-1$ et (b) fonction d'interférence $Q[S_N(Q)-1]$ pour le verre $(Na_2S)_{0.3}(As_2S_3)_{0.7}$ (cercles) et les fonctions $S_N^{MD}(Q)$ obtenus en utilisant le GGA avec les fonctions PBE_{sol} (magenta) et $PBE0$ (bleu foncé).

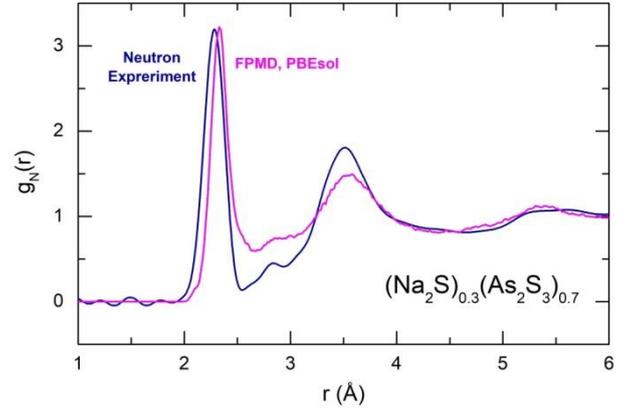


Figure III.19 : Fonction expérimentale de distribution des paires de neutrons $g_N(r)$ pour le verre $(Na_2S)_{0.3}(As_2S_3)_{0.7}$ (bleu) et sa réplique FPMD (magenta) obtenue à l'aide de la fonction GGA/ PBE_{sol} .

L'ensemble des partiels $g_{ij}(r)$ calculé via GGA/ PBE_{sol} est présenté sur la **Figure III.20**. Comme prévu, les corrélations As-S sont prédominantes dans le pic expérimental à 2.28 Å, tandis que leurs homologues Na-S représentent la composante principale du pic à 2.8 Å, **Figure III.15(a)**.

Les partiels S-S et As-As en espace réel présentent des corrélations de premier voisin à 2.07 et 2.48 Å, respectivement, indiquant un désordre chimique χ dans le verre $(Na_2S)_{0.3}(As_2S_3)_{0.7}$.

La valeur calculée de χ , $\chi^{MD} = 0.06$, est légèrement supérieure au résultat expérimental, $\chi = 0.04 \pm 0.01$, **Tableau III.2**.

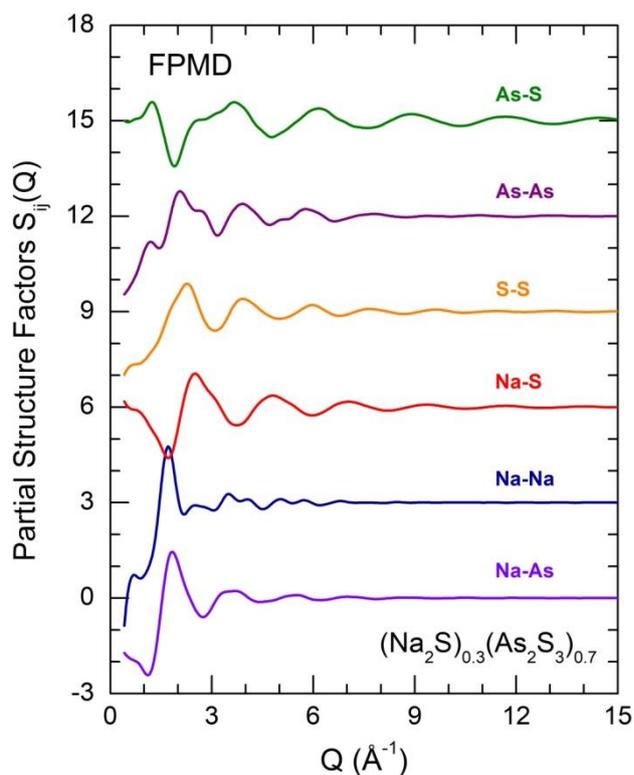


Figure III.20 : Facteurs de structure partielle du FPMD $S_{ij}(Q)$ pour le verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.7}$ obtenus en utilisant la fonction d'échange - corrélation hybride GGA/PBE0.

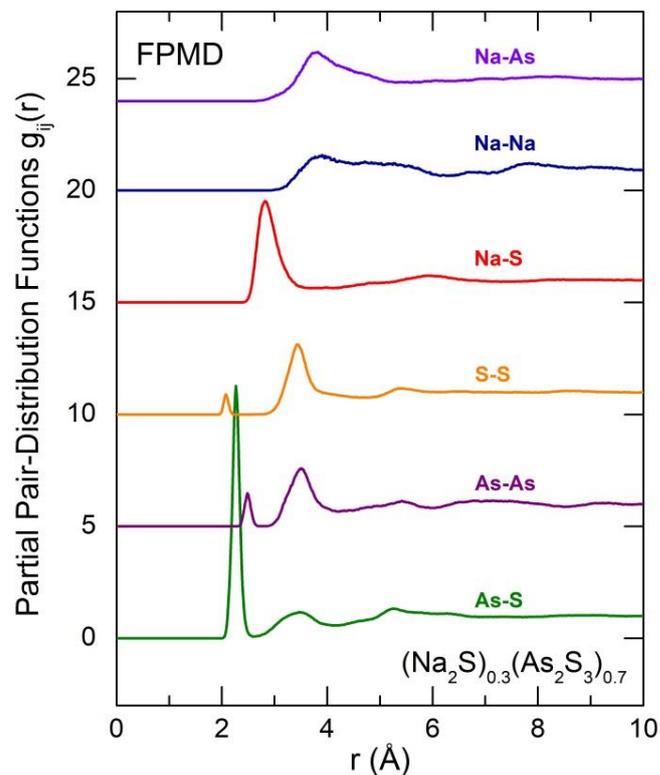


Figure III.21 : Fonctions de distribution des paires partielles $g_{ij}(r)$ obtenus via FPMD GGA/PBE0 pour les paires atomiques : Na-As (violet), Na-Na (bleu foncé), Na-S (rouge), S-S (orange), As-As (violet) et As-S (vert).

III.5.6.2 Coordination de l'arsenic, du soufre terminal et du sodium

Les numéros de coordination partiels pour l'arsenic, le soufre et le sodium sont donnés dans les **Figures III.22 et III.23**. La coordination trigonale de l'arsenic est clairement dominante ; 98.4 % des espèces As ont trois plus proches voisins NN de soufre et/ou de l'arsenic, déterminés en utilisant la distance de coupure à 2.62 Å, ce qui correspond à un net minimum de la fonction de distribution partielle par paires $g_{\text{AsS}}(r)$, **Figure III.21**. La fraction des NN dissemblables de (S) et similaires de (As) pour l'atome central d'arsenic est indiquée dans l'encart sous la forme de statistiques $\text{As}(\text{S}_{3-m}\text{As}_m)$. Les pyramides d' AsS_3 ($m=0$) semblent être les entités majoritaires (80 %) ; le désordre chimique observé est reflété par 19 % des unités pyramidales ayant une liaison homopolaire AsS_3 ($m = 1$).

Dans la coordination locale du soufre $N_{\text{S-X}} = 1.75$, où $X = \text{As}$ ou S , on note que $N_{\text{S-X}}$ est le numéro de coordination partiel, lié uniquement aux paires atomiques S-As ou S-S. Le soufre doublement coordonné est prédominant (74.8 %). La population de soufre terminal $\text{S}(t)$, $N_{\text{S-As}} = 1$, est inférieure d'un facteur de 3 (23,6 %), et correspond presque à la valeur attendue de 25 %, selon une relation stœchiométrique simple $\text{Na}_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_3 = 2\text{AsS}(t)\text{S}(b)_{2/2}^- + 2\text{Na}^+$, où $\text{S}(b)$ correspond au soufre pontant, $N_{\text{S-As}} = 2$.

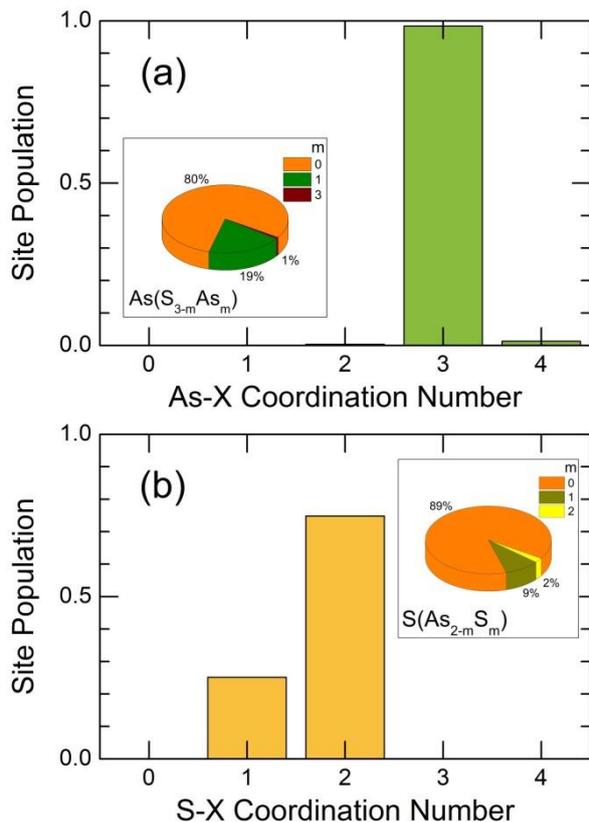


Figure III.22 : Numéros de coordination partiels pour (a) l'arsenic, N_{As-X} , et (b) le soufre, N_{S-X} , où $X = As$ ou S , intégrés en utilisant la distance de coupure de 2,62 Å, correspondant à un net minimum à $g_{AsS}(r)$. Les encarts montrent les distributions de NN pour les atomes centraux en coordination locale trigonale (As) ou double (S) comme la fraction des atomes semblables m pour As, $As(S_{3-m}As_m)$ et S, $S(As_{2-m}S_m)$.

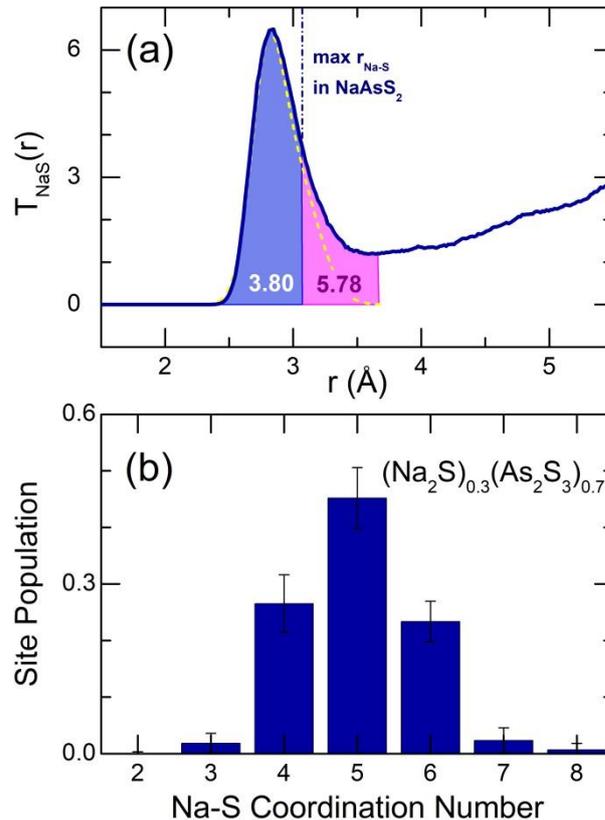


Figure III.23 : (a) Fonction de corrélation partielle $T_{NaS}(r)$ avec deux distances de coupure différents : 3,07 Å, correspondant à la distance maximale Na-S dans le $NaAsS_2$ monoclinique, et 3,67 Å, correspondant à un minimum plat sur $g_{NaS}(r)$; les nombres indiquent la valeur N_{Na-S} pour chaque coupure ; et (b) distribution des nombres de coordination partiels pour le sodium, déterminée en utilisant la distance de coupure de 3,35 Å.

Le calcul de la coordination locale du sodium est moins simple puisque la fonction de corrélation de paires $g_{NaS}(r)$ partielle a une longue queue à r élevé sans minimum bien défini, **Figure III.21**. La **Figure III.23(a)** révèle plusieurs approches. (1) En prenant comme distance de coupure, la distance interatomique maximale Na-S dans le $NaAsS_2$ monoclinique, $r_{Na-S}^{max} = 3.07$ Å [76], le nombre de coordination Na-S semble être $N_{Na-S} = 3.80$. Un ajustement direct de $T_{NaS}(r)$ avec trois gaussiens reproduit bien la forme asymétrique de la fonction de corrélation partielle du Na-S en dessous de 4 Å, en supposant que les deux premiers pics à 2.79 et 3.00 Å représentent les contacts NN de Na-S, tandis que le troisième pic à 3.65 Å est lié aux seconds voisins. La ligne jaune pointillée de la **Figure III.23(a)** montre la somme des deux contributions NN et donne $N_{Na-S} = 4.55$. (3) Enfin, une approche prudente, en prenant comme distance de coupure un minimum peu profond dans $g_{NaS}(r)$ à 3.67 Å, donne $N_{Na-S} = 5.78$ (la zone intégrée mise en évidence en magenta). Avec ces trois scénarios, on peut conclure :

- Le nombre de coordination moyen Na-S $\langle N_{Na-S} \rangle$ est inférieur à six ;

- Certains contacts distants de Na-S, $3.1 \lesssim r_{\text{Na-S}} \lesssim 3.7 \text{ \AA}$, semblent être les corrélations de deuxième voisin similaires aux paires atomiques Na-As et Na-Na, qui présentent une population non négligeable sur la plage indiquée de r , **Figure III.21** ;
- la meilleure estimation de la coordination moyenne NN de Na-S est $4.5 \leq \langle N_{\text{Na-S}} \rangle \leq 5.5$.

La **Figure III.23(b)** montre une large distribution des numéros de coordination locaux de Na-S, correspondant à la distance de coupure de 3.35 \AA et à $\langle N_{\text{Na-S}} \rangle = 5$. On note une distribution presque symétrique centrée sur $N_{\text{Na-S}} = 5$ et deux fractions comparables de sodium quadruple (4-fold) et sextuple (6-fold).

III.5.6.3 Distributions angulaires

Les distributions sélectionnées liaison-angle $B(\theta)$ sont résumées dans la **Figure III.24**. La distribution des angles S-As-S est presque symétrique, centrée à $97,8^\circ$. La géométrie des unités pyramidales AsS_3 est similaire à celle des unités monocliniques de As_2S_3 [74] et de NaAsS_2 [76], comme le montre le $B(\theta_{\text{SAsS}})$ respectif. En revanche, la connectivité pyramidale, reflétée par $B(\theta_{\text{AsSAs}})$, est variable et présente trois contributions majeures à 89° , 101° et 120° , mises en évidence dans la **Figure III.24(b)** par des couleurs différentes.

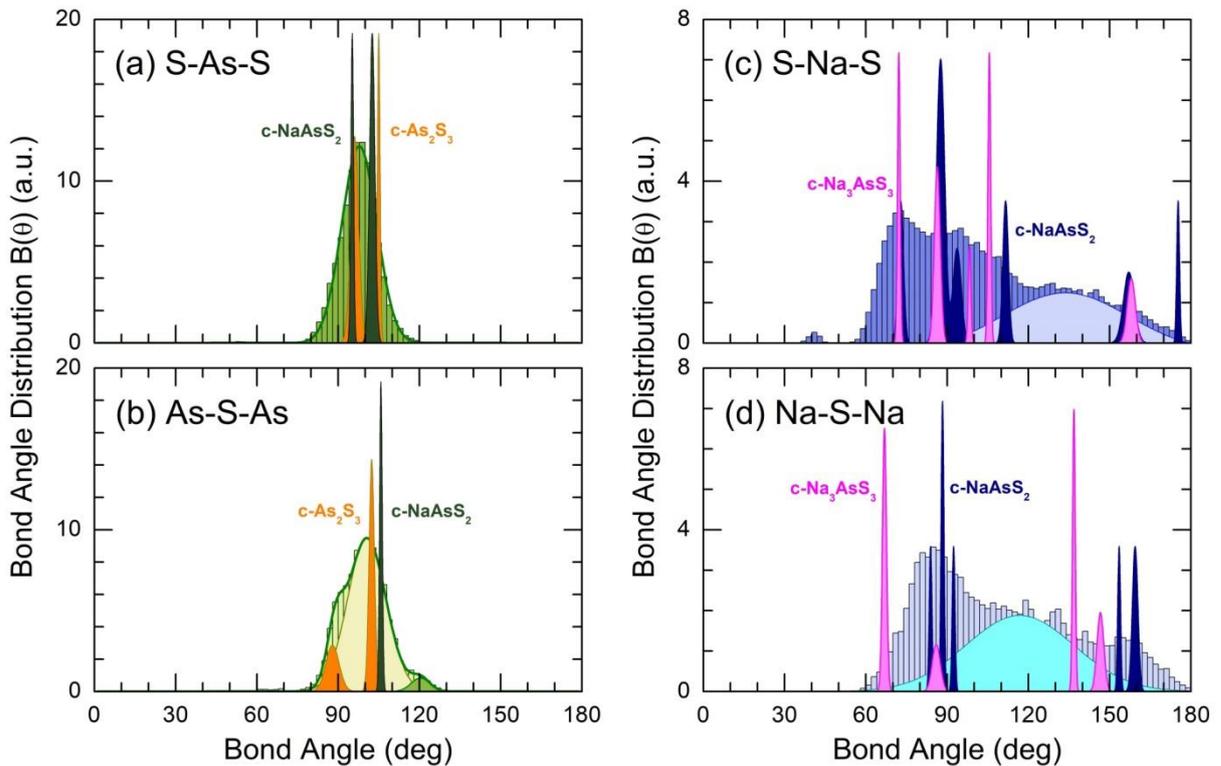


Figure III.24 : Distributions sélectionnées liaison-angle $B(\theta)$ pour le verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.7}$: (a) S-As-S, (b) As-S-As, (c) S-Na-S, et (d) Na-S-Na. Les données sur les cristaux de l' As_2S_3 monoclinique [74], du NaAsS_2 monoclinique [76] et du Na_3AsS_3 cubique [77] sont également présentées. Les résultats d'ajustement pour $B(\theta_{\text{AsSAs}})$, $B(\theta_{\text{SNaS}})$, et $B(\theta_{\text{NaSNa}})$ sont mis en évidence dans des couleurs différentes (voir le texte pour plus de détails).

La connectivité pyramidale de c-As₂S₃ et c-NaAsS₂, également illustrée sur la **Figure III.24 (b)**, ne reproduit que partiellement celle du verre (Na₂S)_{0.3}(As₂S₃)_{0.7}. La contribution à l'angle élevé, $\langle \theta_{\text{AsSAs}} \rangle = 120^\circ$, est absente dans les cristaux.

Les distributions liées au sodium $B(\theta_{\text{SNaS}})$ et $B(\theta_{\text{NaSNa}})$ sont réparties sur une large plage angulaire, $30^\circ \leq \theta_{\text{SNaS}} \leq 180^\circ$ et $50^\circ \leq \theta_{\text{NaSNa}} \leq 180^\circ$, respectivement, dans le verre (Na₂S)_{0.3}(As₂S₃)_{0.7} et dans les thioarsénates du sodium cristallins. Essentiellement, la géométrie des polyèdres de Na-S dans le verre rappelle celle du NaAsS₂ monoclinique [76] et du Na₃AsS₃ cubique [77], **Figure III.24(c)**. Cependant, une faible contribution à de petits angles, $\langle \theta_{\text{SNaS}} \rangle = 41^\circ$, et une large composante significative à θ élevé, $\langle \theta_{\text{SNaS}} \rangle = 134 \pm 2^\circ$, mis en évidence en bleu clair, **Figure III.24(c)**, ne sont observées que pour le vitreux (Na₂S)_{0.3}(As₂S₃)_{0.7}. La connectivité des polyèdres Na-S est assez similaire à celle du NaAsS₂ monoclinique, mais aussi seulement partiellement. Une large contribution aux angles moyens Na-S-Na, $\langle \theta_{\text{NaSNa}} \rangle = 117 \pm 2^\circ$, mise en évidence en cyan sur la **Figure III.24(d)**, est manquante dans les cristaux.

III.5.6.4 Anneaux, chaînes et cavités

Le verre matrice As₂S₃ est caractérisé par un réseau désordonné quasi-continu ; 97 % des espèces d'arsenic et de soufre sont reliées en une seule pièce. Les verres de thioarsénate de sodium ont une matrice hôte fragmentée, comme le montre la température de transition vitreuse fortement réduite. Dans le verre (Na₂S)_{0.3}(As₂S₃)_{0.7}, seuls les deux tiers de As et S forment un seul fragment connecté, les espèces restantes sont soit isolées, soit forment de petits clusters : unités pyramidales AsS₃, chaînes oligomères liées par sommet ou arête, reliées entre elles par le sodium, **Figure III.25**.

La topologie du fragment connecté dans le (Na₂S)_{0.3}(As₂S₃)_{0.7}, est également différente de celle du verre g-As₂S₃. Ce dernier est presque exclusivement composé des anneaux As_pS_q, où $p \approx q$ et $3 \leq p+q \leq 35$ [95,96] alors que le premier représente un mélange de chaînes (57 %) et des anneaux (43 %). Les statistiques calculées des anneaux sont présentées sur la **Figure III.26(b)** et sont principalement caractérisées par de petits anneaux, $p+q \leq 11$, tandis que les chaînes sont longues et se composent essentiellement de pyramides liés par sommet CS-AsS_{3/n} avec du soufre terminal S(*t*), $n = 1$, et du soufre pontant S(*b*), $n = 2$, **Figure III.26(a)**.

L'amplitude du pic principal à $Q1 \approx 2,4 \text{ \AA}^{-1}$ avec l'augmentation de la teneur en sodium **Figure III.13**, suggère une densité de tassement plus élevée dans les verres de thioarsénate de sodium, confirmée par le nombre de densité macroscopique. Une conclusion similaire peut être tirée en calculant le volume des cavités microscopiques dans (Na₂S)_{0.3}(As₂S₃)_{0.7} via le code pyMolDyn [73], en appliquant les constructions de **Dirichlet-Voronoi** et en utilisant les positions atomiques et un rayon de rupture de la particule d'essai, 2,6 Å dans notre cas.

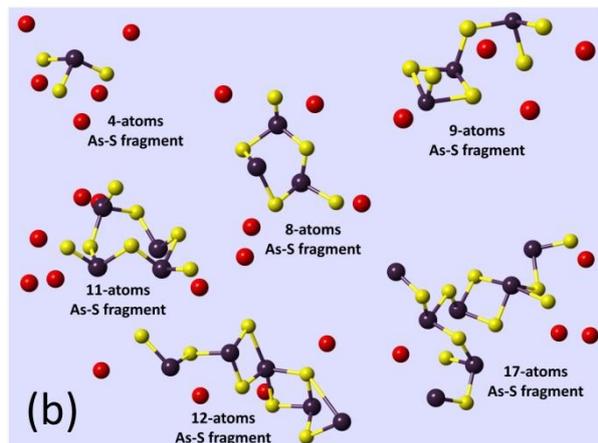
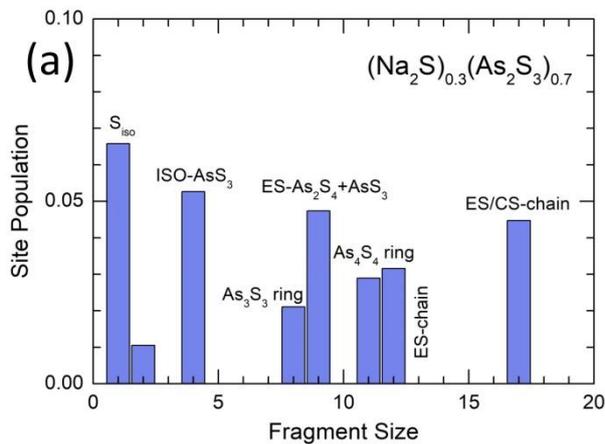


Figure III.25 : Les petits fragments As-S formant un sous-réseau déconnecté de As-S dans le verre $g-(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.7}$: (a) statistiques des petites unités As-S, et (b) exemples typiques présents dans la boîte de simulation du FPMD.

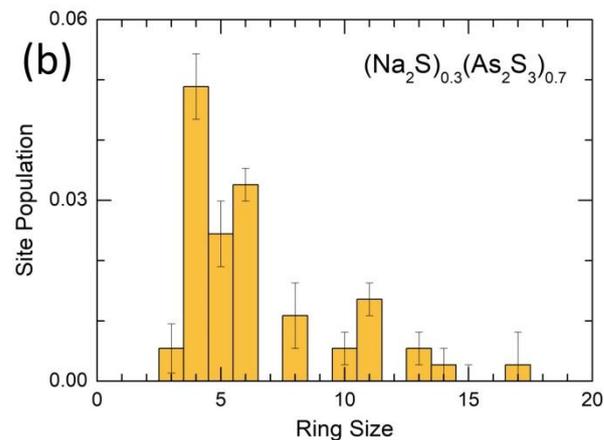
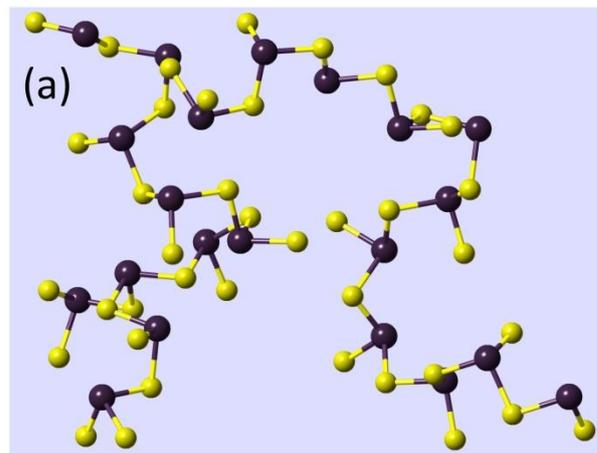


Figure III.26 : (a) Une chaîne As-S constituée de 60 atomes avec des unités pyramidales liés par sommet CS-AsS_{3/n}, où $n = 1, S(t)$, ou $2, S(b)$, et (b) les statistiques sur les anneaux dans le verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.7}$.

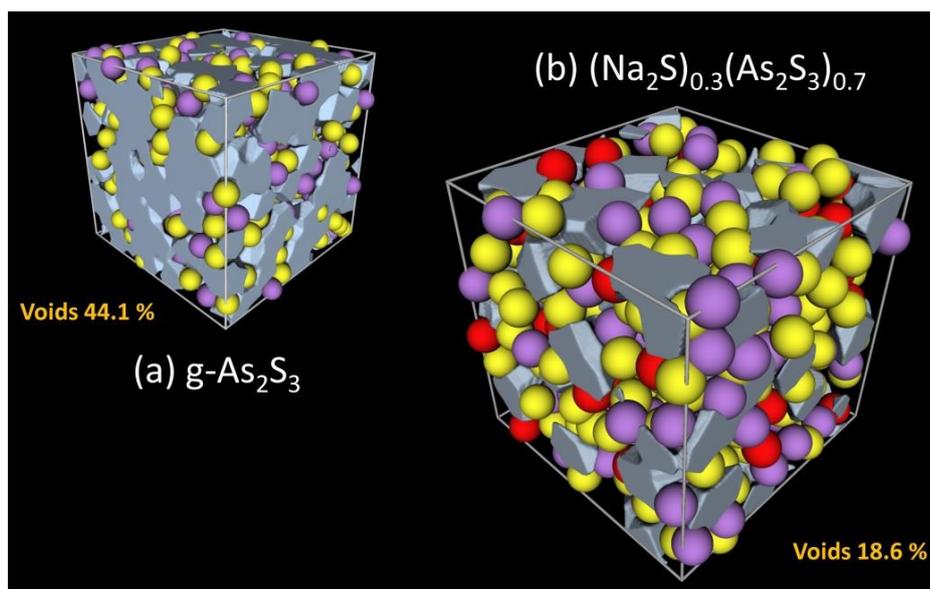


Figure III.27 : Les Cavités dans (a) $g\text{-As}_2\text{S}_3$ [95] et (b) $g-(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.7}$, obtenues à l'aide du programme pyMolDyn [73]. La fraction de vides normalisée au volume de la boîte de simulation a diminué d'un facteur de 2,4, passant de 44,1 % à 18,6 %, pour le verre de thioarsénate de sodium.

Les résultats, présentés sur la **Figure III.27**, indiquent une diminution significative du volume total des vides, normalisé à la taille de la boîte de simulation FPMD, de 44.1 % dans le verre As_2S_3 [95] à 18.6 % pour le thioarsénate de sodium vitreux. Cette tendance est observée précédemment dans les verres de thioarsénate et de thiogermanate d'argent [99,119] et représente un comportement typique pour les verres de chalcogénures métalliques.

III.5.6.5 Les Soufres isolés

Une petite partie du soufre n'a pas d'arsenic comme le plus proche voisin, nous les appelons soufre isolé S_{iso} . La fraction de soufre isolée s'est avérée être $\text{S}_{\text{iso}}/\text{S}_{\text{total}} = 6.2\%$, et ces espèces ne sont liées qu'au sodium, **Figure III.28**. L'origine du soufre isolé dans les sulfures métalliques cristallins ternaires et plus, est directement liée aux relations stœchiométriques et aux contraintes de coordination. Le réseau cubique de l'argyrodite $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 = 4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ contient 1/3 de soufre isolé et 2/3 de soufre dans les tétraèdres GeS_4 , tous reliés par l'argent [104].

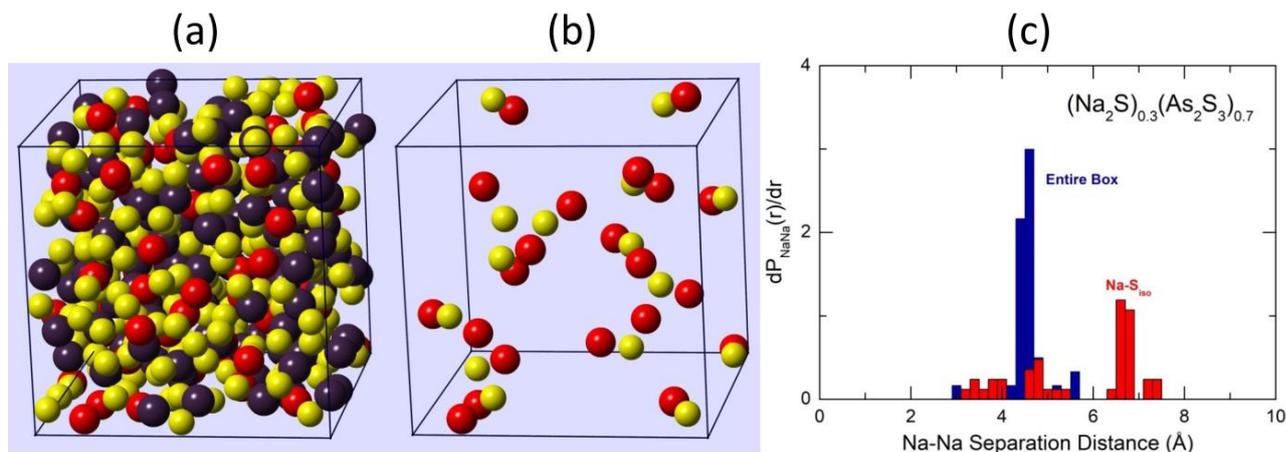


Figure III.28 : Soufre isolé dans du verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.7}$: (a) la boîte de simulation FPMD entière contenant 440 atomes (60 Na, 140 As, 240 S), (b) les espèces de soufre isolées connectés aux cations de sodium, et (c) les distances de séparation moyennes Na-Na pour la boîte entière (bleu) et les fragments connectés Na-S_{iso} (rouge).

Dans les thiogermanates et thioarsénates d'argent et de thallium vitreux, les espèces de soufre isolées apparaissent bien en dessous des limites attendues, $\text{M}_2\text{S}/\text{GeS}_2 = 2$ et $\text{M}_2\text{S}/\text{As}_2\text{S}_3 = 3$, et en concentrations substantielles, $0.21 \leq \text{S}_{\text{iso}}/\text{S}_{\text{tot}} \leq 0.28$, pour $x = 45\text{-}50$ mol.% M_2S [101]. De même, la modélisation FPMD du verre équimolaire $(\text{Na}_2\text{S})_{0.5}(\text{GeS}_2)_{0.5}$ [95] a montré la présence de 23.5 % de soufre isolé. En moyenne, chaque espèce de soufre isolée est reliée à deux cations voisins, $\text{M}/\text{S}_{\text{iso}} \cong 2$, et ensemble, ils forment de larges voies traversant toute la boîte de simulation et assurant une conductivité ionique élevée, **Figure III.29** [101]. Ce schéma caractéristique n'est pas encore atteint dans le verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.7}$. L'analyse de la connectivité de la distribution du sodium $\text{P}_{\text{NaNa}}(r)$ montre, **Figure III.28(c)**, que la distance moyenne de séparation Na-Na sur l'ensemble de la boîte de simulation est centrée à 4.5 Å pour plus de 70 % du sodium, tandis que les contacts Na-Na les plus

fréquents entre les unités Na-S_{iso} se produisent à 6.7 Å (> 50 % des espèces de sodium impliquées). En d'autres termes, les unités Na-S_{iso} sont encore très éloignées les unes des autres et ne contribuent pas de manière substantielle au transport d'ions Na⁺. Ceci est cohérent avec la faible conductivité du sodium dans le verre (Na₂S)_{0.3}(As₂S₃)_{0.7}, 2.10⁻¹¹ S.cm⁻¹ à température ambiante, également caractérisé par une énergie d'activation élevée, E_a = 0.80n ± 0.04 eV, par rapport au verre (Na₂S)_{0.33}(GeS₂)_{0.67} glasses, 7.10⁻⁸ S cm⁻¹ et 0.54 eV [121].

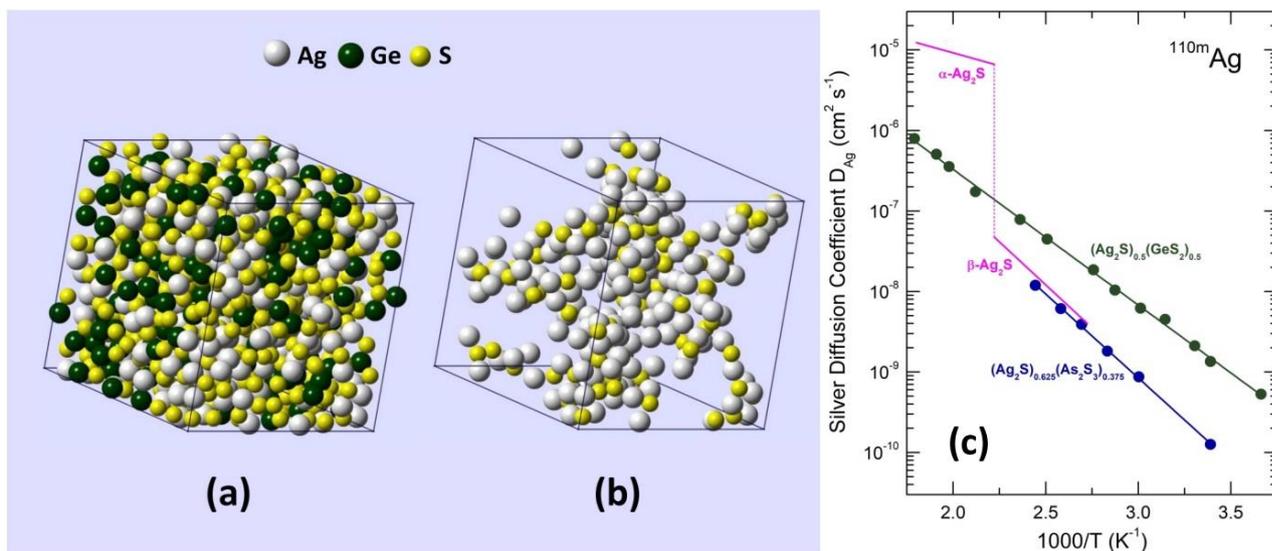


Figure III.29 : Voies de conduction préférentielle dans les thiogermanates d'argent vitreux [101] et diffusion des traceurs ^{110m}Ag dans les polymorphes cristallins Ag₂S à haute et basse température, et les verres de sulfure d'argent. Boîte de simulation FPMD pour le verre (Ag₂S)_{0.45}(GeS₂)_{0.55} : (a) la boîte entière, (b) l'espèce de soufre isolée S_{iso} avec les cations Ag connectés, Ag/S_{iso} = 2.1 ± 0.1 ; (c) les coefficients de diffusion du traceur d'argent dans α- et β-Ag₂S [120] et les verres de thioarsénate et de thiogermanate d'argent [101].

III.5.7 La variété chimique et topologique dans les verres Na₂S–As₂S₃

Les résultats du FPMD indiquent que le verre (Na₂S)_{0.3}(As₂S₃)_{0.7} présente des tendances chimiques et topologiques compliquées par rapport au comportement attendu suggéré par le diagramme de phase d'équilibre Na₂S-As₂S₃ [78]. Deux composés ternaires sont signalés dans ce système en plus des membres terminaux binaires : l'orpiment/anorpiment monoclinique As₂S₃ [74, 94] et la cubique à faces centrées Na₂S [75]. Le métathioarsénate monoclinique NaAsS₂ (x = 0.5) est constitué de chaînes liées par le sommet CS-(AsSS_{2/2})_∞, [75] tandis que l'orthothioarsénate cubique Na₃AsS₃ (x = 0.75) est constitué de pyramides AsS₃ [77] ; les entités As-S sont reliées par le sodium. Compte tenu de la teneur en sodium du verre (Na₂S)_{0.3}(As₂S₃)_{0.7}, on pourrait s'attendre à des domaines fragmentés contenant des anneaux AspSq (57 %) et des chaînes CS-(AsSS_{2/2})_k avec des espèces voisines Na (43 %). Le réseau simulé diffère de ces attentes, tant chimiquement que topologiquement. Premièrement, les monomères Na₂S_{iso}, les pyramides AsS₃ et les clusters ES-As₂S₄ avec des espèces de sodium connectées semblent être des variétés chimiques inattendues, absentes dans le diagramme de phase d'équilibre pour cette composition particulière ou absentes complètement. En plus des chaînes ou fragments de chaînes CS-

(AsSS_{2/2}) attendus, on a observé des entités de réticulation, des oligomères (ES⁻), des oligomères mixtes (ES⁻ ou CS⁻), **Figure III.25**. Enfin, les statistiques des anneaux d'AspSq changent considérablement par rapport à l'As₂S₃ cristallin et vitreux, révélant la dominance des petits anneaux et l'absence d'entités à 12 atomes (As₂S₃ cristallin) ou de grandes variétés, $14 \leq p+q \leq 30$ (As₂S₃ vitreux), **Figure III.30**. Les caractéristiques observées et les différences inattendues sont cohérents avec notre étude Raman des verres (Na₂S)_x(As₂S₃)_{1-x} soutenue par la modélisation DFT, **Figures III.10** et **III.11**.

Malgré la teneur en sodium plutôt faible dans le verre (Na₂S)_{0.3}(As₂S₃)_{0.7}, 13.6 at.% Na, les fonctions de distribution des paires partielles liées au sodium présentent également des tendances inhabituelles. Dans une certaine mesure, elles rappellent même l'orthothioarsénate riche en sodium Na₃AsS₃ ($x = 0.75$, 42.9 at.% Na). En particulier, le $g_{\text{NaNa}}(r)$ présente une queue à r basse entre $3.1 \leq r_{\text{NaNa}} \leq 3.6$ Å **Figure III.31(c)**, également visible dans la **Figure III.28(c)**. Les corrélations Na-Na les plus courtes dans le NaAsS₂ monoclinique (25 at.% Na) ne se produisent qu'à 4.0 Å, tandis que le Na₃AsS₃ cubique révèle de courts contacts Na-Na à 3.4 Å. En d'autres termes, le sodium dans $g_{\text{NaNa}}(r)$ commence à montrer une distribution non aléatoire avec des domaines riches en Na. À x plus élevé, ces domaines seraient connectés et produiraient des voies de conduction préférentielles avec une forte mobilité ionique expliquant un transport ionique plus rapide dans les verres par rapport à des homologues cristallins ayant une teneur en cations mobiles comparable. Le dernier phénomène est bien connu pour les conducteurs ioniques, vitreux et cristallins [121, 128].

Une large distribution des corrélations du second voisin Na-S dans le verre (Na₂S)_{0.3}(As₂S₃)_{0.7}, **Figure III.31(b)**, mentionnée précédemment en rapport avec l'incertitude dans la détermination du numéro de coordination local NN de Na-S, indique une nature assez désordonnée des contacts Na-S. Un fort désordre lié au sodium est également observé pour $g_{\text{NaNa}}(r)$, **Figure III.31(c)**. Les deux fonctions partielles Na-S et Na-Na ne révèlent pas une distinction claire entre les différentes coquilles de coordination au contraire des cristaux, où le premier et second voisin Na-S sont bien définis, **Figure III.31(b)**. En revanche, le premier et second voisin As-S sont nettement distingués dans les verres malgré le désordre inhérent et sont comparables à ceux des monocliniques As₂S₃ et NaAsS₂, **Figure III.31(a)**.

Une différence drastique liée au désordre structural des sous-réseaux d'As-S et de Na-S est également visible dans les dépendances angulaires $B(\theta)$ **Figure III.24**, et les distributions de coordination locale, **Figures III.22 et III.23**. Premièrement, la géométrie des unités pyramidales AsS₃ dans les verres n'est qu'un élargissement des paramètres cristallins dû à un désordre. En revanche, les polyèdres Na-S présentent certaines formes atypiques pour les cristaux, dont la population atteint 38 %, estimée comme la fraction des angles de liaison centrée sur $\theta_{\text{SNaS}} = 134^\circ$ par rapport à la surface totale de l'enveloppe angulaire S-Na-S, **Figure III.24(c)**. La connectivité atypique des pyramides AsS₃ est faible, 3.6 ± 0.4 %, déduite comme la fraction des angles As-S-As centrés à 120° , **Figure III.24(b)**.

En revanche, environ la moitié des connexions polyédriques Na-S ne se produisent pas dans les références cristallines, **Figure III.24(d)**.

La coordination trigonale de l'arsenic est bien préservée dans les verres et les cristaux. La coordination du sodium dans les thioarsénates cristallins est de six [75,77], le Na_2S binaire présente un environnement tétraédrique du sodium [75]. L'indice de coordination Na-S dominant dans le verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.7}$ est $N_{\text{Na-S}} = 5$ ($45 \pm 5 \%$) ; les espèces tétraédriques (27 %) et octaédriques (23 %) du sodium semblent être les entités minoritaires, **Figure III.23(b)**.

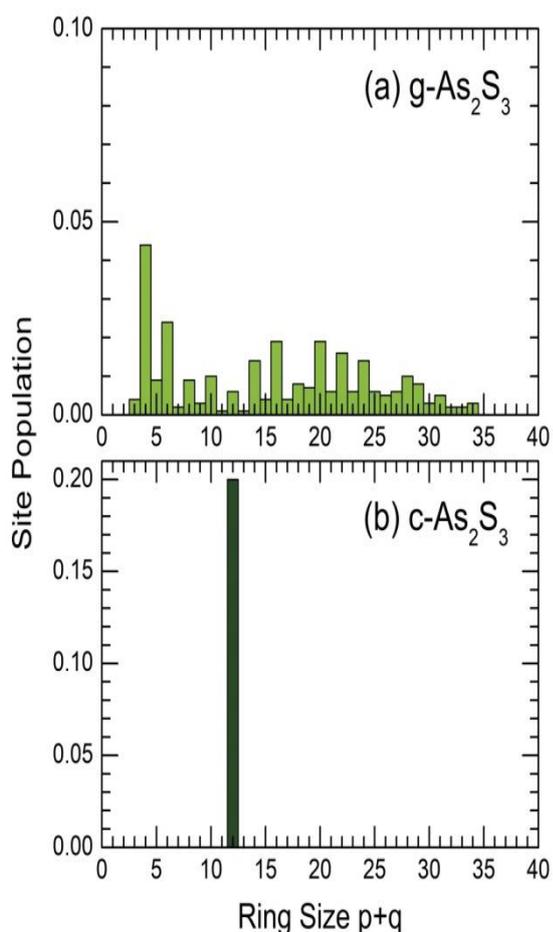


Figure III.30 : Statistiques sur les anneaux As_pS_q dans (a) le verre As_2S_3 et (b) l'orpiment monoclinique ou l'anorpiment triclinique.

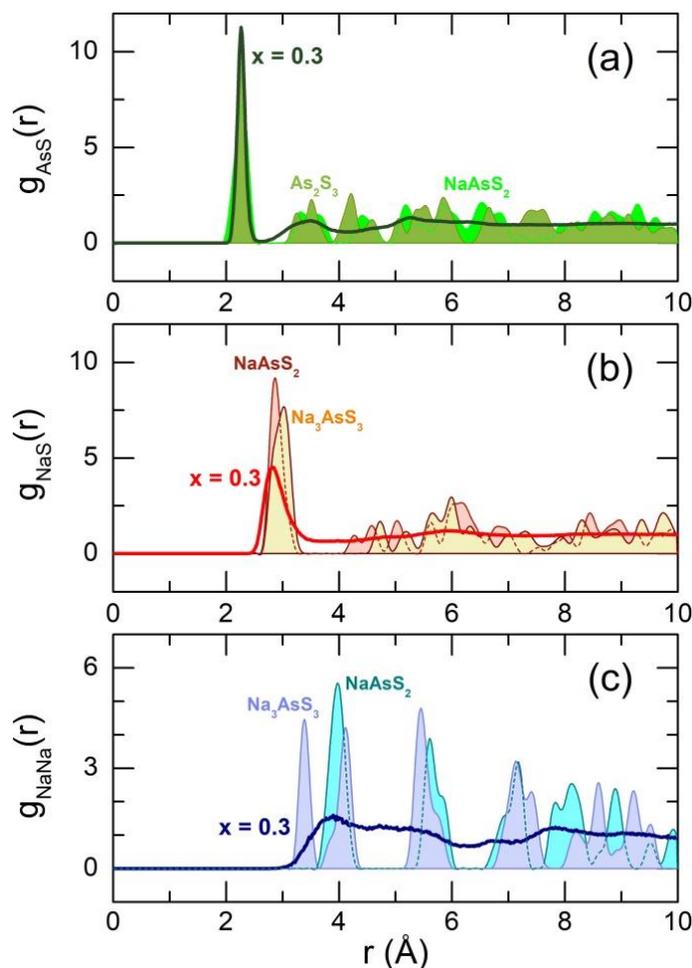


Figure III.31 : Fonctions de distribution des paires partielles dans le verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.7}$ par rapport aux références cristallines : (a) $g_{\text{AsS}}(r)$, (b) $g_{\text{NaS}}(r)$, et (c) $g_{\text{NaNa}}(r)$. Les données pour l' As_2S_3 [74] monoclinique et le NaAsS_2 , [76] et le Na_3AsS_3 [77] cubique sont calculées à partir des fichiers CIF à l'aide du programme XTAL [122]

Par rapport aux études FPMD rapportées sur les verres de sulfure de sodium et de lithium, nous constatons certaines tendances communes et aussi des différences. Un large éventail de motifs structuraux caractéristiques est également trouvé dans les verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{1-x}$, $0.33 \leq x \leq 0.75$, composés de 8 entités [100], et confirmés indépendamment par spectroscopie Raman, infrarouge et RMN 31P MAS [123]. Au contraire, les références cristallines rapportées, $\text{Na}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [124], $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$

[124] et Na_3PS_4 [125,126], ne fournissent que trois environnements typiques du phosphore ; les autres unités observées dans les verres semblent être métastables.

Les espèces de soufre isolées S_{iso} sont signalées dans des verres de thiogermanate de sodium [105], la composition équimolaire $(\text{Na}_2\text{S})_{0.5}(\text{GeS}_2)_{0.5}$ contient 23.5 % de S_{iso} , bien en dessous de la limite cristalline stœchiométrique de $\text{Na}_2\text{S}/\text{GeS}_2 = 2$ ($x = 0.67$). En revanche, une étude FPMD sur les verres du système $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ [104] montre l'apparition de soufre isolé uniquement au-dessus de $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=3$, conformément aux données cristallines.

III.6 Les études structurales du système quasi-binaire $\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2$

Avant de présenter et de discuter des spectres Raman des verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$, il est logique de commencer par les composés cristallins correspondants pour identifier les principaux motifs structuraux du système $\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2$. Trois cristaux ternaires de thiogermanate de sodium et deux membres binaires d'extrémités sont représentés sur la *Figure III.32*.

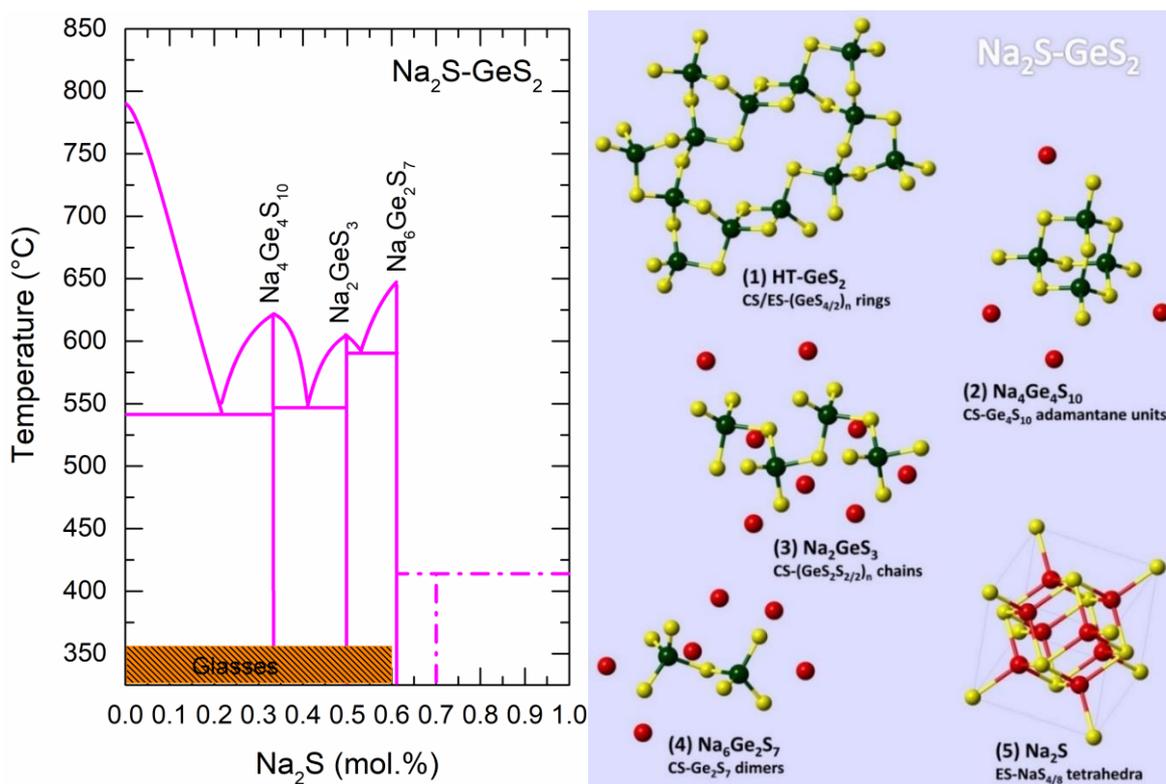


Figure III.32 : Diagramme de phase du système $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ et Composés cristallins dans le système pseudo-binaire $\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2$: (1) polymorphe monoclinique à haute température GeS_2 ($x = 0$), groupe spatial $P2_1/c$ [130], (2) orthorhombique $\text{Na}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ ($x = 0.33$), groupe spatial $Cmcm$ [131], (3) Na_2GeS_3 monoclinique ($x = 0.5$), groupe spatial $P2_1/c$ [132], (4) $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{S}_7$ monoclinique ($x = 0.60$), groupe spatial $C2/c$ [133], et (5) Na_2S cubique à face centrée ($x = 1$), groupe spatial $Fm\bar{3}m$ [75].

Les couches bidimensionnelles du HT-GeS₂ monoclinique [130] sont constituées par des tétraèdres liés par sommet CS-GeS₄ et formant des anneaux Ge_pS_q quadruples (p=q=2), sextuples (p=q=3) et même plus grand (p=q=8). Le réseau orthorhombique de Na₄Ge₄S₁₀ (x = 0.33) est constitué d'unités super-tétraédriques de type adamantanique CS-Ge₄S₁₀ maintenues ensemble par des cations de sodium [131]. Le monoclinique équimolaire Na₂GeS₃ (x = 0.5) révèle des chaînes infinies formées par des tétraèdres liés par sommet [CS-GeS(t)₂S(b)_{2/2}]_∞ reliés par des espèces de Na [132]. Le réseau monoclinique du pyrothiogermanate de sodium Na₆Ge₂S₇ (x=0.60) est constitué par les dimères liés par sommet CS-Ge₂S₇ avec le sodium voisin [133]. Enfin, le cubique à faces centrées cfc-Na₂S (x=1) contient des cations de sodium dans les positions tétraédriques du réseau de soufre [75].

III.6.1 Spectres Raman et modélisation DFT des cristaux et des verres Na₂S–GeS₂

III.6.1.1 Les cristaux Na₄Ge₄S₁₀, Na₂GeS₃, et Na₆Ge₂S₇

Les spectres Raman mesurés des thiogermanates ternaires sont présentés sur la *Figure III.33* et sont similaires à ceux publiés précédemment [134].

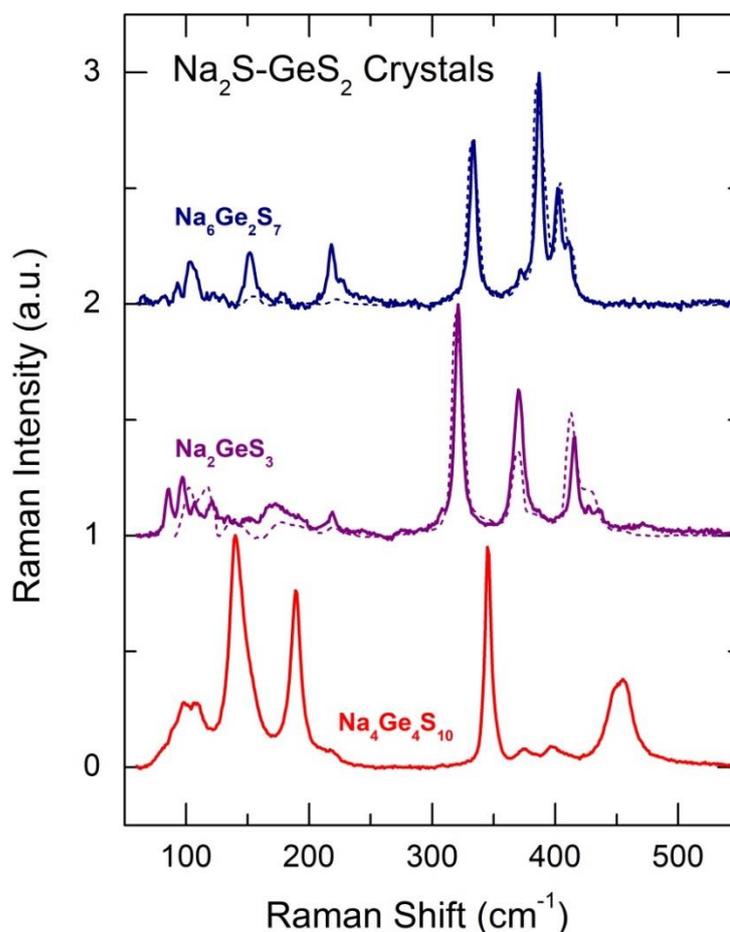


Figure III.33 : Spectres Raman de thiogermanates ternaires : Na₄Ge₄S₁₀ (ligne rouge continue) Na₂GeS₃ (ligne violette continue) et Na₆Ge₂S₇ (ligne bleu foncé continue), les résultats précédents [134] sont indiqués par les lignes pointillées.

Le $\text{Na}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ orthorhombique présente deux caractéristiques d'élongations du Ge-S : le mode haute-fréquence non résolu à 455 cm^{-1} , impliquant des oscillations du soufre terminal, et le mode de respiration en phase A_1 de la cage d'adamantane à 345 cm^{-1} .

Trois types principaux de vibrations d'élongations des chaînes infinies $[\text{CS-GeS}(t)_2\text{S}(b)_{2/2}]_\infty$ sont observés dans le Na_2GeS_3 monoclinique : La caractéristique haute-fréquence à 415 cm^{-1} implique le soufre terminal, les vibrations d'élongations symétriques et asymétriques du soufre pontage sont situées à 370 cm^{-1} . Enfin, le mode de respiration en phase A_1 apparaît à 322 cm^{-1} .

Le pyrothiogermanate de sodium $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{S}_7$ montre une élongation similaire du Ge-S. Les vibrations respiratoires en phase A_1 sont décalées à 333 cm^{-1} , les différences de fréquences d'élongation entre le soufre terminal et le soufre pontant semblent être plus faibles en raison d'une plus petite différence dans la longueur des liaisons, $\Delta r = r_b - r_t = 0.07\text{ \AA}$ [133] et $\Delta r = 0.09 \pm 0.03\text{ \AA}$ [132].

III.6.1.2 Spectres Raman des verres $\text{Na}_2\text{S-GeS}_2$

Les spectres Raman des verres de thiogermanate de sodium sont représentés sur la **Figure III.34**. Ils sont similaires à ceux rapportés précédemment [134]. Le verre matrice g- GeS_2 présente des caractéristiques vibratoires bien connues qui correspondent aux résultats de la diffraction des neutrons et des rayons X de haute énergie [80, 111, 135]. Ils sont reproduites par la modélisation de la DFT [136-138], **Figure III.35**: (1) le mode de respiration symétrique en phase A_1 de Ge-S dans les tétraèdres liés par sommet CS- GeS_4 à 344 cm^{-1} , (2) les vibrations respiratoires analogues A_1^c dans les tétraèdres liés par arête ES- GeS_4 à 372 cm^{-1} , (3) une caractéristique non résolue à 400 cm^{-1} contenant des contributions multiples des tétraèdres CS et ES, et enfin (4) le mode F_2 dans les tétraèdres ES- GeS_4 à 436 cm^{-1} .

Avec l'augmentation de la teneur en x , plusieurs tendances caractéristiques sont observées dans les spectres Raman des verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$. D'abord à $x \leq 0.3$, une nouvelle caractéristique émerge et se développe à la haute-fréquence 466 cm^{-1} **Figure III.36** Cette caractéristique est similaire aux vibrations d'élongation du Ge-S(t) dans le super-tétraèdre de type adamantane Ge_4S_{10} **Figure III.33**. Simultanément, le mode F_2 dans le tétraèdre ES- GeS_4 à 436 cm^{-1} diminue en amplitude et disparaît vraisemblablement à $x = 0,3$.

Le mode de respiration symétrique en phase A_1 de Ge-S dans les tétraèdres liés par sommet CS- GeS_4 à 344 cm^{-1} se déplace de façon monotone vers des fréquences plus basses, et une nouvelle caractéristique à $\approx 400\text{ cm}^{-1}$ apparaît à $x = 0.3$.

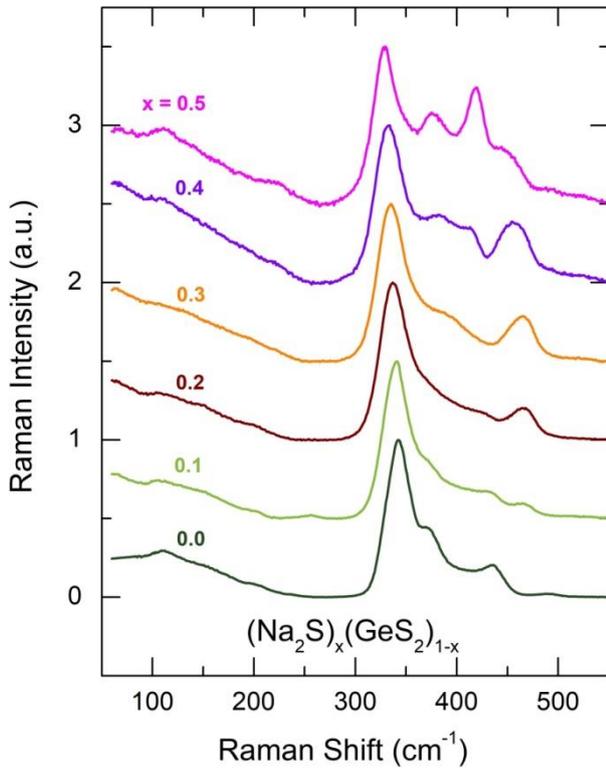


Figure III.34 : Spectres Raman des verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$, la teneur en sulfure de sodium x est indiquée.

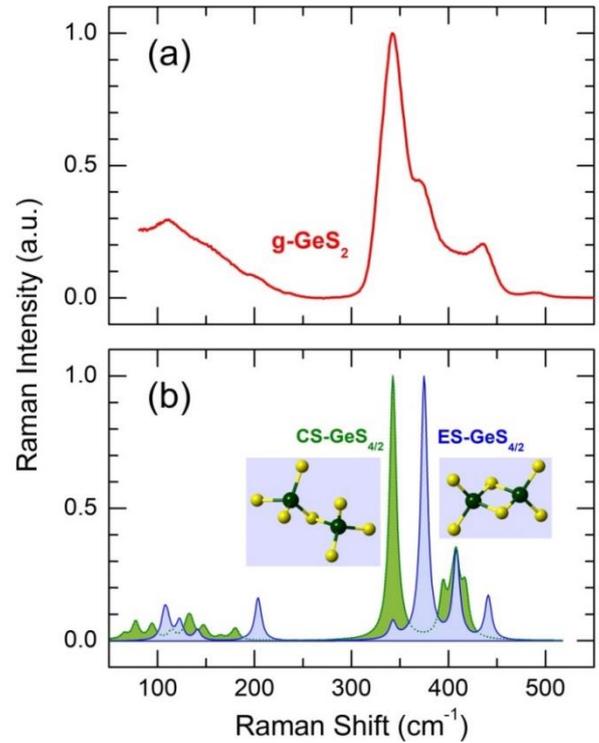


Figure III.35 : Spectres Raman expérimentaux et DFT de (a) GeS_2 vitreux, et (b) amas liés par sommet $\text{CS-Ge}_2\text{S}_7\text{H}_6$ (vert) et liés par arête $\text{ES-Ge}_2\text{S}_6\text{H}_4$ (bleu) [138]. Les insets montrent les géométries optimisées des clusters. Les espèces terminales d'hydrogène sont omises, et les vibrations liées à l'hydrogène sont supprimées des spectres DFT.

Les verres riches en sodium, $x > 0,3$, révèlent un changement significatif des caractéristiques vibrationnelles émergentes, **Figure III.37**. Le mode haute-fréquence présente une amplitude maximale pour le verre $x = 0,4$, mais se déplace à 456 cm^{-1} . Dans le verre équimolaire ($x = 0,5$), le décalage vers le rouge de ce mode se poursuit à 446 cm^{-1} et l'amplitude commence à diminuer. La caractéristique émergente à 400 cm^{-1} ($x = 0,3$) se transforme en deux pics distincts allant dans des directions opposées : (i) à 375 cm^{-1} et (ii) à 420 cm^{-1} . Le mode de respiration symétrique en phase A_1 de Ge-S à 340 cm^{-1} continue à diminuer de façon monotone. On note également l'apparition de vibrations mal résolues au-dessus de 490 cm^{-1} . Habituellement, cette région spectrale est liée à l'élongation du S-S.

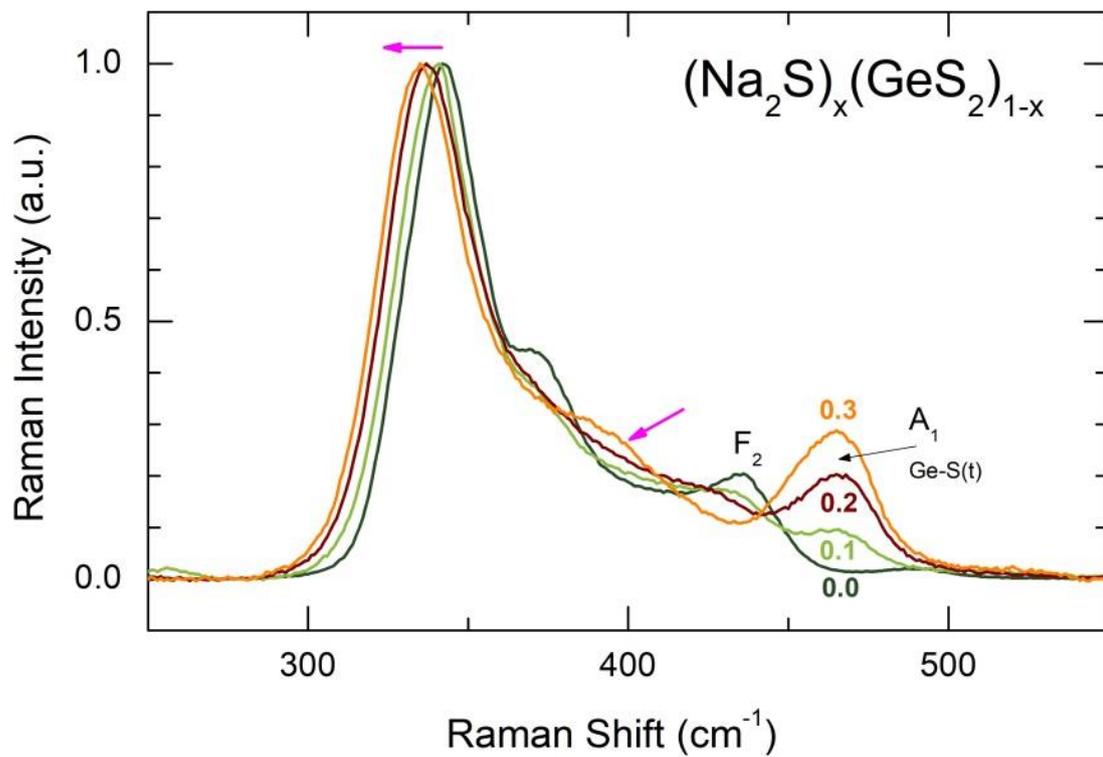


Figure III.36 : Changements caractéristiques des spectres Raman des verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ à $x=0.3$.

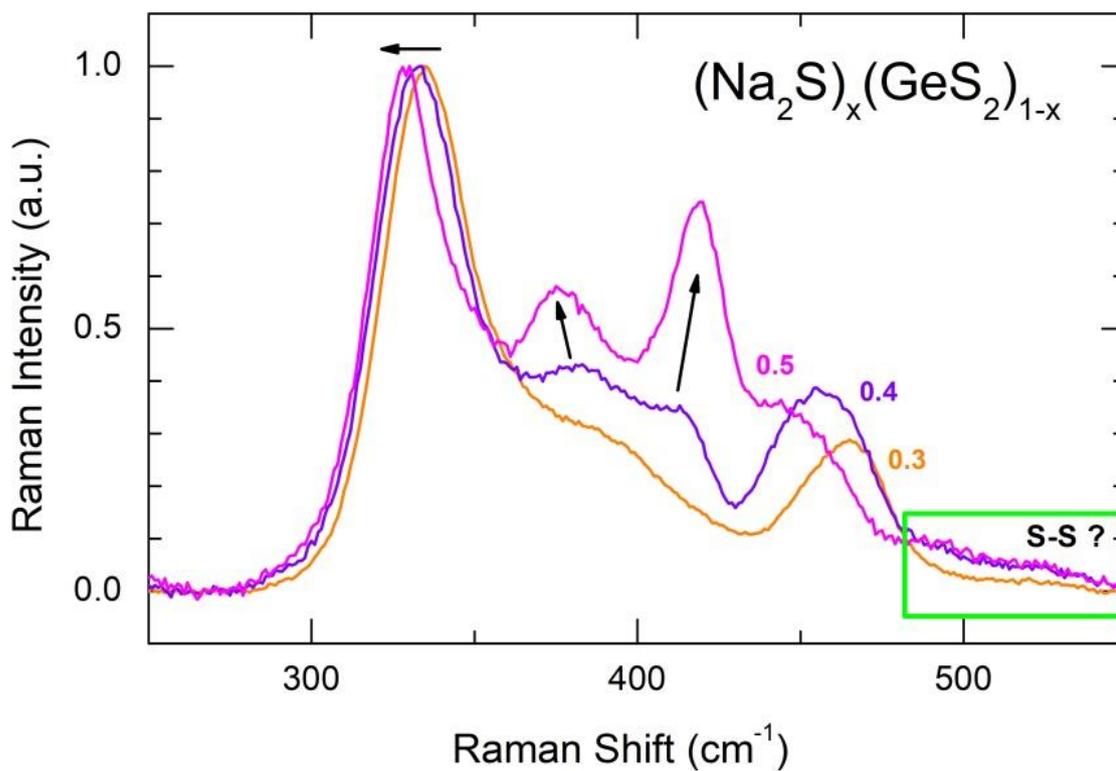


Figure III.37 : Changements des caractéristiques des spectres Raman des verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ à $0.3 \leq x \leq 0.5$

En gros, les spectres Raman pour les verres et les cristaux de composition identique ou similaire présentent une certaine similitude, **Figure III.38**. Cependant, les spectres des verres ne sont pas une réplique élargie des vibrations des cristaux ; ils présentent également des caractéristiques spectrales absentes dans les formes cristallines. Une situation similaire a été trouvée pour le verre à la limite du domaine vitreux $x = 0.6$, **Figure III.39**.

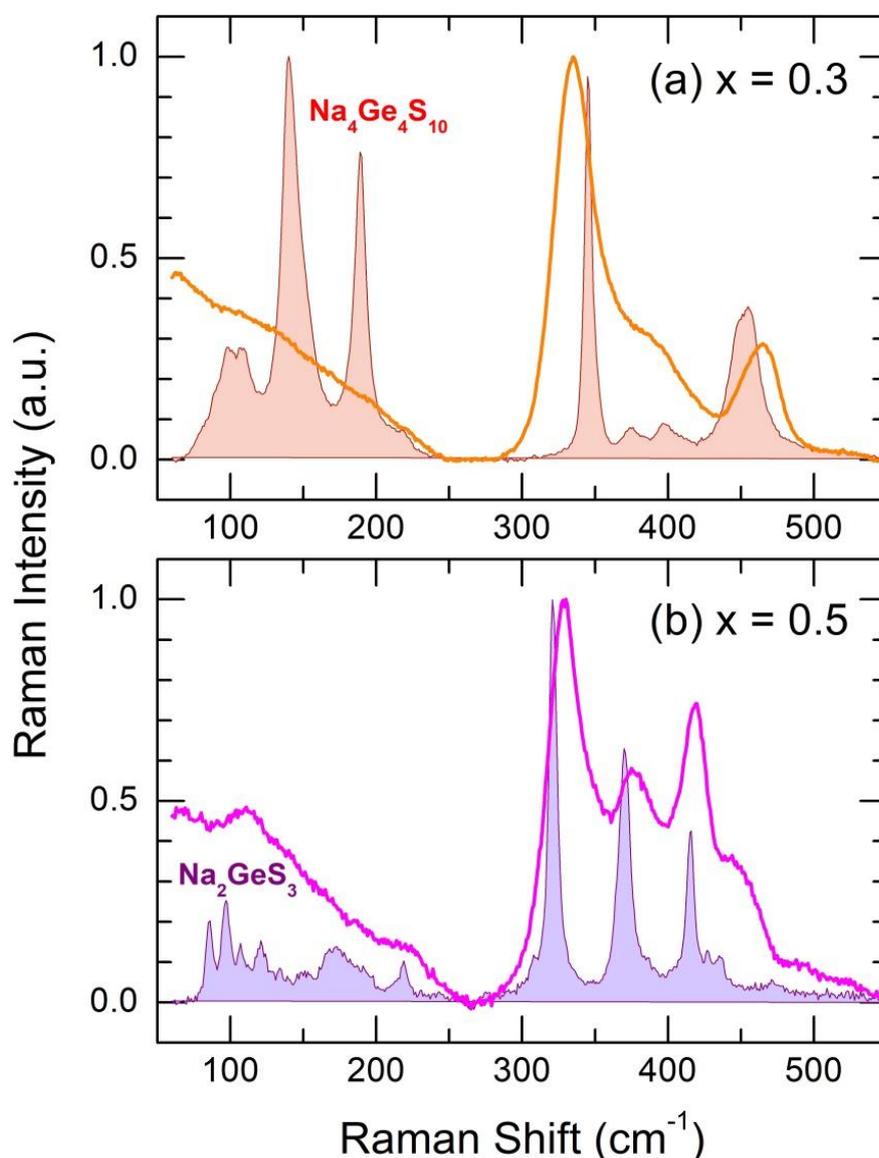


Figure III.38 : Spectres Raman de verres et de cristaux de (a) composition similaire ($x = 0.30$ verre, $x = 0.33$ cristal) ou (b) identique ($x = 0.5$).

Essentiellement, le pyrothiogermanate de sodium cristallin $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{S}_7$ présente un spectre Raman similaire dans une certaine mesure avec le verre $x = 0,6$, à l'exception des modes haute-fréquence, $\omega > 450 \text{ cm}^{-1}$. Ce dernier peut être lié à l'élongation S-S, par exemple, dans les peroxydes de sodium Na_2S_2 avec différentes longueurs de liaison S-S de $2,16 \text{ \AA}$, $2,13 \text{ \AA}$ ou moins. Le mode Raman expérimental à 230 cm^{-1} semble être lié à l'élongation du Na-S. Ce mode est clairement visible au-dessus de $x \geq 0.5$ et est observé dans les thiogermanates de sodium cristallins, **Figure**

III.33. Néanmoins, des modes similaires sont typiques pour différents thiocomposés de sodium comme le montre le spectre Raman de la DFT du tétraèdre GeS_4 isolé avec quatre voisins de Na.

D'autres discussions reliant la conduction par les ions sodium à la structure locale des verres selon la diffraction des neutrons soutenue par FPMD et la spectroscopie Raman soutenue par des calculs DFT seront faites plus tard.

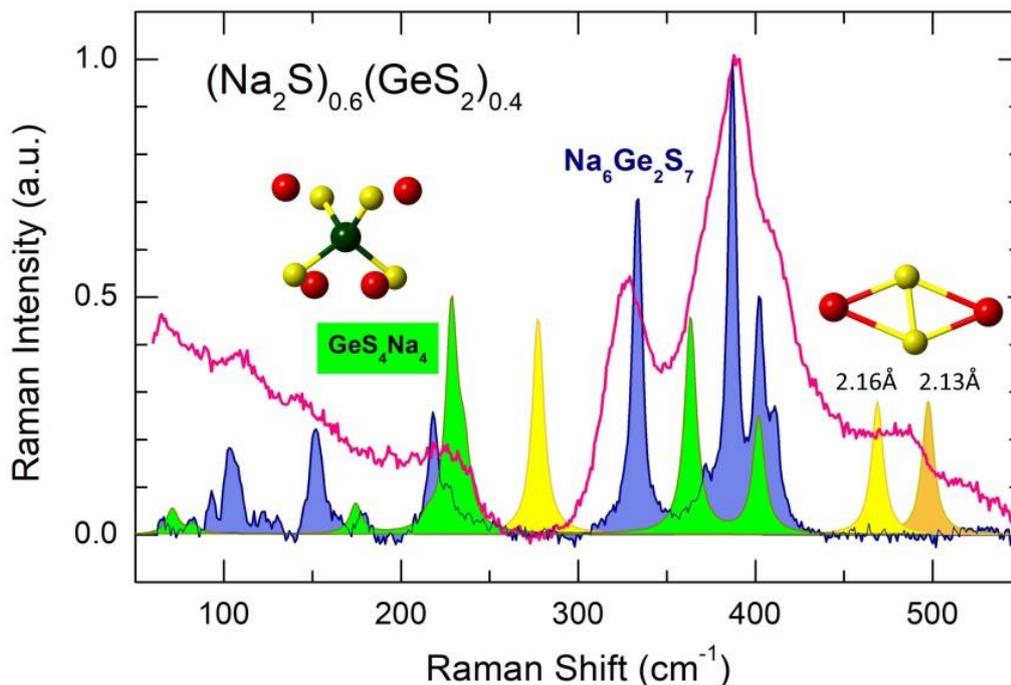


Figure III.39 : Spectres Raman de $(\text{Na}_2\text{S})_{0,6}(\text{GeS}_2)_{0,4}$ vitreux (rose) et de $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{S}_7$ cristallin ($x = 0,6$, bleu). Les spectres DFT des amas de GeS_4Na_4 et de Na_2S_2 sont également représentés, respectivement en vert vif et dans différentes nuances de jaune.

III.6.2 Diffusion de neutrons des verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2$

Deux compositions de verre $\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ ont été étudiées en utilisant la diffraction des neutrons pulsés menées sur la source de spallation ISIS : $(\text{Na}_2\text{S})_{0,3}(\text{GeS}_2)_{0,7}$ et $(\text{Na}_2\text{S})_{0,5}(\text{GeS}_2)_{0,5}$.

III.6.2.1 Espace réciproque

Les facteurs de structures obtenus par la diffraction de neutrons $S_N(\mathbf{Q})$ pour les verres de thiogermanate de sodium étudiés sont présentés sur la **Figure III.40**, ainsi que celui du verre matrice, GeS_2 . Les facteurs de structure obtenus sont similaires aux résultats précédemment rapportés [129].

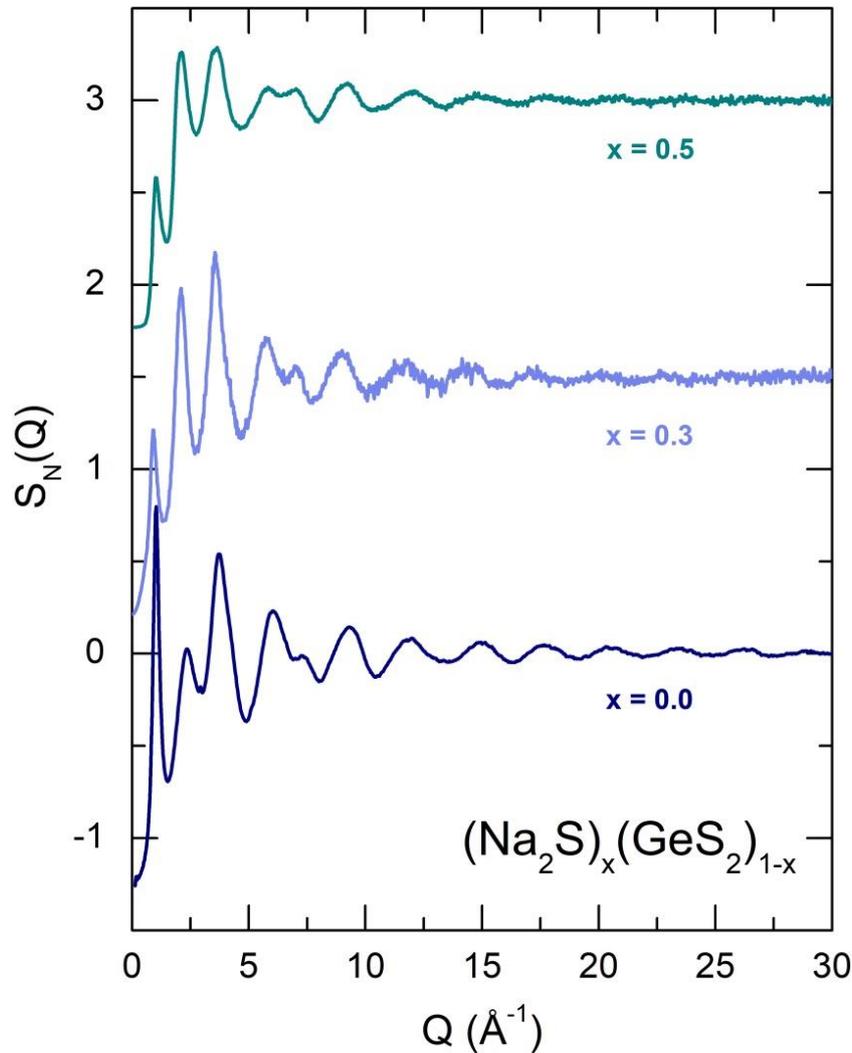


Figure III.40 : Facteurs de structure obtenus par la diffraction de neutrons $S_N(Q)$ pour des verres $(Na_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$: $x = 0, 0.3$ et 0.5 .

On note une diminution habituelle du FSDP à $Q_0 \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ avec une augmentation de la teneur en sulfure de sodium x et une augmentation du pic principal PP à $Q_1 \approx 2,2 \text{ \AA}^{-1}$, en particulier entre le verre matrice GeS_2 et le verre de la composition $x = 0,3$. Les FSDP isolés sont représentés sur la **Figure III.41**. Nous notons que l'amplitude A_0 du FSDP a diminué d'un facteur 2 entre le verre $g\text{-}GeS_2$ et le verre $(Na_2S)_{0,3}(GeS_2)_{0,7}$, mais une diminution supplémentaire du FSDP est moins significative. Il est intéressant de noter que la position Q_0 du FSDP change de façon non-monotone. Nous avons observé un net passage vers un Q plus faible pour $x = 0,3$, $\Delta Q = -0,12 \text{ \AA}^{-1}$, cependant, la composition équimolaire $(Na_2S)_{0,5}(GeS_2)_{0,5}$ est caractérisé par une valeur Q_0 ($1,01 \text{ \AA}^{-1}$) presque identique à celle de $g\text{-}GeS_2$ ($1,02 \text{ \AA}^{-1}$). Un commentaire supplémentaire concerne la forme FSDP, qui devient plus asymétrique avec l'augmentation de x . Une tendance similaire a été observée pour l'amplitude et la position du PP. Le changement le plus important de l'amplitude du PP semble se situer entre $x = 0,0$ et $x = 0,3$, tandis que la différence entre les deux verres de thiogermanate de sodium est négligeable. De même, Q_1 est passé de $2,33$ ($x = 0$) à $2,09 \text{ \AA}^{-1}$ ($x = 0,3$) alors que le verre équimolaire montre $Q_1 = 2,14 \text{ \AA}^{-1}$.

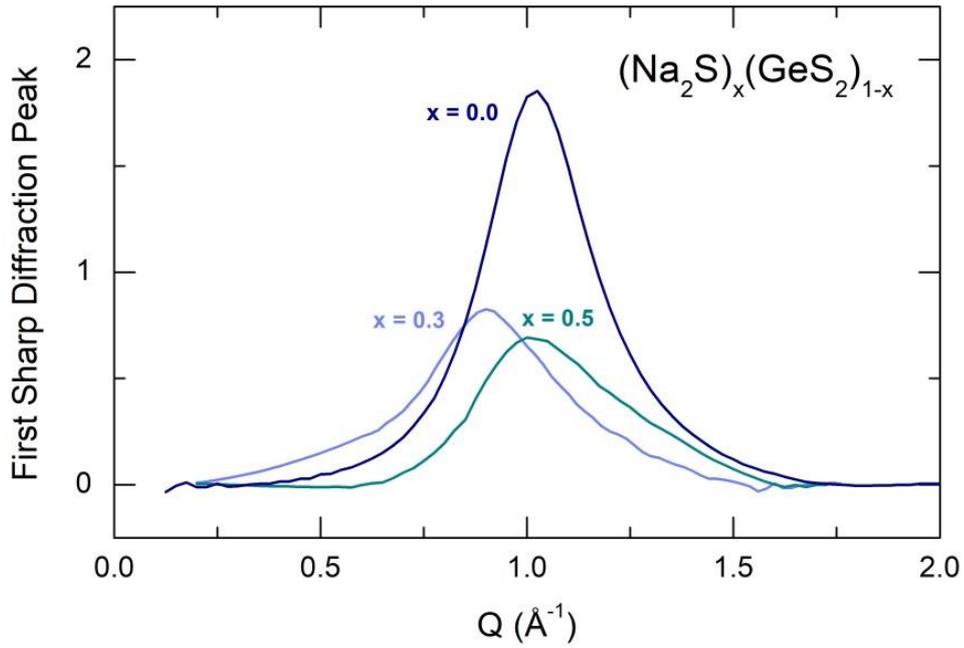


Figure III.41 : FSDP isolée dans des verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$: $x = 0, 0.3$ et 0.5 .

III.6.2.2 Espace réel

Les fonctions de corrélation totale de neutron $T_N(r)$, obtenues à l'aide de la transformée de Fourier avec $Q_{\text{max}} = 30 \text{ \AA}^{-1}$, sont présentées à la **Figure III.42**. Le premier pic à $r_1 \approx 2.2 \text{ \AA}$ correspond aux corrélations Ge-S des plus proches voisins [111]. Ce pic diminue en amplitude avec l'augmentation de x conformément aux relations stœchiométriques dans les verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ et la diminution du contenu en Ge. Sa position se déplace vers des distances plus grandes **Tableau III.3**, ce qui indique une certaine expansion de la matrice du verre GeS_2 avec l'augmentation de x .

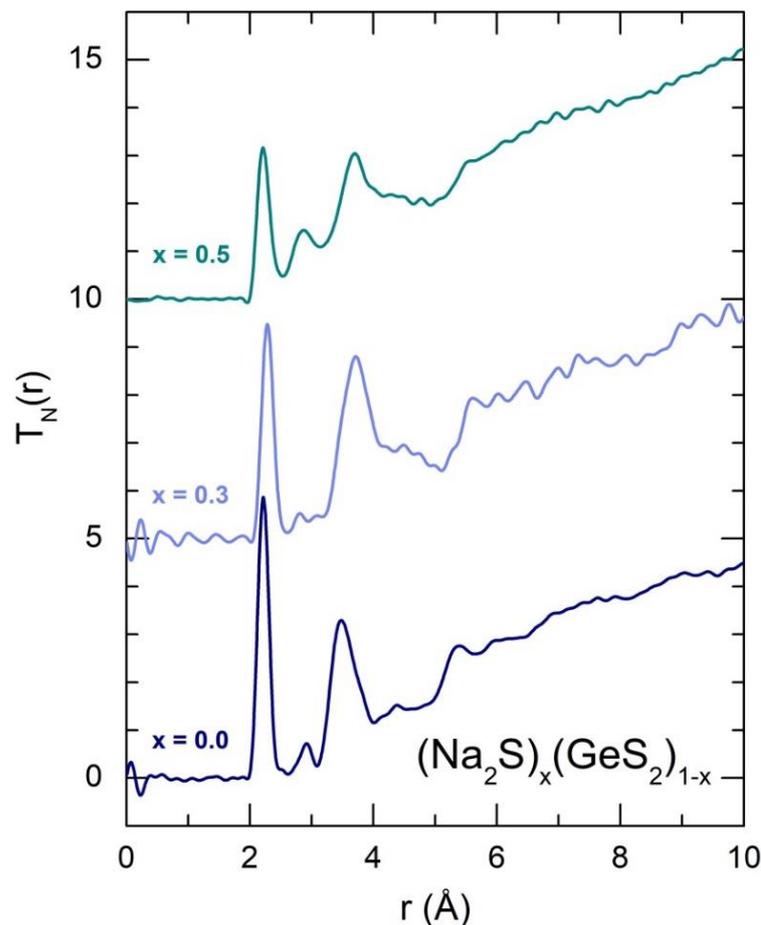


Figure III.42 : Fonctions de corrélation totale des neutrons $T_N(r)$ pour les verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$: $x = 0, 0.3$ et 0.5 .

Le deuxième pic de g-GeS₂ à $r_2 \approx 2.9$ Å correspond aux courtes corrélations Ge-Ge de second voisin dans les tétraèdres ES-GeS_{4/2}. Le réseau orthorhombique du polymorphe GeS₂ à haute température [130] est constitué par des unités liées par sommet CS-GeS_{4/2} et par arête ES-GeS_{4/2}. Une situation similaire existe pour le verre matrice GeS₂ [111].

Dans les verres au thiogermanate de sodium, la présence des courtes corrélations Ge-Ge est discutable car une nouvelle caractéristique émergente apparaît à $r_3 \approx 2.9$ Å, lié aux contacts Na-S de plus proche voisin et similaire à celle des verres Na₂S-As₂S₃. Cette situation est très claire pour la composition équimolaire (Na₂S)_{0.5}(GeS₂)_{0.5}.

La composition $x = 0,3$ est dans une position moins certaine mais le composé cristallin Na₄Ge₄S₁₀ ($x = 0.33$) est constitué d'unités super-tétraédriques de type adamantane Ge₄S₁₀ reliées entre elles par des cations sodium [131]. Les unités super-tétraédriques sont constituées de quatre tétraèdres liés par sommet et sans aucun tétraèdre lié par arête.

Tableau III.3 : Distances interatomiques r_{ij} et nombres des coordinations N_{ij} des verres $\text{Na}_2\text{S-GeS}_2$

| Na ₂ S Fraction | Ge-S | | Ge-Ge (1) | | Ge-Ge (2) | | Na-S | |
|-------------------------------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|
| | r_{ij} (Å) | N_{ij} |
| 0.0 | 2.218 | 3.93 | 2.43 | 0.03 | 2.90 | 0.49 | – | – |
| 0.3 | 2.282 | 3.83 | 2.43 | 0.11 | – | – | 2.91 | 3.11 |
| 0.5 | 2.250 | 3.46 | 2.45 | 0.23 | – | – | 2.86 | 4.40 |

Ge-Ge (1) correspond aux premiers voisins Ge-Ge ou aux liaisons homopolaires Ge-Ge;
 Ge-Ge, (2) correspond aux seconds voisins courts Ge-Ge dans les tétraèdres ES-GeS₄

Le pic à 3,5 Å lié aux corrélations de second voisin dans le verre g-GeS₂ (contacts Ge-Ge dans les unités CS-GeS_{4/2}, séparations S-S et Ge-S), passe également à un r plus élevé avec l'augmentation de x et apparaît à 3.7 Å pour les verres de thiogermanate de sodium, confirmant l'expansion du réseau. Les caractéristiques plus éloignées au-dessus de 5 Å et associées à la structure d'anneau dans g-GeS₂ deviennent plates, indiquant la disparition de l'**IRO** du verre matrice GeS₂ et la fragmentation du sous-réseau Ge-S continu, ce qui est également confirmé par la diminution de la FSDP. Un examen attentif du pic du premier voisin, légèrement asymétrique, montre la présence d'une caractéristique supplémentaire à 2.45 Å. Cette caractéristique est liée aux premiers voisins Ge-Ge et à la présence d'une petite fraction de liaisons homopolaires Ge-Ge.

La procédure d'ajustement typique de $T_N(r)$, à l'aide de fonctions gaussiennes, est illustrée sur le **Figure III.43** pour la composition équimolaire (Na₂S)_{0,5}(GeS₂)_{0,5}. Les résultats de l'ajustement pour les trois compositions des verres sont résumés dans le **Tableau III.3**. La coordination locale tétraédrique du germanium reste intacte, $3,7 \leq N_{\text{Ge-X}} \leq 3,9$, où $N_{\text{Ge-X}} = N_{\text{Ge-S}} + N_{\text{Ge-Ge}}$. La coordination locale du sodium semble être $3,1 \leq N_{\text{Na-S}} \leq 4,4$. Il convient toutefois de noter que cette valeur a été obtenue par ajustement direct avec des fonctions symétriques. L'environnement local du sodium dans les thiogermanates cristallins est caractérisé par une distribution des distances Na-S, et l'approche ci-dessus pourrait conduire à une sous-estimation de $N_{\text{Na-S}}$. Une situation similaire a déjà été observée dans les verres Na₂S-As₂S₃, nécessitant une modélisation avancée en utilisant la dynamique moléculaire des premiers principes, FPMD.

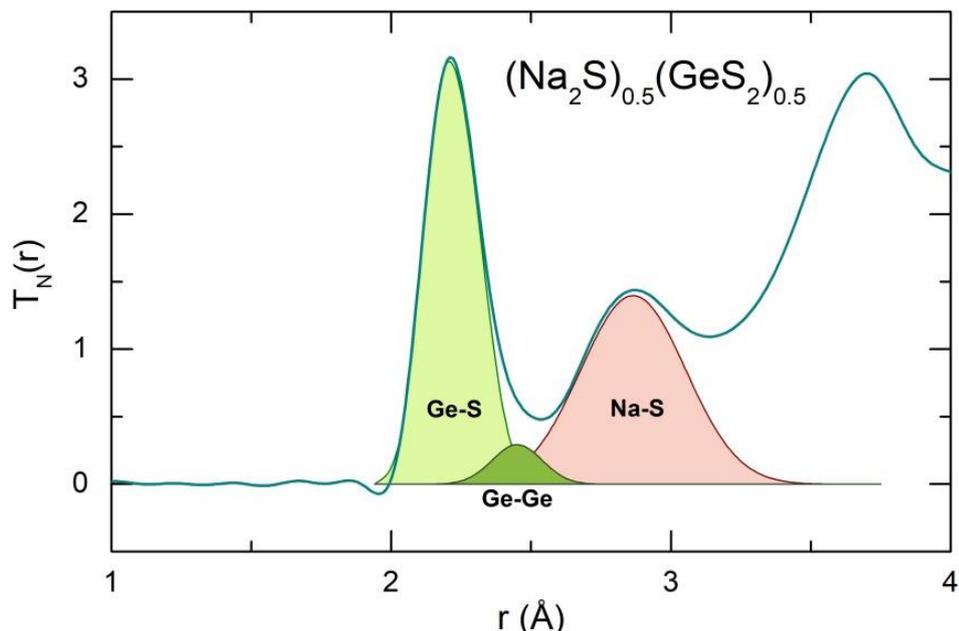


Figure III.43 : Ajustement de $T_N(r)$ de l'équimolaire $(Na_2S)_{0.5}(GeS_2)_{0.5}$ avec des fonctions gaussiennes : Ge-S (vert clair), Ge-Ge (vert) et Na-S (rouge clair) corrélations du plus proche voisin.

III.6.3 Modélisation FPMD du verre $(Na_2S)_{0.5}(GeS_2)_{0.5}$

Comme dans le système précédent du $Na_2S-As_2S_3$, nous avons mené une étude FPMD pour la composition équimolaire $(Na_2S)_{0.5}(GeS_2)_{0.5}$. Une boîte de simulation de 450 atomes contenant 150 espèces de Na, 75 de Ge et 225 de S a été utilisée. La taille de la boîte a été choisie pour correspondre au nombre de densité expérimental. La fonction d'interférence neutronique simulée $Q[S_N(Q) - 1]$ est présentée sur la **Figure III.44** avec les données expérimentales.

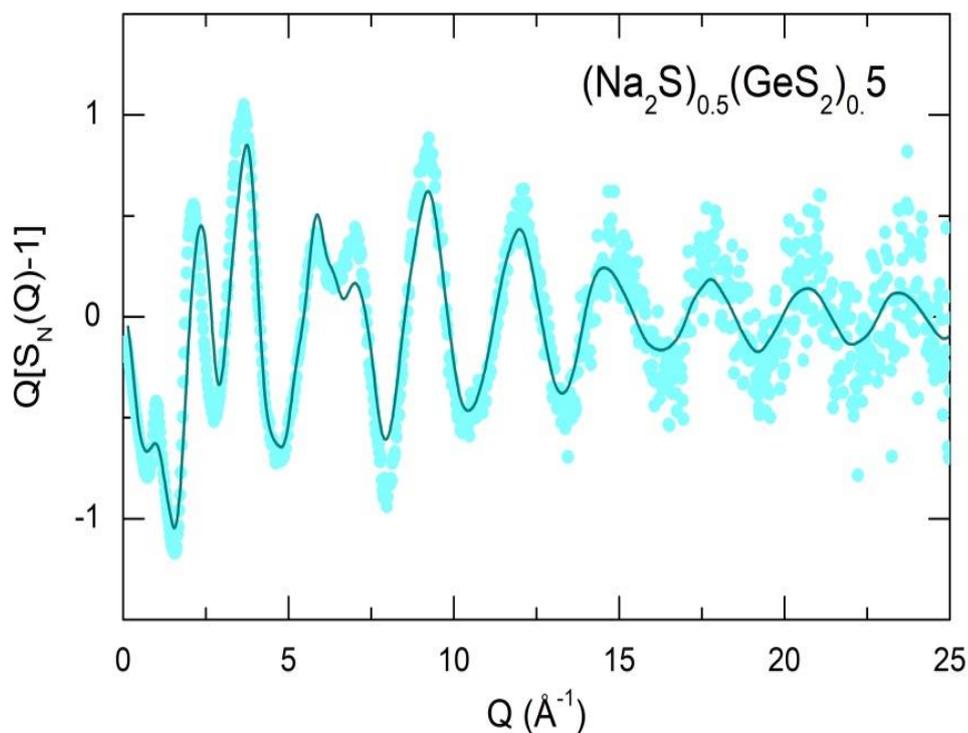


Figure III.44 : Fonction d'interférence neutronique $Q[S_N(Q) - 1]$ obtenue par FPMD pour le verre équimolaire $(Na_2S)_{0.5}(GeS_2)_{0.5}$ (la ligne continue) et tracée avec les données expérimentales obtenues (les cercles cyan clair).

La modélisation FPMD menée utilisant la fonction hybride de GGA/PBE0 décrit assez bien les résultats expérimentaux de diffraction des neutrons. Les amplitudes et la périodicité des oscillations sont en bon accord avec l'expérience. En raison des coûts de calcul élevé via FPMD, des petites boîtes de simulation sont souvent utilisés, ce qui conduit au problème typique de l'amplitude plus faible du FSDP et du PP à 1.0 et 2.1 Å⁻¹, respectivement. Dans le cas de (Na₂S)_{0.5}(GeS₂)_{0.5}, on observe également un léger déplacement du PP vers une valeur de Q plus élevée. Les facteurs de structure partielle $S_{ij}(Q)$ sont présentés sur la **Figure III.45**. Nous constatons que la principale contribution au FSDP provient de la corrélation Ge-Ge et, dans une certaine mesure, des corrélations Ge-S, tandis qu'une contribution négative importante est liée au facteur de structure partielle Na-Ge.

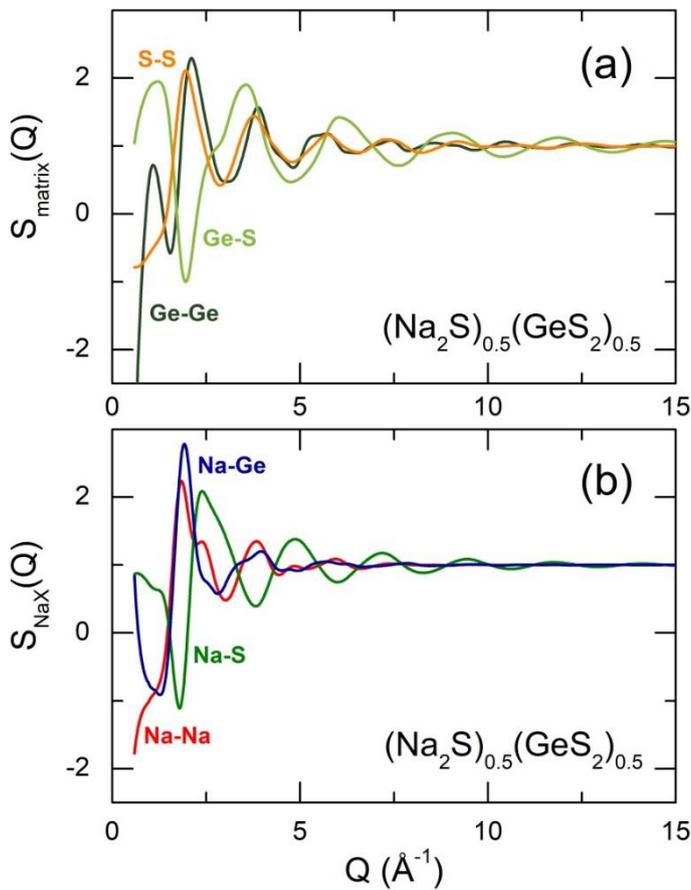


Figure III.45 : Facteurs de structure partielle du FPMD $S_{ij}(Q)$ pour (a) la matrice (Ge-Ge, Ge-S et S-S) et (b) les sous-réseaux liés au sodium (Na-Na, Na-S et Na-Ge).

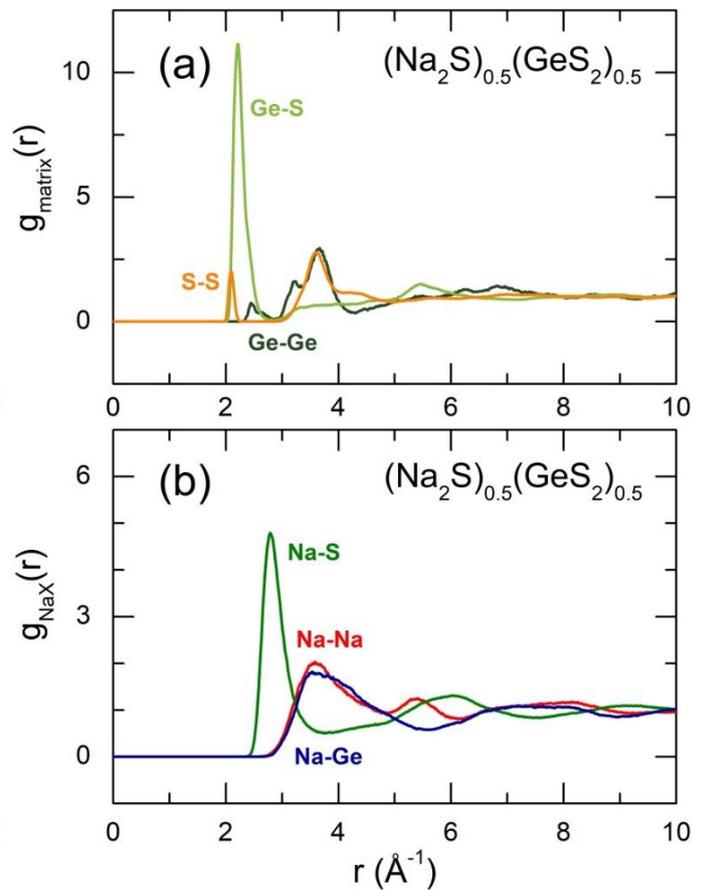


Figure III.46 : Fonctions de distribution partielle par paires du FPMD $g_{ij}(r)$ pour (a) la matrice (Ge-Ge, Ge-S et S-S) et (b) les sous-réseaux liés au sodium (Na-Na, Na-S et Na-Ge).

III.6.3.1 Coordination de Germanium, du soufre et du sodium

Les fonctions de distribution des paires partielles $g_{ij}(r)$, obtenues via FPMD, sont résumées dans la **Figure III.46**. Comme prévu, le principal pic correspondant aux corrélations de premier voisin est essentiellement constitué de paires atomiques Ge-S centrées à 2.23 Å. On note également une petite fraction liée aux liaisons homopolaires Ge-Ge à 2,45 Å, observée dans les expériences de diffraction et de Raman, et aussi un pic du premier voisin S-S à 2.10 Å.

L'amplitude faible des liaisons homopolaires, S-S, rend impossible leur détection de façon expérimental par la diffraction des neutrons, compte tenu également la petite longueur de diffusion cohérente de neutron pour le soufre ($\bar{b} = 2.847$ fm) par rapport au germanium (8.185 fm) et au sodium (3.58 fm). Néanmoins, dans les spectres Raman des verres $\text{Na}_2\text{S-GeS}_2$, une caractéristique faible liée à l'élongation S-S dans les dimères S-S a été observée à 490 cm^{-1} .

Les nombres de coordination partiels, obtenus à partir de FPMD, sont rassemblés dans le **Tableau III.3**, révélant un bon accord avec les valeurs expérimentales, **Tableau III.4**. Il faut noter que le nombre de coordination total du germanium est nettement inférieur à quatre : $N_{\text{Ge-X}} = N_{\text{Ge-S}} + N_{\text{Ge-Ge}} = 3.58 + 0.09 = 3.67$. Cela signifie que les polyèdres de germanium contiennent à la fois des tétraèdres GeX_4 et des pyramides trigonales GeX_3 . La distribution de la coordination du Ge est illustrée à la **Figure III.47** et révèle $\frac{2}{3}$ des tétraèdres et $\frac{1}{3}$ des pyramides.

La coordination locale partielle du soufre, $N_{\text{S-X}} = N_{\text{S-Ge}} + N_{\text{S-S}} = 1.19 + 0.27 = 1.46$, est inférieure à deux. En plus du soufre pontant habituel S(b), $N_{\text{S-Ge}} = 2$, le verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.5}(\text{GeS}_2)_{0.5}$ contient une fraction comparable de soufre terminal S(t), $N_{\text{S-Ge}} = 1$, **Figure III.47**.

Idéalement, ces deux fractions devraient être identiques pour une composition équimolaire : $\text{Na}_2\text{S} + \text{GeS}_2 = \text{GeS}(t)_2\text{S}(b)_{2/2}^- + 2\text{Na}^+$. Les valeurs simulées sont très proches de ces attentes. Il faut également noter une fraction non négligeable de soufre isolé, qui n'a ni Ge ni S comme voisins NN (plus proche). Nous discuterons du rôle de ces espèces de soufre plus tard.

Les corrélations Ge-Ge du second voisin présentent une structure bimodale, **Figure III.46 (a)**. Les courtes distances Ge-Ge à 3.19 \AA sont liées à des unités liées par arête (**ES**), tandis que les corrélations Ge-Ge plus longues à 3.67 \AA correspondent à des unités tétraèdres/pyramides liées par sommet (**CS**). La fraction des unités (**ES**) est inférieure d'un facteur 2 à celle du verre matrice GeS_2 .

Tableau III.4 : Distances interatomiques r_{ij} et nombres des coordinations N_{ij} du verre équimolaire $(\text{Na}_2\text{S})_{0.5}(\text{GeS}_2)_{0.5}$ calculées via la modélisation FPMD des verres $\text{Na}_2\text{S-GeS}_2$. Les données obtenues de l'analyse par diffraction des neutrons sont aussi rempotées.

| S-S | | Ge-S | | Ge-Ge (1) | | Ge-Ge (2) | | Na-S | |
|----------------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|
| r_{ij} (Å) | N_{ij} | r_{ij} (Å) | N_{ij} | r_{ij} (Å) | N_{ij} | r_{ij} (Å) | N_{ij} | r_{ij} (Å) | N_{ij} |
| ND experiment | | | | | | | | | |
| – | – | 2.25 | 3.46 | 2.45 | 0.23 | – | – | 2.86 | 4.40 |
| FPMD modeling | | | | | | | | | |
| 2.10 | 0.27 | 2.22 | 3.58 | 2.46 | 0.09 | 3.19 | 0.27 | 2.79* | 4.50 |

Ge-Ge (1) correspond aux premiers voisins Ge-Ge ou aux liaisons homopolaires Ge-Ge

Ge-Ge, (2) correspond aux seconds voisins courts Ge-Ge dans les tétraèdres ES- GeS_4

* pic fortement asymétrique

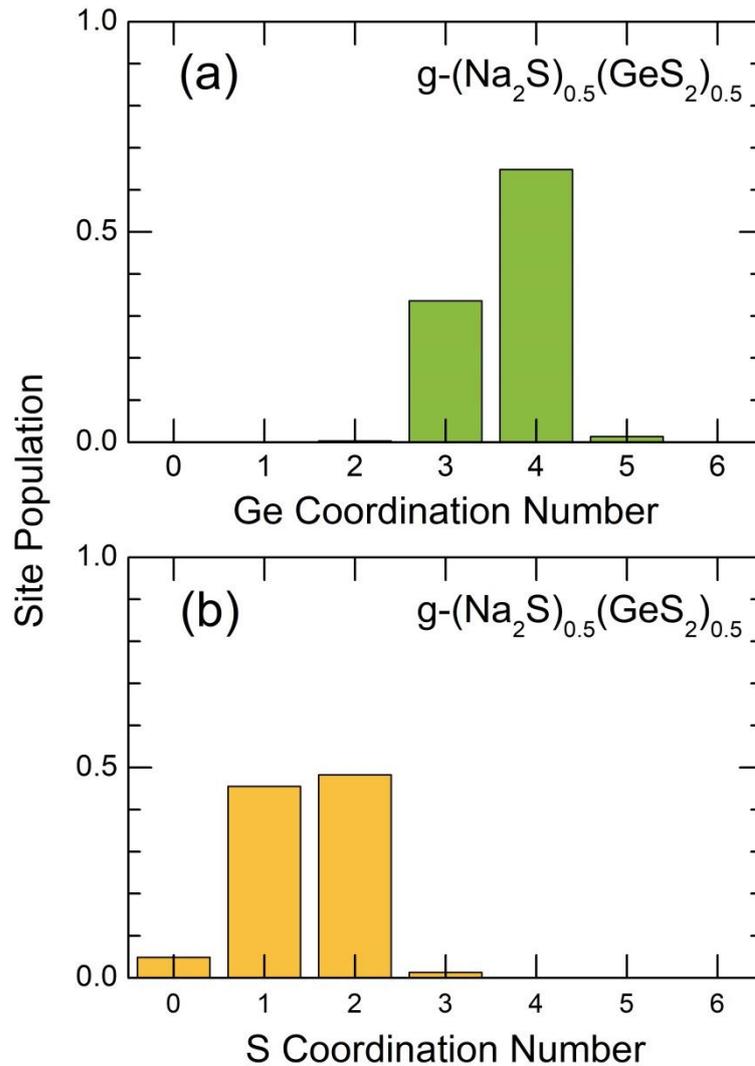


Figure III.47 : (a) Distribution de coordination locale du germanium et (b) du soufre dans le verre équimolaire $(\text{Na}_2\text{S})_{0.5}(\text{GeS}_2)_{0.5}$.

Comme pour les verres au $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$, la coordination locale du sodium est mal définie. La fonction partielle $g_{\text{NaS}}(r)$, **Figure III.46(b)**, présente une longue queue à r élevé pour les voisins NN du Na-S qui chevauche avec la seconde sphère de coordination. Par conséquent, l'évaluation correcte de l'environnement local du sodium semble être difficile.

En ajustant la fonction de corrélation partielle $T_{\text{NaS}}(r)$ avec de multiples gaussiens, nous pouvons reproduire la forme asymétrique du pic NN, **Figure III.48(a)**. En supposant que les deux premières contributions sont liées aux voisins les plus proches Na-S et que les contributions plus éloignées correspondent à la deuxième sphère de coordination, nous obtenons le nombre de coordination locale $N_{\text{Na-S}} = 4.12$. En prenant, comme distance de coupure, la distance maximale Na-S dans le cristallin Na_2GeS_3 , on obtient $N_{\text{Na-S}} = 3.72$. Enfin, en prenant comme distance de coupure un minimum peu profond dans $T_{\text{NaS}}(r)$ à 3.70 \AA , le numéro de coordination locale Na-S semble être 5.32 . En faisant la moyenne de ces valeurs, notre estimation du nombre de coordination locale du sodium est $N_{\text{Na-S}} = 4.5 \pm 0.5$. La distribution de la coordination du sodium correspondant à cette valeur moyenne est illustrée

à la **Figure III.48(b)**. Comme prévu, les populations des sites de coordination du sodium quadruple et quintuple sont presque identiques. La distribution est symétrique avec les espèces de sodium sous-coordonnées et sur-coordonnées moins peuplées.

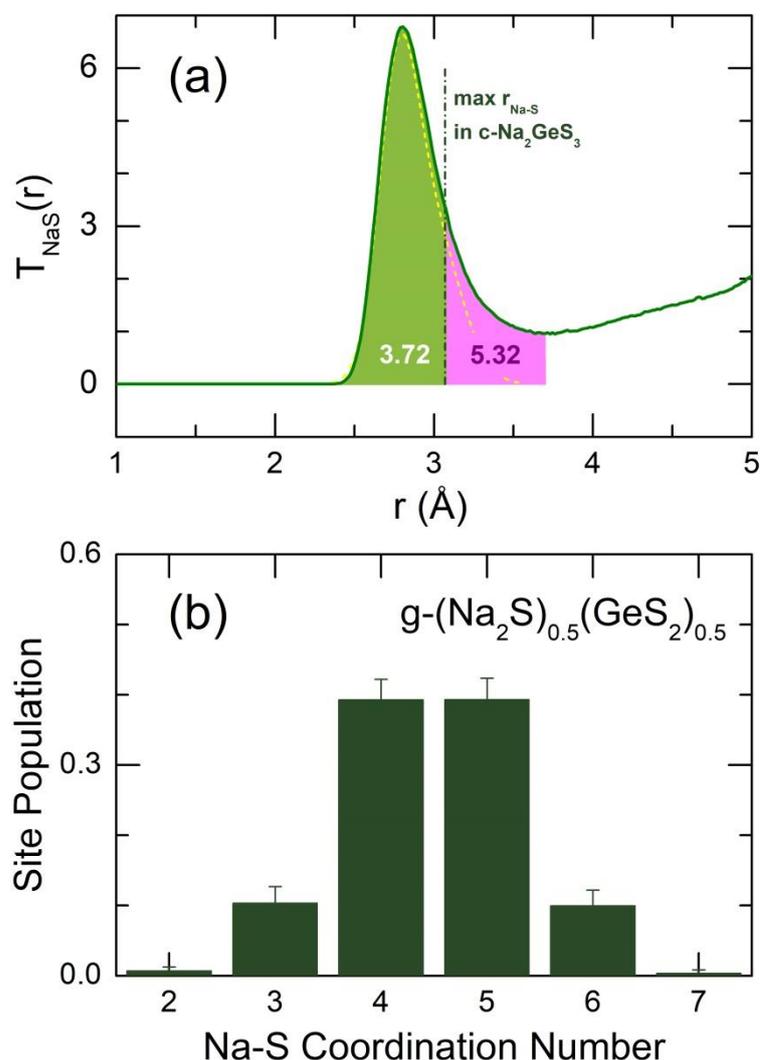


Figure III.48 : (a) Diverses approches pour déterminer la coordination locale du sodium dans le verre équimolaire $(\text{Na}_2\text{S})_{0.5}(\text{GeS}_2)_{0.5}$.

III.6.3.2 Les Chaînes, anneaux et cavités

L'analyse de la connectivité montre que 61 % des atomes de Ge-S forment toujours un seul fragment de Ge-S connecté dans la boîte de simulation. Les 39 % restants représentent soit des atomes isolés, soit de petits fragments oligomériques, **Figure III.49**. Les résultats obtenus sont très différents du Na_2GeS_3 cristallin, constitué de chaînes infinies liées par sommet $[\text{CS} - \text{GeS}(t)_2\text{S}(b)_{2/2}^-]_{\infty}$ et maintenues ensemble par des cations sodium. Les petits fragments oligomères représentent des tétraèdres GeS_4 isolés ou des pyramides trigonales GeS_3 , des dimères $\text{CS-Ge}_2\text{S}_5$ et $\text{ES-Ge}_2\text{S}_6$ ou des chaînes oligomères mixtes ES/CS, tous reliés par des cations sodium. Le seul grand fragment connecté est en gros une chaîne compliquée composée de segments liés par sommet CS et par arête ES,

comprenant également de petits anneaux et des dimères homopolaires S-S et Ge-Ge. Le nombre moyen de coordination du second voisin du Ge-Ge $N_{\text{Ge-Ge}}^{2\text{nd}} = 2.09$ est cohérent avec cette observation.

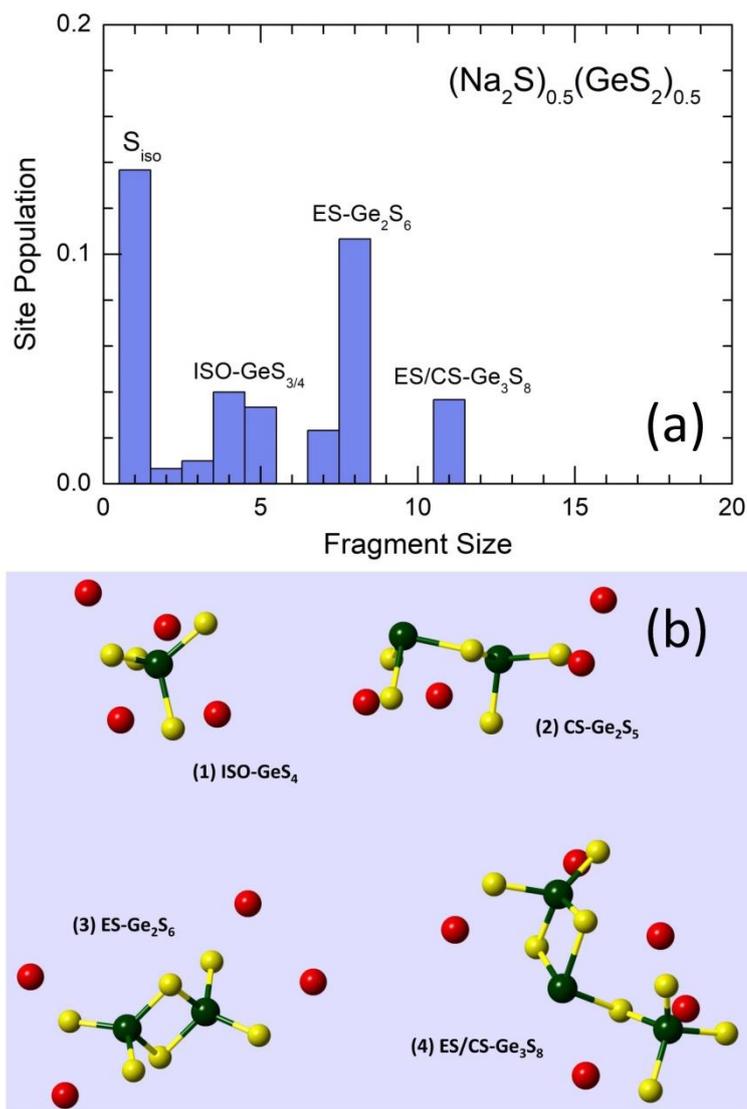


Figure III.49 : Petits fragments de Ge-S formant un sous-réseau de Ge-S déconnecté dans le verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.5}(\text{GeS}_2)_{0.5}$: (a) statistiques des petites unités de Ge-S et (b) exemples typiques présents dans la boîte de simulation du FPMD.

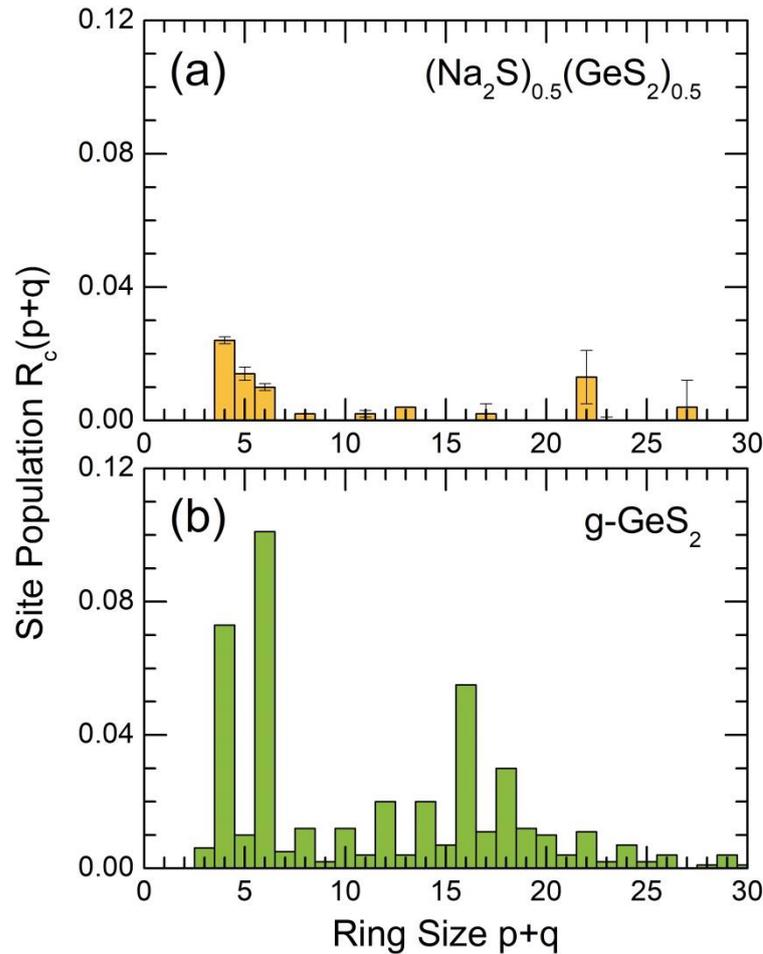


Figure III.50 : Statistiques des anneaux en (a) équimolaire $(\text{Na}_2\text{S})_{0.5}(\text{GeS}_2)_{0.5}$ et (b) vitreux GeS_2 .

Les statistiques des anneaux calculés, par rapport à celles du verre matrice GeS_2 , sont présentées sur la **Figure III.50**. On note une énorme différence de taille des anneaux Ge_pS_q , ($p+q$), et leur population $R_c(p+q)$ [71] entre les deux verres, révélant une disparition complète de l'**IRO** typique pour g-GeS_2 . Il convient toutefois de mentionner qu'il ne s'agit pas d'une simple fragmentation du réseau, puisque 61 % de Ge et S sont toujours connectés, mais d'une transformation profonde du réseau original de GeS_2 avec des ajouts de sulfure de sodium. Cette transformation pourrait également être vue différemment, en analysant les vides et les cavités microscopiques.

En utilisant le code `pyMolDyn` [73] et la dessellations de Dirichlet-Voronoi, nous avons trouvé une diminution significative du volume total des cavités V_c , normalisé au volume de la boîte de simulation, $0 \leq V_c \leq 1$ dans le cas du verre de thiogermanate de sodium, **Figure III.51**. Le verre GeS_2 contient 46.1 % de vides, c'est-à-dire que près de la moitié du volume du verre est inoccupé. L'alliage avec le sodium diminue considérablement les cavités et les vides, et le volume total des vides tombe à 22.6 %. Cela pourrait être interprété comme le fait que les espèces de sodium sont situées dans des espaces auparavant vides au sein du réseau de verre. Plus important encore, une différence de facteur de deux de V_c indique un tassement plus dense des verres de thiogermanate de sodium, également

reflété par l'amplitude accrue du pic principal PP dans le facteur de structure des neutrons pour les verres $\text{Na}_2\text{S-GeS}_2$.

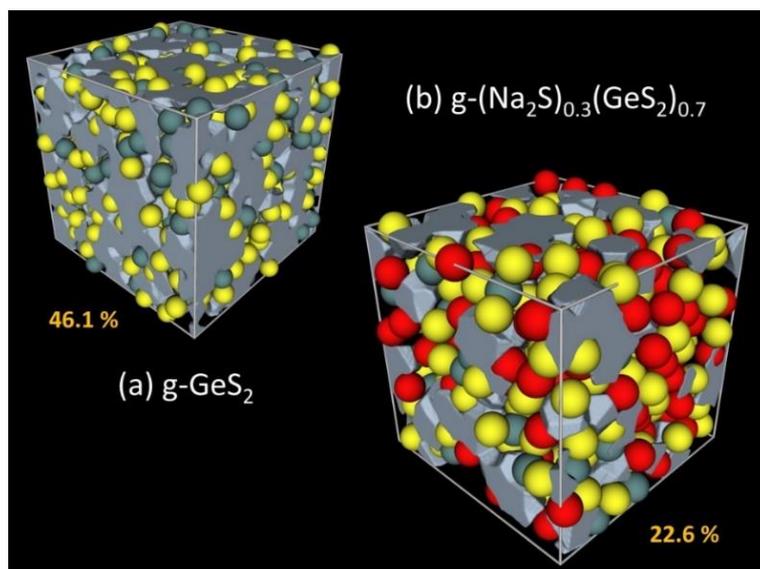


Figure III.51 : Vides et cavités microscopiques dans (a) le GeS_2 vitreux, et (b) le Na_2S équimolaire $(\text{Na}_2\text{S})_{0.5}(\text{GeS}_2)_{0.5}$.

III.6.3.3 Les sulfures isolés

Une attention particulière doit être accordée aux espèces de soufre isolées S_{iso} , c'est-à-dire les atomes de soufre sans lien direct avec le germanium. Comme mentionné ci-dessus, les espèces de soufre isolées sont uniquement liées au sodium et la stœchiométrie moyenne Na/S_{iso} est d'environ $[\text{Na}]/[S_{\text{iso}}] \approx 2$.

Contrairement au verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.7}$ dont la fraction S_{iso} est modeste (6.2 %), le verre équimolaire $(\text{Na}_2\text{S})_{0.5}(\text{GeS}_2)_{0.5}$ présente un rapport $S_{\text{iso}}/S_{\text{tot}} = 0.169$, **Figure III.52**. La fraction calculée est toujours inférieure à celle des verres super ioniques $\text{Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ ou $\text{Ag}_2\text{S-GeS}_2$, $0.21 \leq S_{\text{iso}}/S_{\text{tot}} \leq 0.28$ [111] et encore moins significative que la fraction S_{iso} dans le même verre signalée précédemment, 23.5 % [105].

Les espèces de soufre isolées et le sodium qui leur est associé sont situés à proximité les uns des autres et forment des voies de conduction préférentielles. Ces voies ne sont pas encore aussi efficaces que dans les verres d'argent super ioniques, mais elles sont radicalement différentes de la distribution du S_{iso} dans le verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.7}$, où la distance moyenne entre les unités Na-S_{iso} est de 6.7 Å (> 50 % des espèces de sodium impliquées).

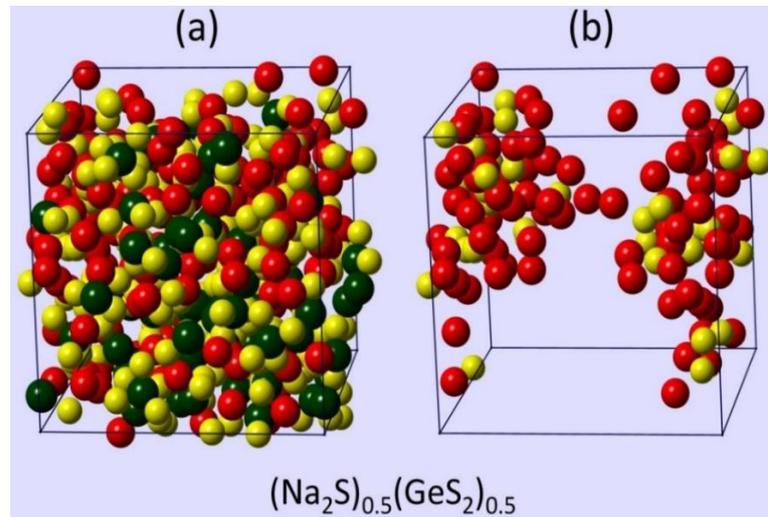


Figure III.52 : Soufre isolé dans du verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.7}$: (a) la boîte de simulation FPMD entière contenant 450 atomes (150 Na, 75 Ge et 225 S), (b) des espèces de soufre isolées avec des atomes de sodium connectés.

III.7 Les études structurales du système quasi-binaire $\text{Na}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$

Dans la grande majorité des sulfures inorganiques, le gallium adopte un environnement tétraédrique. En conséquence, le trisulfure de gallium Ga_2S_3 présente deux types de soufre : les espèces habituelles à double coordination $\text{S}_{2\text{F}}$ ($\frac{1}{3}$ du soufre) et à triple coordination $\text{S}_{3\text{F}}$ (le reste $\frac{2}{3}$), également appelées triclusters. Une représentation schématique du Ga_2S_3 monoclinique [139] montre un réseau tridimensionnel avec les espèces tétraédriques Ga, $\text{S}_{2\text{F}}$ et $\text{S}_{3\text{F}}$, formant des anneaux sextuples Ga_3S_3 , **Figure III.53**.

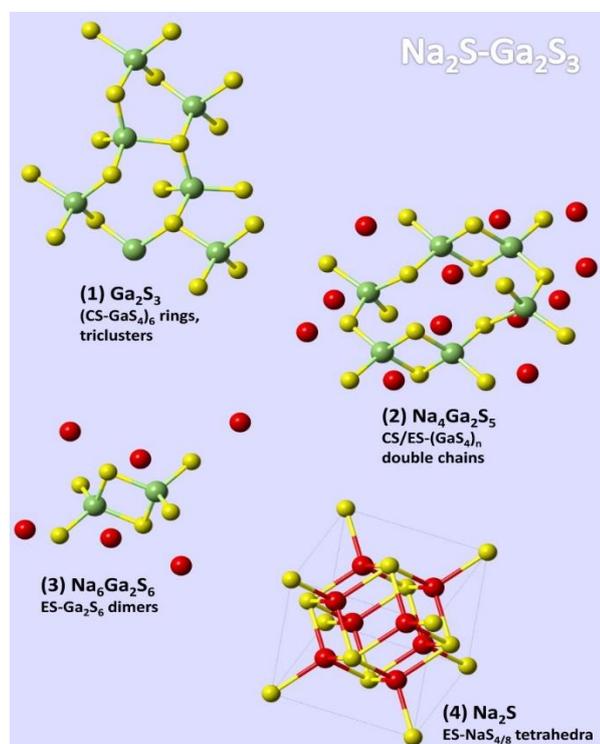


Figure III.53. Motifs structuraux caractéristiques des cristaux de $\text{Na}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$: (1) Ga_2S_3 monoclinique, groupe spatial Cc [139], (2) $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ monoclinique, groupe spatial $P2_{1/c}$ [141], (3) $\text{Na}_6\text{Ga}_2\text{S}_6$ monoclinique, groupe spatial $P2_{1/n}$ [142], et (4) Na_2S cubique à faces centrées, groupe spatial $Fm\bar{3}m$ [75].

Trois composés cristallins ternaires de Na-Ga-S sont signalés dans la littérature : NaGaS_2 (50 % molaire de Na_2S) [140], $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ (66,7 % molaire de Na_2S) [141] et $\text{Na}_6\text{Ga}_2\text{S}_6$ (75 % molaire de Na_2S) [142] mais seuls les deux derniers thiogallates riches en Na sont caractérisés structurellement par diffraction des rayons X. Le $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ monoclinique est constitué de chaînes doubles composées de tétraèdres ES-/CS- GaS_4 . Le $\text{Na}_6\text{Ga}_2\text{S}_6$, le plus riche en sodium, représente les dimères ES- Ga_2S_6 reliés par des espèces de sodium.

Le $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5 = 2\text{Na}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$ semble être très similaire à celui rapporté dans la littérature [141], **Figure III.54**, à l'exception d'un pic de Bragg à l'angle faible, $2\theta \approx 10^\circ$, à la limite de notre diffractomètre.

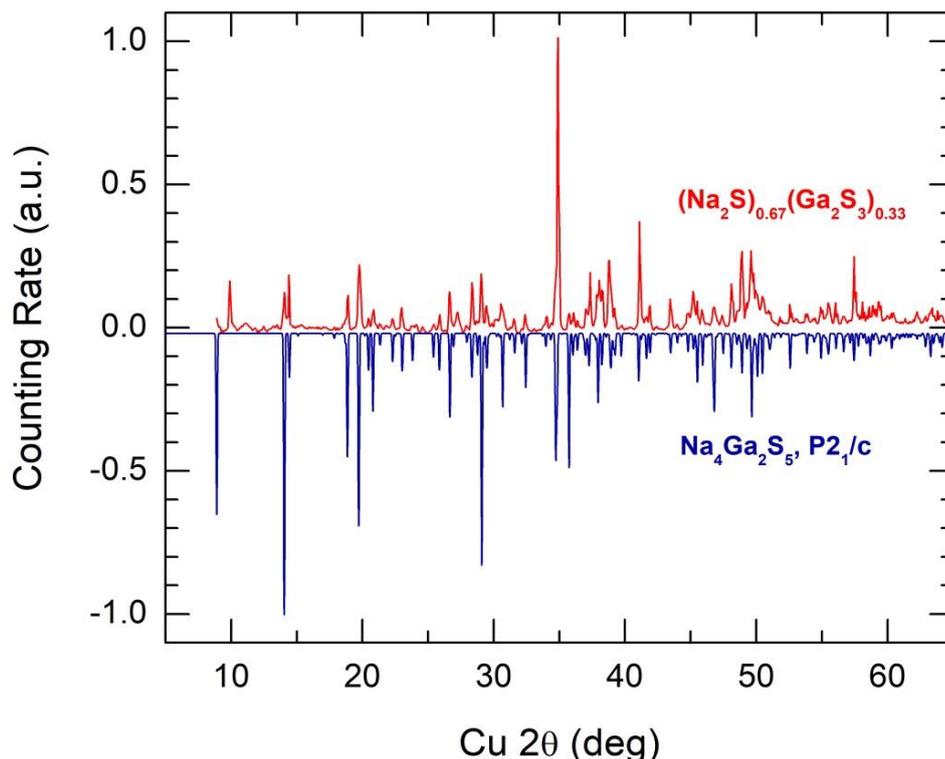


Figure III.54 : Référence cristalline synthétisée $(\text{Na}_2\text{S})_{0.67}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.33}$ par rapport au $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ monoclinique [141].

III.7.1 Spectres Raman et modélisation DFT des cristaux et des verres $\text{Na}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$

III.7.1.1 Les Cristaux de $\text{Na}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$

Le spectre Raman de $(\text{Na}_2\text{S})_{0.67}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.33}$ est représenté sur la **figure III.55**. La région spectrale d'élongation du Ga-S, $200 \leq \omega \leq 450 \text{ cm}^{-1}$, présente cinq caractéristiques vibratoires bien séparées. La plus intense, à 366 cm^{-1} , est partiellement résolue, révélant un pic supplémentaire à 358 cm^{-1} .

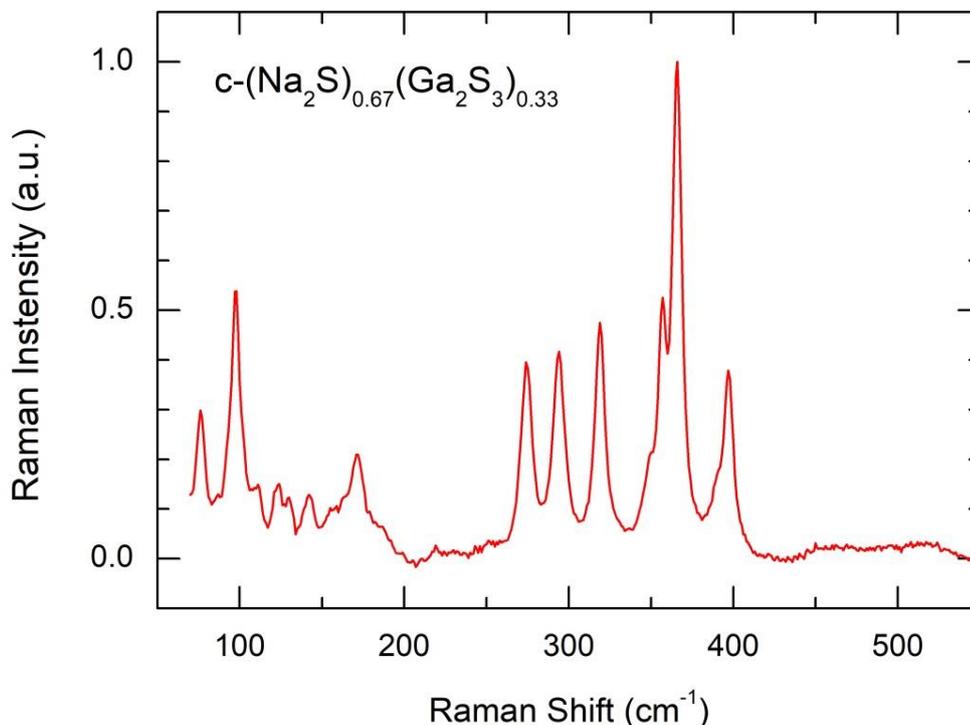


Figure III.55 : Spectre Raman du $(\text{Na}_2\text{S})_{0.67}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.33}$ synthétisé.

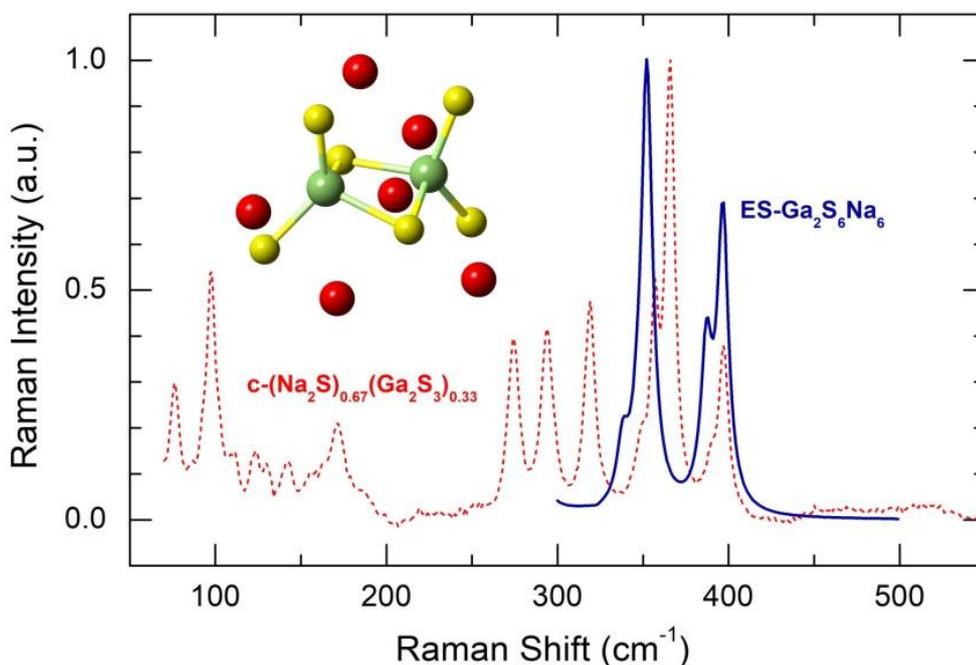


Figure III.56 : Spectre Raman expérimental du $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ monoclinique (ligne pointillée rouge) et des fréquences d'élongation Ga-S de l'amas DFT optimisé $\text{ES-Ga}_2\text{S}_6\text{Na}_6$.

Une modélisation DFT de plusieurs clusters de Ga-S-Na a été réalisée pour identifier les vibrations associées. Les fréquences d'élongation d'un cluster de taille limitée $\text{ES-Ga}_2\text{S}_6\text{Na}_6$, optimisé par DFT, semblent être assez proches des fréquences les plus élevées dans le $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ monoclinique **Figure III.56**. Les vibrations autour de 400 cm^{-1} correspondent à une élongation symétrique et asymétrique Ga-S impliquant du soufre terminal S(t). Le pic principal à 350 cm^{-1} est lié à la respiration symétrique en phase A_1 des tétraèdres ES-GaS_4 conformément à la structure cristalline de $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$. La nature

des vibrations d'élongation à basse fréquence en dessous de 350 cm^{-1} nécessite une modélisation plus poussée de la DFT en utilisant des clusters plus complexes approchant les motifs structuraux du cristal monoclinique, **Figure III.53**.

III.7.1.2 Spectres Raman des verres $\text{Na}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$

Les spectres Raman des verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}$, $0.25 \leq x \leq 0.35$, sont représentés sur la **Figure III.57**. Ils sont très différents à la fois du $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ monoclinique et du MM- Ga_2S_3 semi-cristallin préparé par broyage mécanique. Avec une teneur croissante en sulfure de sodium x , nous constatons une disparition rapide de la caractéristique vibrationnelle relativement étroite à 268 cm^{-1} . Ce mode est dominant dans le verre avec la composition $x = 0.25$ et se réduit à un épaulement de faible intensité pour la composition $(\text{Na}_2\text{S})_{0.35}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}$. La forme d'une caractéristique haute-fréquence mal résolue, constituée en gros de larges pics à 320 cm^{-1} et 390 cm^{-1} , change également, ce qui suggère la présence d'un mode caché à 350 cm^{-1} , qui diminue également avec x . Le mode 268 cm^{-1} a été observé plutôt dans les verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$, augmentant avec la teneur en gallium et attribué à l'élongation du Ga-Ga, cela est confirmé par la modélisation DFT [138] ; la **Figure III.58** illustre cette constatation. La cristallisation du verre entraîne la disparition du mode 268 cm^{-1} . Au lieu de cela, du Ga_2S_3 cristallin émerge et se développe.

L'origine de la caractéristique à 268 cm^{-1} dans les verres contenant du Ga_2S_3 réside dans la rigidité excessive du Ga_2S_3 cristallin, qui ne peut pas survivre dans un verre. Le nombre moyen de coordination du c- Ga_2S_3 est $\langle n \rangle = 4 \times 0.4 + 2.67 \times 0.6 = 3.2$, alors que le nombre idéal de coordination pour les verres semble être $\langle n \rangle = 2.4$ [143].

Par conséquent, une solution possible pour diminuer la rigidité des tétraèdres Ga-S consiste à transformer les triclusters Ga-S en unités ETH- Ga_2S_6 (encart de la **figure III.58** de même stœchiométrie mais de rigidité inférieure, $\langle n \rangle = 4 \times 0.4 + 2 \times 0.6 = 2.8$). L'alliage avec le Na_2S modifie la contrainte de rigidité, car le soufre supplémentaire pourrait diminuer le nombre de coordination du soufre sans formation de liaison homopolaire Ga-Ga qui est énergétiquement défavorable. Par conséquent, la fraction des liaisons Ga-Ga diminue avec x et l'amplitude du pic à 268 cm^{-1} aussi.

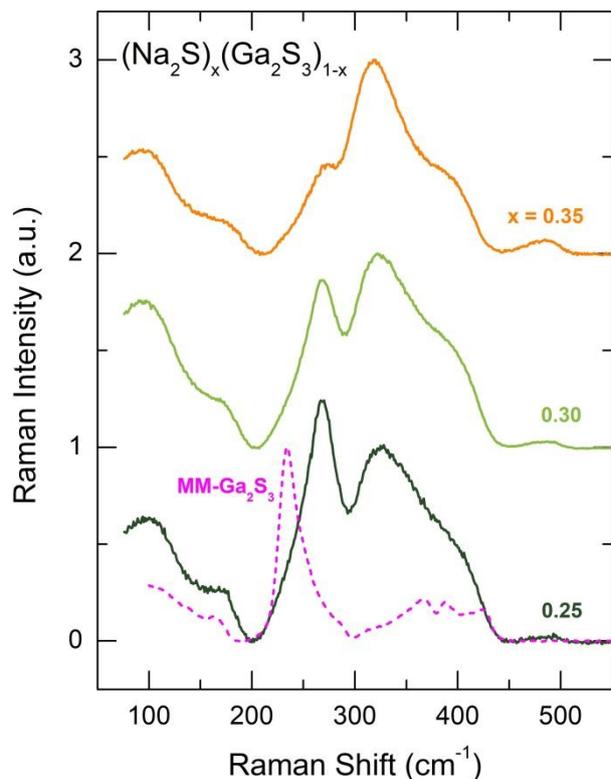


Figure III.57 : Spectres Raman expérimentaux de verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}$, $0.25 \leq x \leq 0.35$, et de $\text{MM-Ga}_2\text{S}_3$ semi-cristallins, préparés par broyage mécanique (MM).

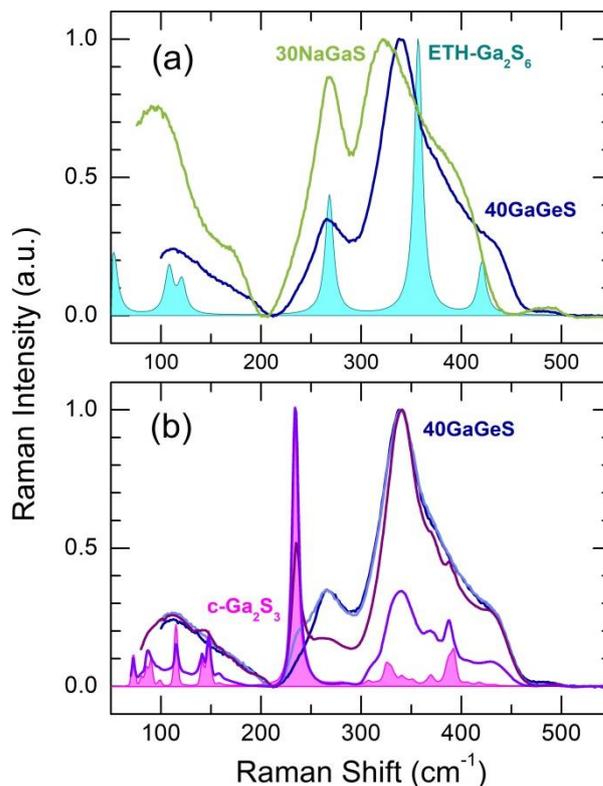


Figure III.58 : (a) Spectres Raman expérimentaux de vitreux $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.7}$ (30NaGaS, vert clair) et de vitreux $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.4}(\text{GeS}_2)_{0.6}$ (40GaGeS, bleu), et le spectre Raman DFT de l'amas $\text{ETH-Ga}_2\text{S}_6$ (cyan) semblable à l'éthane [138] ; (b) cristallisation du $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.4}(\text{GeS}_2)_{0.6}$ vitreux, montrant une apparition progressive du Ga_2S_3 cristallin, d'abord au détriment du mode 268 cm^{-1} .

Les changements dans le domaine d'élongation du Ga-S pour les verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}$, $0.25 \leq x \leq 0.35$, nécessitent des études complémentaires de DFT en utilisant des clusters plus grands car les unités limitées en taille ne permettent pas d'obtenir les informations précises concernant la structure atomique des verres. Un exemple typique est présenté sur la **Figure III.59**. Le cluster tétraédrique optimisé de GaS_4Na_4 présente les vibrations d'élongation les plus intenses du Ga-S aux alentours de 300 cm^{-1} et correspond raisonnablement au mode 320 cm^{-1} dans le verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.35}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}$. D'autre part, le cluster $\text{ES-Ga}_2\text{S}_6\text{Na}_6$ lié par arête présente des vibrations respiratoires en phase Ga-S à 350 cm^{-1} et une élongation Ga-S(t) au voisinage de 400 cm^{-1} , **Figure III.56**. Cependant, cette information est insuffisante pour révéler l'évolution du réseau de verre du thiogallate de sodium en fonction de x . Tous les verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}$ présentent également une élongation S-S à haute fréquence à $\sim 490 \text{ cm}^{-1}$, mis en évidence en jaune sur la **figure III.59**. L'amplitude des modes S-S augmente avec la teneur en sodium.

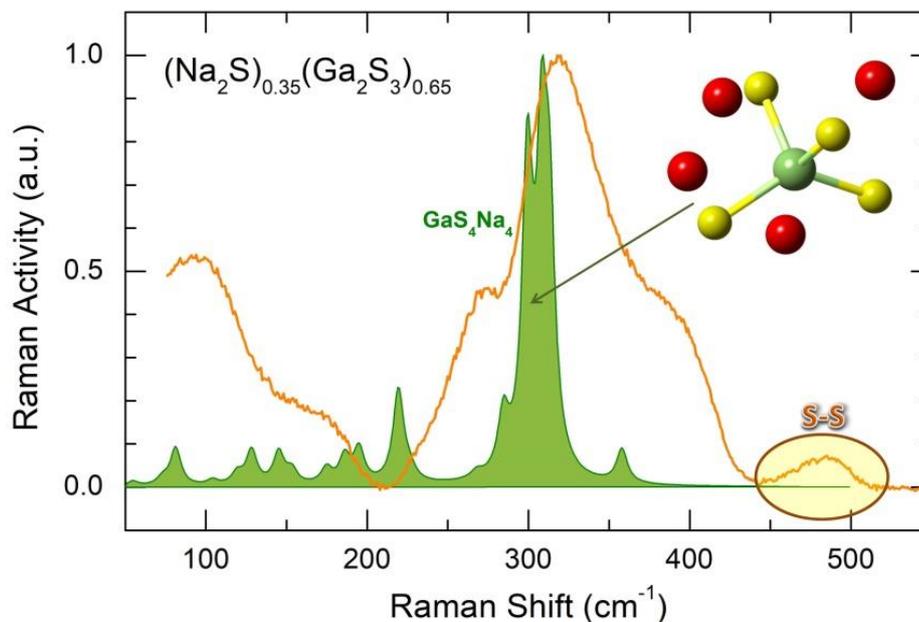


Figure III.59 : Spectre Raman expérimental pour le vitreux $(\text{Na}_2\text{S})_{0.35}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.65}$ (la ligne continue orange) et spectre Raman DFT de l'amas de $\text{Ga}_4\text{S}_4\text{Na}_4$ optimisé (mis en évidence en vert). L'encart montre l'amas de $\text{Ga}_4\text{S}_4\text{Na}_4$. L'élongation S-S haute fréquence à 490 cm^{-1} est mis en évidence en jaune.

III.7.2 Diffraction des neutrons des verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$

III.7.2.1 Espace réciproque

Les facteurs de structure neutronique $S_N(Q)$ de MM- Ga_2S_3 , obtenus par broyage mécanique, et de la composition vitreux $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.7}$ sont présentés sur la **figure III.60**. $S_N(Q)$ montre que MM- Ga_2S_3 est semi-cristallin, contenant les pics de Bragg du Ga_2S_3 monoclinique, groupe d'espace Cc [139]. Néanmoins, la fraction vitreuse est assez importante et révèle un premier pic de diffraction nette (FSDP) à $\approx 1.2\text{ \AA}^{-1}$, typique des verres de chalcogénures, **Figure III.61**. Le spectre Raman de MM- Ga_2S_3 **Figure III.57** semble également être un mélange de la signature Raman pour le Ga_2S_3 monoclinique **Figure III.58** et la phase amorphe.

Le FSDP du MM- Ga_2S_3 est asymétrique, montrant une seconde contribution à 0.9 \AA^{-1} ; le FSDP du thiogallate de sodium vitreux se situe à cette place. Le facteur de structure de $g-(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.7}$ rappelle celui du $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{GeS}_2)_{0.7}$ vitreux, ce qui suggère que l'environnement local du gallium est tétraédrique. Les positions Q_0 du FSDP sont également similaires dans les deux cas et sont décalées vers une valeur de Q inférieur par rapport aux verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ ($Q_0 \approx 1.2\text{ \AA}^{-1}$) avec une coordination locale trigonale de l'arsenic.

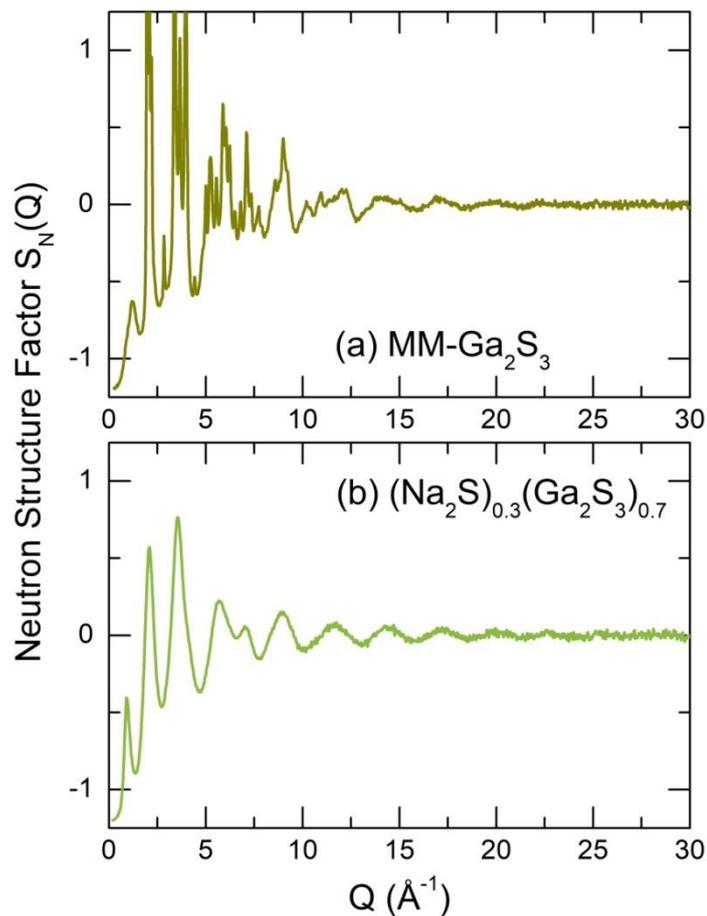


Figure III.60 : Facteurs de structure neutronique $S_N(Q)$ de (a) $MM-Ga_2S_3$ et (b) verre $(Na_2S)_{0.3}(Ga_2S_3)_{0.7}$. Les pics de Bragg pour $MM-Ga_2S_3$ correspondent au Ga_2S_3 monoclinique [139].

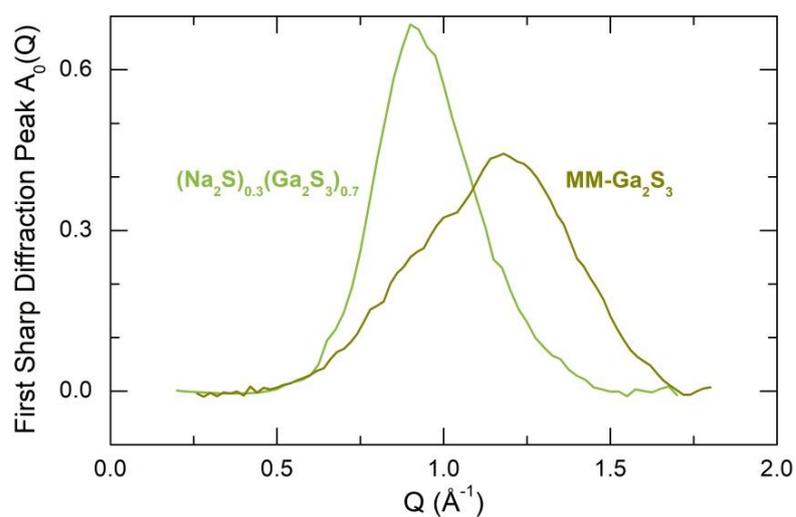


Figure III.61 : FSDP de $MM-Ga_2S_3$ (jaune foncé) et de la composition vitreuse $(Na_2S)_{0.3}(Ga_2S_3)_{0.7}$ (vert clair).

III.7.2.2 Espace réel

La fonction de corrélation totale des neutrons $T_N(r)$ pour MM- Ga_2S_3 , obtenue par la transformée de Fourier du facteur de structure, est présentée à la **figure III.62**. La fonction $T_N(r)$ obtenue est très similaire à celle du Ga_2S_3 monoclinique [139], à l'exception d'un certain élargissement des pics. En ajustant le premier pic voisin à ≈ 2.3 Å avec deux gaussiens, on obtient deux contributions liées aux distances interatomiques de la liaison Ga-S : une courte Ga-S_{2F} (2.23 Å) et une longue Ga-S_{3F} (2.33 Å). Ceci révèle la coordination tétraédrique du gallium avec les populations attendues du soufre doublement coordonné S_{2F} ($\frac{1}{3}$) et des tri-clusters Ga-S_{3F} ($\frac{2}{3}$). Dans le Ga_2S_3 monoclinique [139], ces distances sont 2.197 ± 0.005 Å and 2.315 ± 0.008 Å, respectivement.

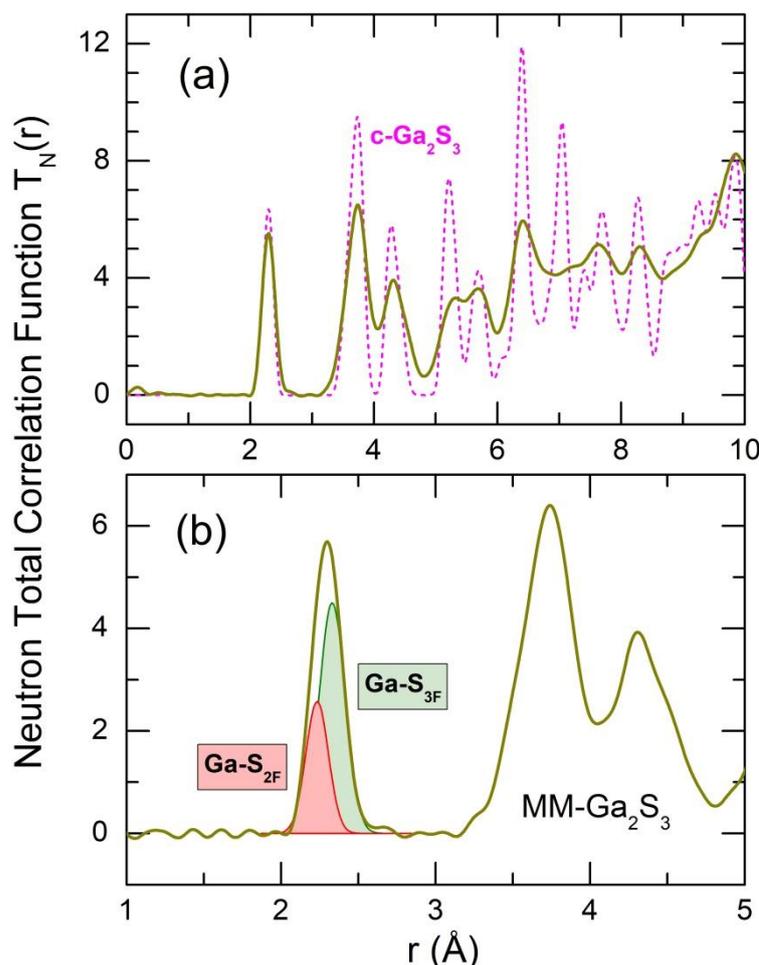


Figure III.62 : Fonction de corrélation totale des neutrons $T_N(r)$ pour MM- Ga_2S_3 : (a) comparaison avec $T_N(r)$ de Ga_2S_3 monoclinique [139] ; (b) ajustement du premier pic voisin dans MM- Ga_2S_3 .

La fonction de corrélation neutronique totale $T_N(r)$ pour le verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.7}$ est présentée à la **figure III.63** en comparaison avec celle du MM- Ga_2S_3 . Comme prévu, le verre de thiogallate de sodium présente un élargissement significatif et des caractéristiques beaucoup moins distinctes à $r > 4$ Å (domaine du deuxième voisin). Le pic du premier voisin centré à 2.29 Å est légèrement décalé vers des distances NN plus courtes et semble asymétrique. Une large caractéristique émerge entre les pics du premier et deuxième voisin, ayant probablement une structure bimodale.

L'espace vide présent dans la structure atomique de MM-Ga₂S₃, reflété par un minimum profond à 4.8 Å, disparaît et il est probablement rempli par des corrélations liées au sodium.

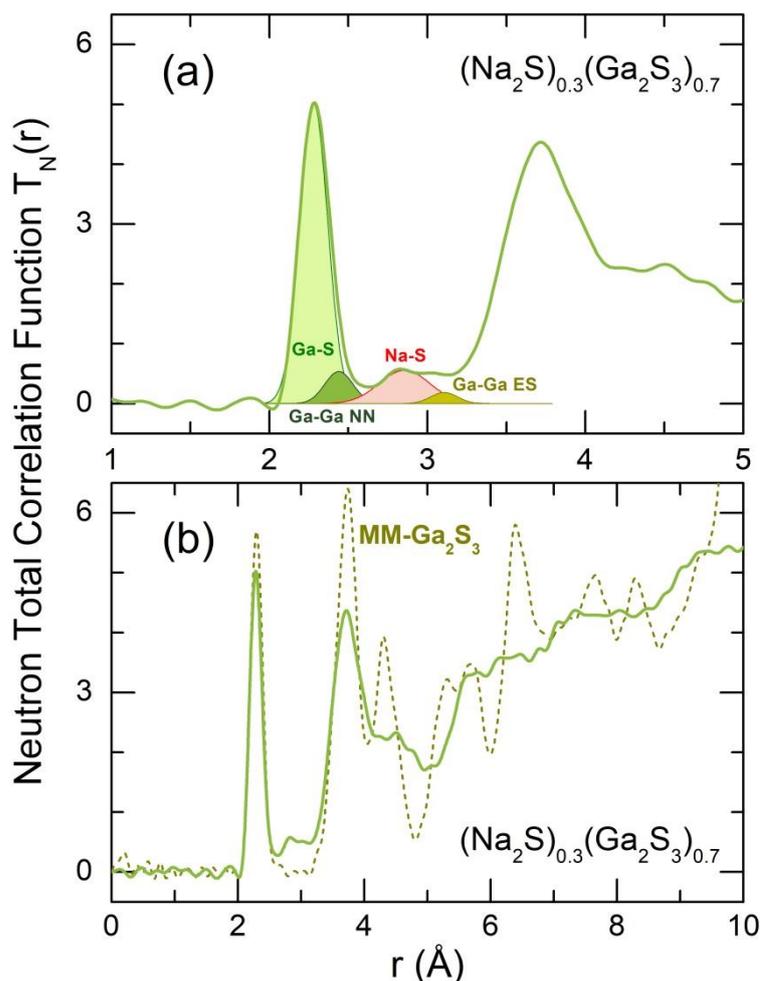


Figure III.63: $T_N(r)$ pour le verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.7}$; (a) ajustement du $T_N(r)$ avec quatre gaussiennes : Ga-S (vert clair), Ga-Ga NN (vert), Na-S (rouge clair), et Ga-Ga second voisin dans la polyèdre-ES (jaune foncé); (b) $T_N(r)$ par rapport à celle pour MM-Ga₂S₃ dans la gamme r étendue.

La **Figure III.63(a)** montre la procédure d'ajustement typique de $T_N(r)$, à l'aide de fonctions gaussiennes. Le pic principal à 2,28 Å correspond aux corrélations Ga-S NN, $N_{\text{Ga-S}} = 3.59 \pm 0.10$. Le deuxième pic, centré à 2,42 Å, semble être lié aux voisins les plus proches de Ga-Ga, $N_{\text{Ga-Ga}} = 0.35 \pm 0.10$, indiquant la coordination tétraédrique de Ga. Une nouvelle caractéristique à 2,83 Å a été supposée provenir des contacts Na-S. La coordination du sodium dans une approximation symétrique semble être $N_{\text{Na-S}} = 4.2 \pm 0.2$. Enfin, une caractéristique controversée faible à 3,09 Å. Elle peut être liée soit à corrélations distantes de voisin le plus proche Na-S, soit aux corrélations courtes de second voisin Ga-Ga dans les tétraèdres ES-GaS₄. La première hypothèse augmente la coordination totale du sodium à $N_{\text{Na-S}} \approx 5.4$, tandis que la seconde indique la présence d'une petite population d'unités ES-GaS₄, $N_{\text{Ga-Ga}} = 0.19 \pm 0.05$, ce qui n'est pas en contradiction avec les résultats de la spectroscopie Raman. Nous devons cependant noter que des distributions de coordination asymétriques conduiraient

à des résultats différents par rapport aux gaussiens symétriques. Les résultats de l'ajustement sont donnés dans le **tableau III.5**.

Tableau III.5 : Distances interatomiques r_{ij} et nombres des coordinations N_{ij} du verre équimolaire $(Na_2S)_{0.5}(Ga_2S_3)_{0.5}$ calculées via la modélisation FPMD des verres $Na_2S-Ga_2S_3$. Les données obtenues de l'analyse par diffraction des neutrons sont aussi reportés.

| S-S | | Ga-S | | Ga-Ga (1) | | Ga-Ga (2) | | Na-S | |
|----------------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|
| r_{ij} (Å) | N_{ij} | r_{ij} (Å) | N_{ij} | r_{ij} (Å) | N_{ij} | r_{ij} (Å) | N_{ij} | r_{ij} (Å) | N_{ij} |
| ND experiment | | | | | | | | | |
| – | – | 2.28 | 3.59 | 2.42 | 0.35 | 3.09 | 0.19 | 2.83 | 4.2 |
| FPMD modeling | | | | | | | | | |
| 2.08 | 0.40 | 2.26 | 3.25 | 2.39 | 0.65 | 3.02 | 0.14 | 2.80* | 4.8 |

Ga-Ga (1) correspond aux premiers voisins Ga-Ga ou aux liaisons homopolaires Ga-Ga

Ga-Ga (2) correspond aux seconds voisins courts Ga-Ga dans les tétraèdres liés par arête ES-GaS₄

* un pic fortement asymétrique.

III.7.3 Modélisation FPMD préliminaire du verre $(Na_2S)_{0.5}(Ga_2S_3)_{0.5}$

III.7.3.1 Coordination de Gallium, du soufre et du sodium

La première simulation de la dynamique moléculaire pour le verre $(Na_2S)_{0.3}(Ga_2S_3)_{0.7}$ n'est pas encore terminée. Par conséquent, nous présentons quelques résultats préliminaires. Les fonctions de distribution des paires partielles $g_{ij}(r)$, obtenues par FPMD, sont présentées sur la **Figure III.64**. Les fonctions partielles Ga-Ga et S-S montrent une certaine population de liaisons homopolaires reflétées par le pic S-S à 2.08 Å, $N_{(S-S)} = 0.40$, et le pic Ga-Ga à 2.39 Å, $N_{(Ga-Ga)} = 0.65$, voir l'encart de la **Figure III.64(a)**. Le pic S-S est à peine visible dans les fonctions expérimentales de l'espace réel en raison de la faible amplitude et de la petite longueur de diffusion cohérente des neutrons pour le soufre. Néanmoins, les données Raman montrent clairement la présence de modes d'élongation S-S à haute fréquence dans les verres de thiogallate de sodium. Une situation similaire a été observée pour les verres de thioarsénate de sodium et de thiogermanate de sodium. Les corrélations Ga-Ga NN ont été observées expérimentalement, **Figure III.63(a)**. La différence entre les nombres de coordination partielle Ga-Ga **Tableau III.5** est probablement liée à une forme asymétrique des corrélations Ga-S alors que l'ajustement a été effectué avec des Gaussiens symétriques. Le nombre de coordination locale du gallium du FPMD semble être cohérent avec le résultat du neutron expérimental : $N_{Ga-X} = 3.94 \pm 0.15$ (expérience, X = S+Ga) vs. 3.90 (FPMD). La fonction partielle $g_{GaGa}(r)$ montre également un petit épaulement du pic du second voisin à 3.0 Å, lié aux courtes corrélations Ga-Ga du second voisin dans les tétraèdres ES-GaS₄. La fraction FPMD des unités liées par arête ES est comparable à la fraction expérimentale.

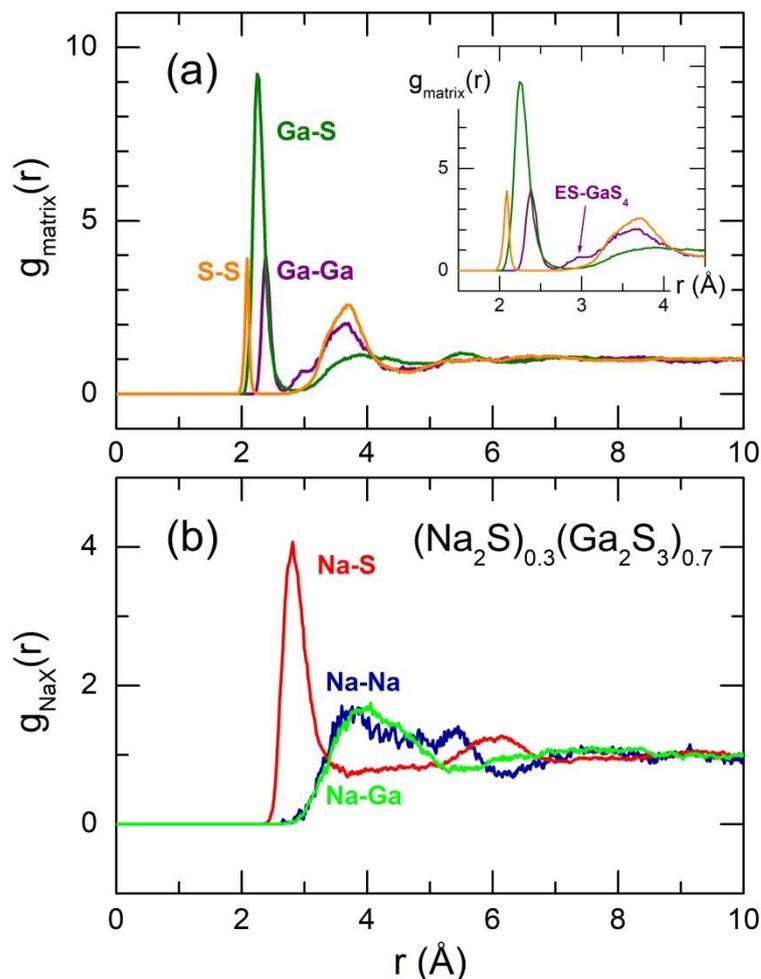


Figure III.64 : Les fonctions de distribution des paires partielle du FPMD $g_{ij}(r)$ pour le verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.7}$: (a) Ga-S (vert), Ga-Ga (violet), S-S-orange ; (b) Na-S (rouge), Na-Na (bleu) et Na-Ga (vert vif). L'encart de la figure montre les détails des partiels Ga-S, Ga-Ga et S-S, révélant des liaisons homopolaires S-S et Ga-Ga et une petite population de tétraèdres ES-GaS₄. Voir le texte pour plus de détails.

La fonction de distribution partielle des paires de Na-S a une forme asymétrique et un fort chevauchement entre les voisins les plus proches et les plus proches suivants, similaires à ceux des autres verres de soufre de sodium. En appliquant la même approche pour extraire le nombre de coordination locale du sodium comme dans les cas précédents des verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ et $\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2$, nous avons trouvé que $N_{\text{Na-S}} = 4.8 \pm 0.5$, la valeur expérimentale approximative en approximation symétrique est de 4.2 ± 0.2 .

III.7.3.2 Le soufre isolé

L'analyse de connectivité montre que 9.2 % du soufre semble être des espèces de soufre isolées, c'est-à-dire sans contact direct avec le gallium et reliées uniquement au sodium. Comme pour les verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ et $\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2$, le rapport $\text{Na}/\text{S}_{\text{iso}}$ est d'environ 2. Cette valeur dérivée $\text{S}_{\text{iso}}/\text{S}$ est intermédiaire entre 6.2 % pour le thioarsénate de sodium $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{As}_2\text{S}_2)_{0.7}$ et le verre équimolaire de thiogermanate de sodium $(\text{Na}_2\text{S})_{0.5}(\text{GeS}_2)_{0.5}$ (16.9 %). Or, ce dernier a une teneur en sodium plus élevée

: 33.3 at.% contre 13.6 at.% pour les verres des thiogallate et thioarsénate de sodium. Les unités binaires de $\text{Na}_2\text{S}_{\text{iso}}$ dans la composition $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{Ga}_2\text{S}_2)_{0.7}$ sont plus avancées par rapport à celles dans le thioarsénate de sodium $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{As}_2\text{S}_2)_{0.7}$. Les voies de conduction préférentielles connectées basées sur le soufre isolé sont beaucoup plus développées puisque le verre de thiogallate de sodium a 50 % de S_{iso} en plus. La boîte de simulation FPMD pour $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{Ga}_2\text{S}_2)_{0.7}$ est présentée sur la **Figure III.65**, illustrant la tendance ci-dessus. Néanmoins, deux tiers du sodium sont en contact direct avec du soufre isolé, et nous avons observé une grande différence dans le transport des ions sodium entre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.7}$ et $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.7}$.

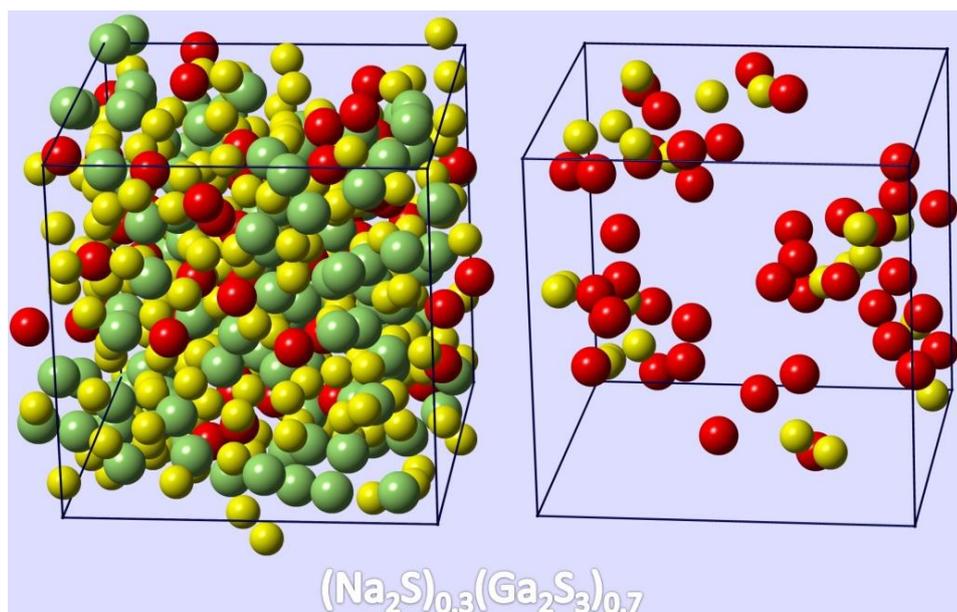


Figure III.65 : Boîte de simulation FPMD pour $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{Ga}_2\text{S}_2)_{0.7}$: la boîte entière contenant 440 atomes (60 Na, 140 Ga et 240 S) (panneau de gauche) et la boîte contenant uniquement des espèces S_{iso} avec du sodium connecté (panneau de droite).

III.8 Relation entre la structure atomique des verres de sulfure de sodium et le transport des ions Na^+ .

Trois systèmes de sulfure de sodium ont été étudiés : $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$, $\text{Na}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ et $\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2$, ils ont montré des tendances communes entre la structure atomique à l'échelle courte (**SRO**) et intermédiaire (**IRO**) et les propriétés du verre. Le sodium n'est pas une exception par rapport aux autres cations alcalins ou d^{10} (Cu, Ag) et bon nombre des tendances observées sont applicables à tous ces systèmes.

L'alliage avec les métaux conduit généralement à une diminution significative de la température de transition vitreuse et nous avons observé ce comportement dans ces trois systèmes. Une explication commune réside dans la fragmentation du réseau de verre, et la diffraction des neutrons ou des rayons X reflète ce processus en diminuant l'amplitude du FSDP. Le FSDP est généralement lié à l'**IRO** des espèces formant le verre : As, Ga ou Ge dans notre cas, comme le montre la diffraction des neutrons

avec substitution isotopique, la diffusion anormale des rayons X ou la modélisation. La diminution de l'amplitude du FSDP signifie, en gros, une disparition de l'ordre à des distances intermédiaires typique de l'hôte vitreux. Cependant, la direction de l'évolution future n'est pas claire.

Les diagrammes de phase d'équilibre ou métastable sont souvent utilisés pour prédire les changements possibles sur l'alliage avec les métaux. Dans les trois systèmes de sulfure de sodium étudiés, nous avons constaté les limites de cette approche. Bien sûr, certains motifs structuraux caractéristiques peuvent être observés en accord avec le diagramme de phase. La formation des chaînes $(\text{CS-AsS}(t)\text{S}(b)_{2/2})_n$ ou $(\text{CS-GeS}(t)_2\text{S}(b)_{2/2})_n$ ou de super-tétraèdres de type adamantane Ge_4S_{10} ont été observées par spectroscopie Raman et/ou diffraction des neutrons. Néanmoins, tant les résultats expérimentaux que les simulations FPMD montrent un schéma plus compliqué. Environ 60 % seulement des espèces atomiques suivent la voie thermodynamique ; les 40 % restants participent à la formation d'unités structurales ou de fragments structuraux qui, soit ne sont pas prévus par le diagramme de phase, soit apparaissent trop tôt par rapport à une composition donnée. Un exemple typique, trouvé dans cette étude, est lié à l'apparition d'espèces de soufre isolées, c'est-à-dire du soufre sans liaison chimique avec des espèces formant du verre : As, Ga, Ge. Dans les cristaux, cette situation est réalisée au-dessus d'une certaine stœchiométrie, par exemple $[\text{M}_2\text{S}]/[\text{A}_2\text{S}_3] > 3$, où A = As ou Sb, ou $[\text{M}_2\text{S}]/[\text{AS}_2] > 2$, où A = Si ou Ge. Dans les verres de sulfure de sodium ainsi que dans leurs homologues d'argent ou de thallium [111], les espèces de soufre isolées ont été trouvées bien en dessous des limites de composition des cristaux. Elles sont uniquement reliées à un métal (Na, Ag, Tl) et le rapport M/S_{iso} est d'environ 2. En d'autres termes, les unités structurales binaires de sulfure métallique apparaissent, dans le réseau de verre, beaucoup trop tôt par rapport à la thermodynamique et aux diagrammes de phase.

S'ils ne sont pas distribués aléatoirement et, à l'inverse, forment des voies de conduction préférentielles, si le sulfure binaire a une conductivité superionique dans certaines conditions, alors les verres contenant des espèces de soufre isolées et des cations mobiles auront une conductivité ionique plus élevée par rapport au cristal équivalent. Cette hypothèse est vérifiée dans le cas des verres de thioarsénate et de thiogermanate d'argent [111]. Nous avons également observé un comportement similaire pour les verres de sulfure de sodium dans ce travail.

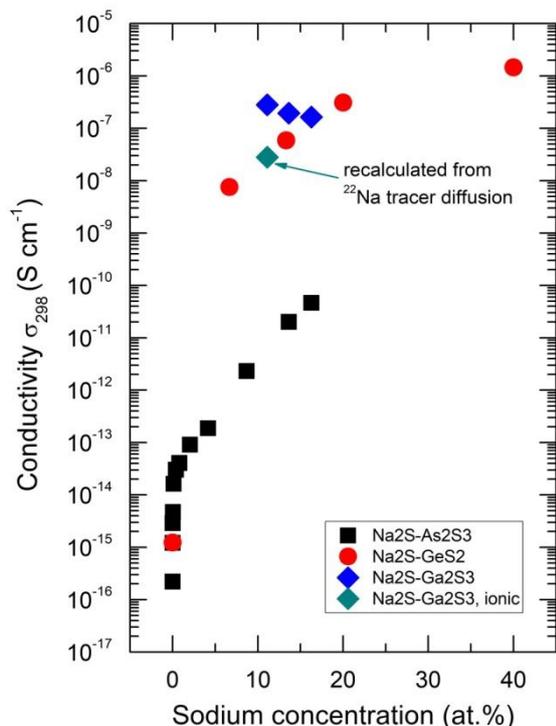


Figure III.66 : Isothermes de conductivité à température ambiante, pour les verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$, $\text{Na}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ et $\text{Na}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$, tracées en fonction de la concentration atomique de sodium.

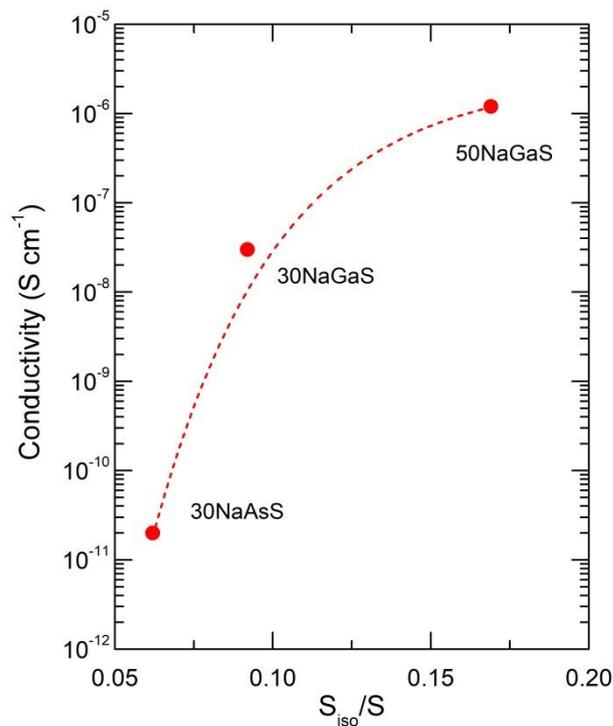


Figure III.67 : Isothermes de conductivité à température ambiante, pour les verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$, $\text{Na}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ et $\text{Na}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$, tracées en fonction de la fraction de soufre isolée S_{iso}/S .

La **Figure III.66** montre les isothermes de conductivité pour les verres $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$, $\text{Na}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ et $\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ à température ambiante. L'isotherme de conductivité, pour les thioarsénates de sodium $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$, présente des valeurs de conductivité inférieures par trois ordres de grandeur et tout ça sans raison apparente sauf pour la fraction de soufre isolée. Comme la nature de la conductivité des thioarsénates de sodium vitreux n'est probablement pas ionique, nous avons obtenu les résultats de la diffusion du traceur ^{22}Na et recalculé la diffusion du sodium en conductivité ionique. La **Figure III.67** montre que la conductivité à température ambiante, pour les trois verres étudiés, en fonction de la fraction de soufre isolée, ainsi révélant une corrélation claire entre les deux paramètres.

III.9 Conclusion

Les verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$, $0 \leq x \leq 0.35$, et les références cristallines, NaAsS_2 monoclinique ($x = 0.5$) et Na_3AsS_3 cubique ($x = 0.75$), ont été synthétisés et étudiés à l'aide de la spectroscopie Raman soutenue par la modélisation DFT, la diffraction neutronique pulsée et la modélisation FPMD. Les motifs structuraux identifiés liés au sodium dans les verres ne reflètent que partiellement les motifs cristallins constitués de chaînes infinies de pyramides $(\text{CS}-\text{AsSS}_{2/2})_\infty$ dans le NaAsS_2 , ou d'unités pyramidales isolées $\text{ISO}-\text{AsS}_3$ dans le Na_3AsS_3 , reliées entre elles par des cations Na^+ . Des multiples tendances caractéristiques ont été révélées pour ce système :

- fragmentation du verre matrice As_2S_3 quasi-continu (97 % de As et S connectés) en un réseau fragmenté constitué de petites entités As-S déconnectées ($\approx 1/3$ de As et S), et d'un grand sous-réseau connecté (les deux tiers restants), constituées de petits anneaux As_pS_q , $p+q \leq 11$, et de longues chaînes pyramidales $CS-(AsS_{3/n})_k$ avec des ponts $S(b)$, $n = 2$, des terminaux $S(t)$, $n = 1$, des espèces de soufre, toutes reliées par des Na cations voisins. La fragmentation est mise en évidence à l'échelle macroscopique (une diminution monotone de la température de transition vitreuse) et à l'échelle intermédiaire (une réduction de la FSDP) ;

- la coordination locale trigonale dominante de l'arsenic reste intacte, tandis qu'une large distribution des voisins NN du Na-S, $3 \leq N_{Na-S} \leq 7$, centrée sur la coordination moyenne du sodium $\langle N_{Na-S} \rangle = 5$, est observée ;

- les motifs structuraux trouvés sont différents, à la fois topologiquement et chimiquement, de ceux attendus, liés à l' As_2S_3 et au métathioarsénate de sodium $NaAsS_2$, révélant des domaines riches en sodium comme en témoigne la fonction partielle $g_{NaNa}(r)$, et comprenant également une petite fraction d'unités binaires Na_2S_{iso} , 6.2 % du soufre total ;

- les unités binaires sont encore très éloignées les unes des autres, 6.7 Å en moyenne, contrairement aux verres de sulfure d'argent super ioniques, où les voies de conduction préférentielles sont formées par des entités Ag_2S_{iso} directement connectées, ce qui explique la faible conductivité ionique du verre $(Na_2S)_{0.3}(As_2S_3)_{0.7}$ à température ambiante.

Comme pour le système précédant du thioarsénate du sodium, les verres $(Na_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$, $0 \leq x \leq 0.6$, et les trois cristaux ternaires de références, $Na_4Ge_4S_{10}$ ($x = 0.33$), Na_2GeS_3 ($x = 0.5$), et $Na_6Ge_2S_7$ ($x = 0.60$), ont été synthétisés. Des motifs structuraux caractéristiques peuvent être observés en accord avec le diagramme de phase, par exemple, le pyrothiogermanate de sodium cristallin $Na_6Ge_2S_7$ présente un spectre Raman similaire dans une certaine mesure avec le verre $x = 0.6$. Pour être bref, le réseau du verre matrice g- GeS_2 subit une transformation profonde malgré le fait que 61% de germanium et soufre sont toujours connecté. On note une énorme différence de taille des anneaux Ge_pS_q , ($p + q$), et leur population $R_c(p + q)$ entre le verre matrice et le verre dopé avec sodium. Des petits fragments oligomères apparaissent : des tétraèdres GeS_4 isolés ou des pyramides trigonales GeS_3 , des dimères $CS-Ge_2S_5$ et $ES-Ge_2S_6$ ou des chaînes oligomères mixtes ES/CS , tous reliés par des cations sodium. La coordination locale tétraédrique d'origine de germanium a bien changé avec x . Pour la composition équimolaire $(Na_2S)_{0.5}(GeS_2)_{0.5}$, le nombre de coordination total du germanium est nettement inférieur à quatre et les polyèdres de germanium contiennent à la fois des tétraèdres GeX_4 (2/3) et des pyramides trigonales GeX_3 (1/3). Le nombre de coordination locale du sodium est $N_{Na-S} = 4.5 \pm 0.5$ selon les valeurs moyenne de $g_{NaNa}(r)$, tandis que la coordination locale partielle du soufre est inférieure à deux. Enfin, contrairement au verre $(Na_2S)_{0.3}(As_2S_3)_{0.7}$ dont la fraction S_{iso} est seulement 6.2 %, le verre équimolaire $(Na_2S)_{0.5}(GeS_2)_{0.5}$ présente une fraction S_{iso} de seulement 16.9 %.

En ce concerne les système $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}$, $0.25 \leq x \leq 0.40$, nous avons trouvé que les spectres Raman sont très différents du $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ monoclinique et du MM- Ga_2S_3 semi-cristallin. Une caractéristique marquante est liée au mode 268 cm^{-1} qui diminue avec l'augmentation de x et disparaît Liste des tableaux lors de la cristallisation du verre. Des études de diffraction des neutrons ont été conduites sur le MM- Ga_2S_3 et la composition g- $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.7}$. La position du FSDP à 0.9 \AA^{-1} , qui rappelle celle du $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{GeS}_2)_{0.7}$, laisse suggérer un environnement local tétraédrique du gallium. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus par FPMD. La disparition de l'espace vide de la structure atomique de MM- Ga_2S_3 , reflété par un minimum profond à 4.8 \AA , suggère un remplissage probable par des corrélations liées au sodium. La coordination locale en sodium varie entre $N_{\text{Na-S}} = 4.8 \pm 0.5$ (FPMD) et 4.2 ± 0.2 (expérimental). Enfin la quantité de soufre isolé de 9.2% dans la composition $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{Ga}_2\text{S}_2)_{0.7}$ inspire un développement bien avancé des voies de conduction préférentielles par rapport à celles du verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.7}$.

Références Bibliographiques

- [1] C. Y. Yang, D. E. Sayers, M. A. Paesler, "Physical Review B" 36, (1987), 8122-8128.
- [2] D. A. Baker, M. A. Paesler, G. Lucovsky, P. C. Taylor, "Journal of Non-Crystalline Solids" 352, (9-20) (2006), 1621-1623.
- [3] T. Usuki, O. Uemura, S. Konno, Y. Kameda, M. Sakurai, "Journal of Non-Crystalline Solids" 293-295, (2001,) 799-805.
- [4] P. Armand, A. Ibanez, J. M. Tonnerre, D. Raoux, B. Bouchet-Fabre, E. Philippot, "Journal of Non-Crystalline Solids", 192-193, (1995), 330-333.
- [5] H. Eckert, *Angewandte Chemie "International Edition 101"* (1989), 1763-1772), 1989.
- [6] A. Pradel, G. Taillades, M. Ribes, et H. Eckert, "Journal of Non Crystalline Solids" 188 (1995) 75-86.
- [7] B. Bureau, J. Troles, M. Le Floch, F. Smektala, et J. Lucas, "Journal of Non-Crystalline Solids" 326-327, (2003), 58-63.
- [8] B. Bureau, J. Troles, M. LeFloch, F. Smektala, G. Silly, et J. Lucas, "Solid State Sciences", vol. 5, no1, p. 219-224, janv. 2003.
- [9] S. Sakida, Y. Kawamoto, "Journal of Non-Crystalline Solids", 290, (2001), 15-19.
- [10] M. Rubinstein, P. C. Taylor, "Physical Review B" 9, (1974), 4258-4276.
- [11] E. Ahn, G. A. Williams, P. C. Taylor, "Physical Review B" 74, (2006), 17.
- [12] P. Boolchand, Section A "Journal of Physical Sciences" 51, (1996), 572-584.
- [13] H. Sakai, M. Yao, M. Inui, K. Maruyama, K. Tamura, K. Takimoto, H. Endo, "Journal of the Physical Society of Japan" 57, (1988); 3587-3593, 1988.
- [14] J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, A. Ibanez, E. Philippot, "Hyperfine Interactions", 28, (1986), 777-780.
- [15] E. Bychkov, G. Wortmann, "Journal of Non-Crystalline Solids" 159, (1993), 162-172.
- [16] E. A. Bychkov, Y. S. Grushko, G. Wortmann, "Hyperfine Interactions", 69, (1991), 709-712.
- [17] E. Bychkov, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, "Journal of Non-Crystalline Solids", 298, (2002), 109-115.
- [18] A. T. Ward, "Journal of Physical Chemistry", 72, (1968), 744-746.
- [19] G. Lucovsky et F. L. Galeener, "Journal of Non-Crystalline Solids", 35-36, (1980), 1209-1214.
- [20] S. Sugai, "Physical Review B" 35, (1987), 1345-1361.
- [21] E. I. Kamitsos, J. A. Kapoutsis, G. D. Chryssikos, G. Taillades, A. Pradel, et M. Ribes, "Journal of Solid State Chemistry" 112 (1994) 255-261.
- [22] C. Rau, P. Armand, A. Pradel, C. P. E. Varsamis, E. I. Kamitsos, D. Granier, A. Ibanez, E. Philippot, "Physical Review B" 63, (2001), 1842041-1842049.
- [23] L. Koudelka, M. Pisárčik, L. N. Blinov, M. S. Gutenev, "Journal of Non-Crystalline Solids", 134, (1991), 86-93.
- [24] D. L. Price, S. Susman, A. C. Wright, "Journal of Non-Crystalline Solid", 97-98, (1987), 167-170.
- [25] A. C. Barnes, M. A. Hamilton, P. Buchanan, M.-L. Saboungi, "Journal of Non-Crystalline Solids", 250-252; (1999), 393-404.
- [26] A. C. Hannon, "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research" 551, (2005), 88-107.
- [27] J. Neufeind, K.-D. Liss, "Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie", 100, (1996), 1341-1349.
- [28] T. Egami, S. J. L. Billinge, *Underneath the BraggPeaks, "Structural Analysis of Complex Materials"*, Elsevier (2003).
- [29] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelincourt, F. Fillaux, "Techniques de l'ingénieur", P2, (865), 1, (1999).
- [30] S.Reymond-Laruinaz "Biomolécules et systèmes nanostructurés : Caractérisation par spectrométrie Raman exaltée de surface (SERS)", Université de Bourgogne, 2014.
- [31] A.PARASKIVA "Développement de membranes pour les capteurs chimiques potentiométriques spécifiques aux ions thallium et sodium", l'Université du Littoral-Côte d'Opale, 2017.
- [32] Y. Waseda, "The structure of non-crystalline materials: liquids and amorphous solids." McGraw-Hill, New York, 1980.

- [33] 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.
- [34] Thèse de Rémi BOIDIN, ‘‘Etude des propriétés de conduction et structurales des verres du système Hgl-AgS-AsS : application en tant que capteur chimique’’, soutenue le 11 Mars 2014, Université littoral côte d’opale.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] Hannon, A. C. Results on Disordered Materials from the General Materials Diffractometer, GEM, at ISIS. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 2005, 551, 88–107.
- [39] Hannon, A. C.; Howells, W. S.; Soper, A. K. ATLAS: A Suite of Programs for the Analysis of Time-of-Flight Neutron Diffraction Data from Liquid and Amorphous Samples. *Inst. Phys. Conf. Ser.* 1990, 107, 193–211.
- [40] Soper, A. K. GudrunN and GudrunX: Programs for Correcting Raw Neutron and X-Ray Total Scattering Data to Differential Cross Section. GUDRUN Manual, ISIS Spallation Source 2017, <https://www.isis.stfc.ac.uk/OtherFiles/Disordered%20Materials/Gudrun-Manual-2017-10.pdf>
- [41] P. Hohenberg, W. Kohn, ‘‘Physical Review B’’, 136, (1964), p. 864-871.
- [42] M. Defranceschi, ‘‘Techniques de l’Ingénieur’’, (2013).
- [43] W. Kohn, L. J. Sham, ‘‘Physical Review A’’, 140, (1965), p. A1133-A1138.
- [44] Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [45] P. Nachtigall, J. Sauer, Applications of quantum chemical methods in zeolite science, in *Introduction to zeolite science and practice*, 3rd edition, J. Ceika, H. van Bekkum, A. Corma, and F. Schuth (Elsevier, Amsterdam, 2007), pp. 7001-738.
- [46] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648–5653.
- [47] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1988, 37, 785–789.
- [48] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll and M. Dolg, Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. II. Small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post-d group 16–18 elements. *J. Chem. Phys.*, 2003, 119, 11113–11123.
- [49] D. Feller, The role of databases in support of computational chemistry calculations. *J. Comput. Chem.*, 1996, 17, 1571–1586.
- [50] G. B. Bacskay, *Chem. Phys.*, 1981, 61, 385–404.
- [51] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* 2010;132(15):154104. DOI:10.1063/1.3382344.
- [52] Grimme S, Ehrlich S, Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.* 2011;32:1456-1465.

- [53] M. Kassem, S. Khaoulani, A. Cuisset, D. Le Coq, P. Masselin and E. Bychkov, RSC Advances, 2014, 4, 49236–49246.
- [54] R. Zaiter, M. Kassem, M. Bokova, A. Cuisset and E. Bychkov, Mercury Thiogermanate Glasses HgS-GeS₂: Vibrational, Macroscopic, and Electric Properties J. Phys. Chem. B 2020, 124, 7075–7085
- [55] A. Tverjanovich, E.N. Borisov, M. Kassem, P. Masselin, D. Fontanari and E. Bychkov Intrinsic second-order nonlinearity in chalcogenide glasses containing HgI₂. Journal of the American Ceramic Society, 2020, Vol. 103, pp. 3070-3075
- [56] M. Kassem, M. Bokova, A. Tverjanovich, D. Fontanari, D. Le Coq, A. Sokolov, P. Masselin, S. Kohara, T. Usuki, A.C. Hanon, C. J. Benmore, E. Bychkov. Bent HgI₂ Molecules in the Melt and Sulfide Glasses: Implications for Non-Linear Optics. Chemistry of materials, 2019, Vol. 31, pp. 4103-4112
- [57] Hutter, J.; Iannuzzi, M.; Schimann, F.; VandeVondele, J. CP2K: Atomistic Simulations of Condensed Matter Systems. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science 2014, 4, 15–25.
- [58] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Lett. 1996, 77, 3865–3868.
- [59] Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Csonka, G. I.; Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E.; Constantin, L. A.; Zhou, X.; Burke, K. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. Phys. Rev. Lett. 2008, 100, 136406.
- [60] Perdew, J. P.; Ernzerhof, M.; Burke, K. Rationale for Mixing Exact Exchange with Density Functional Approximations. J. Chem. Phys. 1996, 105, 9982–9985.
- [61] Adamo, C.; Barone, V. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model. J. Chem. Phys. 1999, 110, 6158–6170.
- [62] Akola, J.; Jones, R. O.; Kohara, S.; Kimura, S.; Kobayashi, K.; Takata, M.; Matsunaga, T.; Kojima, R.; Yamada, N. Experimentally Constrained Density-Functional Calculations of the Amorphous Structure of the Prototypical Phase-Change Material Ge₂Sb₂Te₅, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2009, 80, 020201.
- [63] Matsunaga, T.; Akola, J.; Kohara, S.; Honma, T.; Kobayashi, K.; Ikenaga, E.; Jones, R. O.; Yamada, N.; Takata, M.; Kojima, R. From local structure to nanosecond recrystallization dynamics in AgInSbTe phase-change materials, Nature Mater. 2011, 10, 129–134.
- [64] Gereben, O.; Jovari, P.; Temleitner, L.; Pusztai, L. 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.
- [65] Gereben, O.; Pusztai, L. RMC_POT, a Computer Code for Reverse Monte Carlo Modeling the Structure of Disordered Systems Containing Molecules of Arbitrary Complexity. J. Comp. Chem. 2012, 33, 2285–2291.
- [66] VandeVondele, J.; Hutter, J. Gaussian Basis Sets for Accurate Calculations on Molecular Systems in Gas and Condensed Phases. J. Chem. Phys. 2007, 127, 114105.
- [67] Weigend, F.; Ahlrichs, R. 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. 2005, 7, 3297–3305.
- [68] Goedecker, S.; Teter, M.; Hutter, J. Separable Dual-Space Gaussian Pseudopotentials. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1996, 54, 1703–1710.
- [69] Nosé, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. Mol. Phys. 1984, 52, 255–268.
- [70] Hoover, W. G. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions. Phys. Rev. A: Atom., Mol., Opt. Phys. 1985, 31, 1695–1697.
- [71] Le Roux, S.; Jund, P. Ring Statistics Analysis of Topological Networks: New Approach and Application to Amorphous GeS₂ and SiO₂ Systems. Comput. Mater. Sci. 2010, 49, 70–83.
- [72] Kohara, S.; Ohno, H.; Tabaka, M.; Usuki, T.; Morita, H.; Suzuya, K.; Akola, J.; Pusztai, L. Lead Silicate Glasses: Binary Network-Former Glasses with Large Amounts of Free Volume. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2010, 82, 134209.

- [73] Heimbach, I.; Rhiem, F.; Beule, F.; Knodt, D.; Heinen, J.; Jones, R. O. pyMolDyn: Identification, Structure, and Properties of Cavities/Vacancies in Condensed Matter and Molecules. *J. Comput. Chem.* 2017, 38, 389–394.
- [74] D. J. E. Mullen and W. Nowacki, Refinement of the Crystal Structures of Realgar AsS and Orpiment, As₂S₃. *Z. Kristallogr.* 1972, 136, 48–65.
- [75] P. R. Bonneau, R. F. Jarvis and R. B. Kaner, *Inorg. Chem.*, 1992, 31, 2127–2132.
- [76] Iglesias, J. E.; Zuniga, F. J.; Nowacki, W. NaAsS₂, a Synthetic Sulfosalt Related to the NaCl Type. *Z. Kristallogr.* 1977, 146, 43–52.
- [77] Palazzi, M. Structure Cristalline de l'Orthotrithioarsenite Trisodique, Na₃AsS₃. *Acta Crystal. B* 1976, 32, 3175–3177.
- [78] I. S. Chaus, L. E. Demchenko and V. D. Sukhenko, *Ukr. Khim. Zhurnal*, 1974, 40, 473–476.
- [79] A. J. Leadbetter and A. J. Apling, *J. Non-Cryst. Solids*, 1974, 15, 250–268.
- [80] Bychkov, E.; Miloshova, M.; Price, D. L.; Benmore, C. J.; Lorriaux, A. Short, Intermediate and Mesoscopic Range Order in Sulfur-Rich Binary Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 2006, 352, 63–70.
- [81] M. Kassem, S. Khaoulani, A. Cuisset, D. Le Coq, P. Masselin and E. Bychkov, *RSC Advances*, 2014, 4, 49236–49246.
- [82] G. Lucovsky, *Physical Review B* 6 (1972) 1480-1489.
- [83] E. I. Kamitsos, J. A. Kapoutsis, I. P. Culeac, M. S. Iovu, *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997) 11061–11067.
- [84] T. Wagner, S. O. Kasap, M. Vlcek, A. Sklenar, A. Stronski, *Journal of Non-Crystalline Solids* 227-230 (1998) 752-756.
- [85] P. Chen, C. Holbrook, P. Boolchand, D. G. Georgiev, K. A. Jackson, M. Micoulaut, *Physical Review B* 78 (2008) 224208.
- [86] Frumar, M.; Firth, A. P.; Owen, A. E. A Model for Photostructural Changes in the Amorphous As-S System. *J. Non-Cryst. Solids* **1983**, 59–60, 921–924.
- [87] K. Shimakawa, A. V. Kolobov, S. R. Elliott, *Journal of Advanced Physics* 44 (1995) 475-588.
- [88] F. Kyriazis, S. N. Yannopoulos, *Applied Physics Letters* 94 (2009) 101901.
- [89] K. Tanaka, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1987, 36, 9746–9752.
- [90] A. Montaner, M. Galtier, C. Benoit and H. Bill, *Phys. Stat. Solidi A*, 1979, 52, 597–601.
- [91] W. Bührer and H. Bill, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1980, 13, 5495–5504.
- [92] G. J. Janz, J. R. Downey, E. Roduner, G. J. Wasilczyk, J. W. Coutts and A. Elauard, *Inorg. Chem.*, 1976, 15, 1759–1763.
- [93] P. Böttcher, J. Getzschmann and R. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1993, 619, 476–478.
- [94] A. R. Kampf, R. T. Downs, R. M. Housley, R. A. Jenkins and H. Hyršl, *Miner. Mag.*, 2011, 75, 2857–2867.
- [95] E. Soignard, O. Tsiok, A. Tverjanovich, A. Bychkov, A. Sokolov, V. Brazhkin, C. J. Benmore and E. Bychkov, Pressure-Driven Chemical Disorder in Glassy As₂S₃ up to 14.7 GPa, Postdensification Effects, and Applications in Materials Design. *J. Phys. Chem. B*, 2020, 124, 430–442.
- [96] Simdyankin, S. I.; Elliott, S. R.; Hajnal, Z.; Niehaus, T. A.; Frauenheim, Th. Simulation of Physical Properties of the Chalcogenide Glass As₂S₃ using a Density-Functional-Based Tight-Binding Method. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2004, 69, 144202.
- [97] J. Akola, A. Sokolov, D. Fontanari and E. Bychkov, in CNRS Spring School on Glass Structure, Cargèse, France, March 27–31, 2017.
- [98] E. Bychkov and D. L. Price, *Solid State Ionics*, 2000, 136-137, 1041–1048.
- [99] J. Akola, P. Jónvári, I. Kaban, I. Voleská, J. Kolář, T. Wágner and R. O. Jones, Structure, Electronic, and Vibrational Properties of Amorphous AsS₂ and AgAsS₂: Experimentally Constrained Density Functional Study. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2014, 89, 064202.
- [100] A. Dive, Y. Zhang, Y. Yao, S. W. Martin and S. Banerjee, Investigations of the Structure of Na₂S+P₂S₅ Glassy Electrolytes and its Impact on Na⁺ Ionic Conductivity through ab initio Molecular Dynamics. *Solid State Ionics* 2019, 338, 177–184
- [101] I. Alekseev, D. Fontanari, A. Sokolov, M. Bokova, M. Kassem and E. Bychkov, Ionic Conductivity and Tracer Diffusion in Glassy Chalcogenides. In *World Scientific Reference of*

- Amorphous Materials; Taylor, P. C., Editor-in-chief; Vol. 1; World Scientific: Singapore, 2020; pp 203–249.
- [102] H. Eckert, Z. Zhang and J. H. Kennedy, *Chem. Mater.*, 1990, 2, 279–286.
- [103] S.-T. Kong, H.-J. Deiseroth, C. Reiner, O. Gün, E. Neumann, C. Ritter and D. Zahn, *Chem. Eur. J.*, 2010, 16, 2198–2206.
- [104] O. Gorochov, Les Composés Ag_8MX_6 ($M = Si, Ge, Sn$ et $X = S, Se, Te$). *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, 6, 2263–2275.
- [105] S. Blaineau and P. Jund, Structural Properties of Various Sodium Thiogermanate Glasses through DFT-based Molecular Dynamics Simulations, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2006, 74, 054203.
- [106] Lee J. H.; Owens, A. P.; Pradel, A.; Hannon, A. C.; Ribes, M.; Elliott, S. R. Structure Determination of Ag-Ge-S Glasses using Neutron Diffraction. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1996, 54, 3895–3909.
- [107] Bychkov, E.; Price, D. L. Neutron Diffraction Studies of $Ag_2S-As_2S_3$ Glasses in the Percolation and Modifier-Controlled domains. *Solid State Ionics* 2000, 136–137, 1041–1048.
- [108] Itoh, K.; Fukunaga, T. Structure of Na_2S-GeS_2 Glasses Studied by using Neutron and X-ray Diffraction and Reverse Monte Carlo Modeling. *Solid State Ionics* 2009, 180, 351–355.
- [109] Ohara, K.; Mitsui, A.; Mori, M.; Onodera, Y.; Shiotani, S.; Koyama, Y.; Orikasa, Y.; Murakami, M.; Shimoda, K.; Mori, K.; Fukunaga, T.; Arai, H.; Uchimoto, Y.; Ogumi, Z. Structural and Electronic Features of Binary $Li_2S-P_2S_5$ glasses. *Scientific Reports* 2016, 6, 21302.
- [110] Bychkov, E.; Benmore, C. J.; Price, D. L. Compositional Changes of the First Sharp Diffraction Peak in Binary Selenide Glasses. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2005, 72, 172107.
- [111] Bychkov, A.; Cuello, G. J.; Kohara, S.; Benmore, C. J.; Price, D. L.; Bychkov, E. Unraveling the Atomic Structure of Ge-Rich Sulfide Glasses. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 8487–8494.
- [112] Benmore, C. J.; Hart, R. T.; Mei, Q.; Price, D. L.; Yarger, J.; Tulk, C. A.; Klug, D. D. Intermediate Range Chemical Ordering in Amorphous and Liquid Water, Si, and Ge. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2005, 72, 132201.
- [113] Guthrie, M.; Tulk, C. A.; Benmore, C. J.; Xu, J.; Yarger, J. L.; Klug, D. D.; Tse, J. S.; Mao, H.-K.; Hemley, R. J. Formation and Structure of a Dense Octahedral Glass. *Phys. Rev. Lett.* 2004, 93, 115502.
- [114] Mei, Q.; Benmore, C. J.; Hart, R. T.; Bychkov, E.; Salmon, P. S.; Martin, C. D.; Michel, F. M.; Antao, S. M.; Chupas, P. J.; Lee, P. L.; Shastri, S. D.; Parise, J. B.; Leinenweber, K.; Amin, S.; Yarger, J. L. Topological Changes in Glassy $GeSe_2$ at Pressures up to 9.3 GPa Determined by High-Energy X-ray and Neutron Diffraction Measurements. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2006, 74, 014203.
- [115] Le Roux, S.; Bouzid, A.; Boero, M.; Massobrio, C. Structural Properties of Glassy Ge_2Se_3 from First-Principles Molecular Dynamics. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2012, 86, 224201.
- [116] Bachhuber, F.; von Appen, J.; Dronskowski, R.; Schmidt, P.; Nilges, T.; Pfitzner, A.; Wehrich, R. The Extended Stability Range of Phosphorus Allotropes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 11629–11633.
- [117] Ohkubo, T.; Ohara, K.; Tsuchida, E. Conduction Mechanism in $70Li_2S-30P_2S_5$ Glass by ab initio Molecular Dynamics Simulations: Comparison with $Li_7P_3S_{11}$ Crystal. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 25736–25747.
- [118] Zhou, W.; Sayers, D. E.; Paesler, M. A.; Bouchet-Fabre, B.; Ma, Q.; Raoux, D. Structure and Photoinduced Structural Changes in a- As_2S_3 Films: A Study by Differential Anomalous X-ray Scattering. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1993, 47, 686–694.
- [119] Akola, J.; Beuneu, B.; Jones, R. O.; Jónvári, P.; Kaban, I.; Kolář, J.; Voleská, I.; Wágner, T. Structure of Amorphous Ag/Ge/S Alloys: Experimentally Constrained Density Functional Study. *J. Phys.: Condens. Matter* 2015, 27, 485304.
<https://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/11697>
- [120] Allen, R. L., Moore, W. J. *Diffusion of Silver in Silver Sulfide. J. Phys. Chem.* 1959, 63, 223–226.
- [121] Pradel, A.; Ribes M. Ionic Conductivity of Chalcogenide Glasses. In *Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications*; Adam, J.-L., Zhang, X., Eds.; Woodhead Publ.: Oxford, 2014; pp 169–208.

- [122] Hannon, A. C. XTAL: a Program for Calculating Interatomic Distances and Coordination Numbers for Model Structures. Rutherford-Appleton Laboratory Report RAL-93-063, 1993. <http://www.wisis2.isis.rl.ac.uk/disordered/ACH/Software/xtal.htm>)
- [123] *Bischoff, C.; Schuller, K.; Haynes, M.; Martin, S. W.* Structural Investigations of $y\text{Na}_2\text{S}+(1-y)\text{PS}_{5/2}$ Glasses using Raman and Infrared Spectroscopies. *J. Non-Cryst. Solids*, 2012, 358, 3216–3222.
- [124] Kuhn, A.; Eger, R.; Nuss, J.; Lotsch, B. V. Synthesis and Structural Characterization of the Alkali Thiophosphates $\text{Na}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{K}_4\text{P}_2\text{S}_6$, and $\text{Rb}_4\text{P}_2\text{S}_6$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2014, 640, 689–692.
- [125] Jansen, M.; Henseler, U. Synthesis, Structure Determination, and Ionic Conductivity of Sodium Tetrathiophosphate. *J. Solid State Chem.* 1992, 99, 110–119.
- [126] Krauskopf, T.; Culver, S. P.; Zeier, W. Local Tetragonal Structure of the Cubic Superionic Conductor Na_3PS_4 . *Inorg. Chem.* 2018, 57, 4739–4744.
- [127] Baba, T.; Kawamura, Y. Structure and Ionic Conductivity of $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ Glass Electrolytes Simulated with First-Principles Molecular Dynamics. *Front. Energy Res.* 2016, 4, 22.
- [128] Angell, C. A. Fast Ion Motion in Glassy and Amorphous Materials. *Solid State Ionics* 1985, 9–10, 3–16.
- [129] K. Itoh, T. Fukunaga, Structure of $\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ glasses studied by using neutron and X-ray diffraction and reverse Monte Carlo modeling, *Solid State Ionics* 180 (2009) 351–355
- [130] Dittmar, G.; Schaefer, H. Die Kristallstruktur von H.T.- GeS_2 . *Acta Crystallographica B*, 1975, 31, 2060-2064
- [131] Philippot, E.; Ribes, M.; Lindqvist, O. (1971) Structure cristalline de $\text{Na}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$, *Revue de Chimie Minerale* 8, 477-489
- [132] Olivier Fourcade, J.; Philippot, E.; Ribes, M.; Maurin, M. (1972) Structure cristalline du thiogermanate de sodium Na_2GeS_3 , *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C, Sciences Chimiques* 274, 1185-1187
- [133] Jumas, J.C.; Olivier Fourcade, J.; Vermot-Gaud-Daniel, F.; Ribes, M.; Philippot, E.; Maurin, M. (1974) Etude structurale de thiocomposes a groupements anioniques de type -pyro-, $\text{Na}_6\text{X}_2\text{S}_7$ (X = Ge, Sn) et $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$, *Revue de Chimie Minerale* 11, 13-26
- [134] Ribes (1980) B. Barrau, M. Ribes, M. Maurin, A. Kone, J-L. Souquet, *Journal of Non-Crystalline Solids* 37 (1980) 1-14
- [135] Petri, I.; Salmon, P. S. A Neutron Diffraction Study of Glassy GeS_2 . *J. Non Cryst. Solids* 2001, 293-295, 169–174.
- [136] Jackson, K.; Briley, A.; Grossman, S.; Porezag, D. V.; Pederson, M. R. Raman-active modes of $\alpha\text{-GeSe}_2$ and $\alpha\text{-GeS}_2$: A first-principles study. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1999, 60, R14985–R14989.
- [137] Blaineau, S.; Jund, P. Vibrational signature of broken chemical order in a GeS_2 glass: A molecular dynamics simulation. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2004, 69, No. 064201.
- [138] Masselin, P.; Le Coq, D.; Cuisset, A.; Bychkov, E. Spatially resolved Raman analysis of laser induced refractive index variation in chalcogenide glass. *Opt. Mater. Express* 2012, 2, 1768–1775.
- [139] Jones, C. Y.; Bryan, J. C.; Kirschbaum, K.; Edwards, J. G. Refinement of the crystal structure of digallium trisulfide, Ga_2S_3 . *Zeitschrift fuer Kristallographie - New Crystal Structures*, 2001, 216, 327-328.
- [140] IVANOV-EMIN, B. N. & RABOVIK, YA. I. (1947). *J. Gen. Chem. USSR*, 17, 1247-1252 = *Zh. Obshch. Khim.* + Schubert, H.; Hoppe, R. Zur Kenntnis der RbInS_2 -Strukturfamilie. *Zeitschrift für Naturforschung B* 1970, 25, 887-888.
- [141] Klepp, K. O. Darstellung und Kristallstruktur von $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$. Ein Thiogallat mit Ga_2S_5 - -Zweier-Doppelketten. *Zeitschrift fuer Naturforschung, B: Chemical Sciences*, 1992, 47, 937-941.
- [142] Eisenmann, B.; Hofmann, A. Crystal structure of hexasodium di-mue-thio-bis-(dithiogallate) – I.
- [143] Phillips, J. C. Topology of Covalent Non-Crystalline Solids I: Short-Range Order in Chalcogenide Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 1979

Conclusion générale

Conclusion générale

Ces travaux de thèse sont consacrés aux verres de chalcogénures dopés avec des ions sodium Na^+ et peuvent être divisés en deux parties principales : (i) synthèse et caractérisation des verres de thioarsénate, thiogermanate et thiogallate de sodium (chapitre I) et (ii) Etude de la conduction et des propriétés structurales des systèmes vitreux (chapitres II et III).

Les premières études présentées dans ce manuscrit concernent les limites des domaines vitreux qui sont déterminés par DRX, les domaines vitreux des verres sont limités à 35% molaire de sulfure de sodium Na_2S pour le quasi-binaire $\text{Na}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$, 60% pour $\text{Na}_2\text{S-GeS}_2$, entre 25% et 40% pour $\text{Na}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$ et à 50% pour le pseudo-ternaire $\text{Na}_2\text{S-As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$. Les propriétés macroscopiques et les caractéristiques thermiques des verres sont déterminées par des mesures de densité, du volume atomique moyen, et des analyses thermiques calorimétrie DSC, respectivement. L'évolution de la densité vis-à-vis la composition des verres (matrices hôtes) a montré des diminutions car la densité du précurseur Na_2S était toujours inférieure à celle du verre d'accueil dans les quatre systèmes. Les températures de verre caractéristiques mesurées à l'aide de DSC montrent une diminution globale des températures de transition vitreuse avec l'ajout de sulfure de sodium. Cela peut s'expliquer par la fragmentation des réseaux de verre As-S, Ge-S ou Ga-S et donc par la diminution de connectivité des réseaux correspondantes.

Dans le chapitre II, les propriétés de conduction des verres sont menées par (i) spectroscopie d'impédance complexe ou (ii) un résistivimètre selon la composition des verres. Les études ont montré une diminution de la conductivité pour le système $\text{Na}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$ contrairement aux systèmes $\text{Na}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{Na}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ et enfin $\text{Na}_2\text{S-As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ présentant une augmentation de la conductivité lors de l'ajout des cations Na^+ . Ces derniers systèmes possèdent une conductivité majoritairement ionique traduisant la grande influence de la mobilité des ions sodium dans le verre pour expliquer les évolutions de conductivité selon les compositions.

Le chapitre III est consacré à l'étude des propriétés structurales de ces verres et des cristaux à l'aide de la spectroscopie Raman, la modélisation DFT, la diffusion de neutrons pulsés et enfin les modélisations FPMD. Des résultats structuraux importants sont obtenus. Les systèmes $\text{Na}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ révèlent de multiples tendances caractéristiques, la fragmentation du verre matrice As_2S_3 quasi-continu (97 % de As et S connectés), un réseau fragmenté constitué de petites entités As-S déconnectées ($\approx 1/3$ de As et S), et d'un grand sous-réseau connecté (les deux tiers restants). Ils sont constitués de petits anneaux As_pS_q , $p+q \leq 11$, et de longues chaînes pyramidales $\text{CS-(AsS}_{3/m})_k$ avec des ponts $\text{S}(b)$, $n = 2$, et des terminaux $\text{S}(t)$, $n = 1$, des espèces de soufre, toutes reliées par des Na cations voisins. Les motifs structuraux trouvés sont différents, à la fois topologiquement et chimiquement, de ceux attendus, liés à l' As_2S_3 et au métathioarsénate de sodium NaAsS_2 (cristaux), révélant des domaines riches en

sodium comme en témoigne la fonction partielle $g_{\text{NaNa}}(r)$, et comprenant également une petite fraction d'unités binaires $\text{Na}_2\text{S}_{\text{iso}}$, 6.2 % du soufre total pour les verres $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.7}$

De manière générale, il a été montré dans les systèmes $\text{Na}_2\text{S-GeS}_2$, que le réseau du verre matrice $g\text{-GeS}_2$ subit une transformation profonde malgré le fait que 61% de germanium et soufre sont toujours connectés. On note une énorme différence de taille des anneaux Ge_pS_q , $(p + q)$, et leur population $R_c(p + q)$ entre le verre matrice et le verre dopé avec sodium. Des petits fragments oligomères apparaissent : des tétraèdres GeS_4 isolés ou des pyramides trigonales GeS_3 , des dimères $\text{CS-Ge}_2\text{S}_5$ et $\text{ES-Ge}_2\text{S}_6$ ou des chaînes oligomères mixtes ES/CS , tous reliés par des cations sodium. Le verre équimolaire $(\text{Na}_2\text{S})_{0.5}(\text{GeS}_2)_{0.5}$ présente une fraction S_{iso} de seulement 16.9 %.

Concernant les systèmes étudiés de $\text{Na}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$, ils suggèrent un remplissage probable par des corrélations liées au sodium d'où la disparition de l'espace vide de la structure atomique de $\text{MM-Ga}_2\text{S}_3$. La quantité de soufre isolé de 9.2% dans la composition $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{Ga}_2\text{S}_2)_{0.7}$ inspire à un développement bien avancé des voies de conduction préférentielles par rapport à celles du verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.7}$.

Enfin, le rôle apparent des espèces de soufre isolées a été bien révélé, c'est-à-dire sans contact direct avec l'As, Ge, ou Ga et reliées uniquement au sodium. L'augmentation en fraction de S_{iso} est liée directement aux valeurs de la conductivité à température ambiante. L'isotherme de conductivité, pour les thioarsénates de sodium $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{As}_2\text{S}_2)_{0.7}$ (6.2% de S_{iso}), présente des valeurs de conductivité inférieures par trois ordres de grandeur par rapport au verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.7}$ (9.2% de S_{iso}) et quatre ordres par rapport au verre équimolaire $(\text{Na}_2\text{S})_{0.5}(\text{GeS}_2)_{0.5}$ (16.9 % de S_{iso}). Or, ce dernier a une teneur en sodium plus élevée : 33.3 at.% contre 13.6 at.% pour les verres des thiogallate et thioarsénate de sodium.

Liste des Tableaux

| Tableaux | Pages |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| <u>Chapitre 1</u> | |
| Tableau I.1: Caractéristiques du diffractomètre DRX utilisé | 21 |
| Tableau I.2 : La densité, le volume atomique moyen V_a , la densité de tassement et la température de transition vitreuse T_g obtenues lors de ce travail pour le système vitreux $Na_2S-Ga_2S_3$. | 23 |
| Tableau I.3 : La densité d , le volume atomique moyen V_a , la densité de tassement ρ et la distance interatomique moyenne r_{Na-Na} entre les ions sodium obtenues lors de ce travail (Na_2S-GeS_2 .) | 27 |
| Tableau I.4 : Les températures caractéristiques des verres du système quasi-binaire Na_2S-GeS_2 : la transition vitreuse T_g et les cristallisations T_{x1} et T_{x2} et ΔT différence $T_{c1} - T_g$ | 28 |
| Tableau I.5 : La densité d , le volume atomique moyen V_a , la transition vitreuse T_g et la cristallisation T_x obtenues lors de ce travail pour le système vitreux $Na_2S-As_2S_3$. | 32 |
| Tableau I.6 : La densité, le volume atomique moyen V_a , la température de transition vitreuse T_g , la température de transition vitreuse T_x , et ΔT différence $T_x - T_g$ | 36 |
| <u>Chapitre 2</u> | |
| Tableau II.1 : Les Valeurs de la conductivité électrique de certains verres de chalcogénures exprimées en $S.cm^{-1}$ | 51 |
| Tableau II.2 : Paramètres de conductivité des verres $Na_2S-Ga_2S_3$: conductivité à température ambiante σ_{298} , l'énergie d'activation E_σ , et le facteur pré-exponentiel σ_0 . | 60 |
| Tableau II.3 : Paramètres de conductivité des verres Na_2S-GeS_2 : conductivité à température ambiante σ_{298} , l'énergie d'activation E_σ , et le facteur pré-exponentiel σ_0 | 63 |
| Tableau II.4 : Paramètres de conductivité des verres $Na_2S-GeS_2-As_2S_3$: conductivité à température ambiante σ_{298} , l'énergie d'activation E_σ , et le facteur pré-exponentiel σ_0 . | 67 |
| Tableau II.5 : Paramètres de conductivité des verres $Na_2S-As_2S_3$: conductivité à température ambiante σ_{298} , l'énergie d'activation E_σ , et le facteur pré-exponentiel σ_0 . | 70 |
| <u>Chapitre 3</u> | |
| Tableau III.1 : Distances interatomiques et angles de liaison dans les clusters DFT optimisés et les références cristallines | 99 |
| Tableau III.2 : Distances interatomiques r_{ij} et nombres des coordinations $Na_2S-As_2S_3$ Signet non défini. 108 | Erreur ! |
| Tableau III.3 : Distances interatomiques r_{ij} et nombres des coordinations N_{ij} des verres Na_2S-GeS_2 | 129 |
| Tableau III.4 : Distances interatomiques r_{ij} et nombres des coordinations N_{ij} du verre équimolaire $(Na_2S)_{0.5}(GeS_2)_{0.5}$ calculées via la modélisation FPMD des verres Na_2S-GeS_2 . Les données obtenues de l'analyse par diffraction des neutrons sont aussi remportées. | 132 |
| Tableau III.5 : Distances interatomiques r_{ij} et nombres des coordinations N_{ij} du verre équimolaire $(Na_2S)_{0.5}(Ga_2S_3)_{0.5}$ calculées via la modélisation FPMD des verres $Na_2S-Ga_2S_3$. | 147 |

Liste des Figures

| Figures | Pages |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Chapitre 1 | |
| Figure I.1 : Exemple de réseau cristallin SiO ₂ (a) et de réseau amorphe vitreux SiO ₂ (b). | 11 |
| Figure I.2 : Tableau périodique présentant les chalcogènes et les principaux éléments qui peuvent leur être associés dans les compositions des verres de chalcogénures. | 13 |
| Figure I.3 : Exemples de capteurs chimiques à base de verres de chalcogénures | 14 |
| Figure I.4 : Comparaison entre batteries à électrolyte liquide et électrolyte solide. | 14 |
| Figure I.5 : Banc expérimental et d'essai de laboratoire LPCA utilisé pendant la synthèse des verres | 16 |
| Figure I.6 : Exemple de diagramme de synthèse et étapes thermiques pour obtention des verres de chalcogénures | 17 |
| Figure I.7 : Exemple de diagramme de température (phases thermiques) permettant l'obtention d'un cristallin | 17 |
| Figure I.8 : Verres de chalcogénures obtenus au niveau du laboratoire LPCA au monosulfure de germanium (a), Trisulfure d'arsenic (b) | 18 |
| Figure I.9 : Quelques images de matériaux synthétisés dans le système Na ₂ S-As ₂ S ₃ utilisant des creusets vitreux dans des tubes de silice sous vide. | 19 |
| Figure I.10 : Calorimètre à balayage DSC du laboratoire LPCA | 22 |
| Figure I.11 : Exemple d'un Courbe DSC montrant les 3 températures caractérisant un verre | 22 |
| Figure I.12 : Domaine vitreux du système quasi-binaire (Na ₂ S) _x (Ga ₂ S ₃) _{1-x} | 23 |
| Figure I.13 : Variation de la densité (d) et du volume atomique moyen (V _a) du système (Na ₂ S) _x (Ga ₂ S ₃) _{1-x} en fonction de la teneur en sulfure de sodium x. Les paramètres respectifs des composés cristallins Ga ₂ S ₃ [42] et Na ₂ S [42] sont également indiqués.. | 24 |
| Figure I.14 : Courbes DSC du système vitreux (Na ₂ S) _x (Ga ₂ S ₃) _{1-x} avec 0,25 ≤ x ≤ 0,40. Les courbes sont obtenues dans la gamme de température variant entre 50 et 550 °C. | 25 |
| Figure I.15 : Evolution de la température de transition vitreuse de système (Na ₂ S) _x (Ga ₂ S ₃) _{1-x} en fonction de l'augmentation du contenu en Na ₂ S. Les valeurs de transition vitreuse tirées de la réf. [39] sont également montrées. | 26 |
| Figure I.16 : Domaine vitreux du système quasi-binaire (Na ₂ S) _x (GeS ₂) _{1-x} | 26 |
| Figure I.17 : Evolution de la densité d (a) et du volume atomique moyen V _a (b) de deux systèmes quasi-binaires (Na ₂ S) _x (GeS ₂) _{1-x} et (Ag ₂ S) _x (GeS ₂) _{1-x} [46, 47] en fonction de la teneur x en M ₂ S (M = Na, Ag). Le paramètre du composé cristallin Na ₂ S [42] est également indiqué. | 27 |
| Figure I.18 : (a) Courbes DSC typiques pour des échantillons permettant de déterminer les températures caractéristiques. Evolution de (b) T _g et (b) T _{c1} et T _{c2} de système (Na ₂ S) _x (GeS ₂) _{1-x} en fonction de l'augmentation du contenu en Na ₂ S. | 29 |
| Figure I.19 : Evolution de T _g dans les deux systèmes quasi-binaires (Na ₂ S) _x (GeS ₂) _{1-x} et (Ag ₂ S) _x (GeS ₂) _{1-x} | 30 |
| Figure I.20 : Représentation des spectres DRX des échantillons dans le système quasi-binaire (Na ₂ S) _x (As ₂ S ₃) _{1-x} avec 0.0 ≤ x ≤ 0.4. | 31 |
| Figure I.21 : Domaine vitreux du système quasi-binaire (Na ₂ S) _x (As ₂ S ₃) _{1-x} | 31 |
| Figure I.22 : (a) Densité et (b) volume atomique moyen des verres (Na ₂ S) _x (As ₂ S ₃) _{1-x} en fonction de la teneur en Na ₂ S. Les lignes solides passant par les points expérimentaux sont ajoutées comme guide pour l'œil. Les lignes pointillées sont les données correspondant aux verres (Ag ₂ S) _x (As ₂ S ₃) _{1-x} et sont ajoutées pour comparaison. | 33 |
| Figure I.23 : Evolution des températures caractéristiques : la transition vitreuse T _g et la cristallisation T _x , dans les traces DSC du système de verre chalcogénure (Na ₂ S) _x (As ₂ S ₃) _{1-x} | 34 |
| Figure I.24 : Température de transition vitreuse T _g tracée en fonction de la concentration en cation dans les deux systèmes vitreux quasi-binaires (Na ₂ S) _x (As ₂ S ₃) _{1-x} et (Ag ₂ S) _x (As ₂ S ₃) _{1-x} . Les lignes solides sont dessinées comme guide pour l'œil | 35 |
| Figure I.25 : Diagramme ternaire du système Na ₂ S-As ₂ S ₃ -GeS ₂ sur lequel sont repérées les 3 lignes : quasi-binaire (Na ₂ S) _x (GeS ₂) _{1-x} (couleur pourpre), quasi-binaire (Na ₂ S) _x (As ₂ S ₃) _{1-x} (couleur du vin) et pseudo-ternaire (Na ₂ S) _x (As ₂ S ₃) _{0.5-x/2} (GeS ₂) _{0.5-x/2} (couleur Bleu). Les cercles vides et pleins | |

correspondent respectivement aux composés cristallisés et aux composés amorphes. 36

Figure I.26 : Densité et volume atomique moyen des verres pseudo-ternaire $(Na_2S)_x(As_2S_3)_{0.5-x/2}(GeS_2)_{0.5-x/2}$ en fonction de la teneur en Na_2S . 37

Figure I.27 : Evolution de T_g (a) et de T_{x1} et ΔT (b) dans le système $(Na_2S)_x(As_2S_3)_{0.5-x/2}(GeS_2)_{0.5-x/2}$ en fonction de l'augmentation du contenu en Na_2S . L'encart montre le courbe DSC pour la composition $x = 0.5$. 38

Figure I.28 : (a) température de transition vitreuse T_g , (b) volume atomique moyen V_a , (c) densité de tassement du verre ρ et (d) la distance interatomique moyenne r_{Na-Na} en fonction du pourcentage atomique de Na pour les quatre systèmes, c.-à-d., le quasi-binaire $(Na_2S)_x(Ga_2S_3)_{1-x}$, le quasi-binaire $(Na_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$, le quasi-binaire $(Na_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$ et pseudo-ternaire $(Na_2S)_x(GeS_2)_{0.5-x/2}(As_2S_3)_{0.5-x/2}$. 40

Chapitre 2

Figure II.1 : Schéma simplifié de la formation des bandes énergétiques 47

Figure II.2 : Schéma simplifié de position des bandes d'énergie des 3 types de matériaux 47

Figure II.3 : Profondeurs des puits des potentiels d'un matériau cristallin (a) et non cristallin (b) 48

Figure II.4: Densité des états électroniques dans le modèle d'Anderson. E_c et E'_c séparent les régions des états localisés et non localisés. 49

Figure II.5 : Evolution de la conductivité en fonction de la température pour des verres de chalcogénures 51

Figure II.6: Action de la percolation sur la conductivité de système $Ag_2S-As_2S_3$ 52

Figure II.7: Schématisation mathématique de l'impédance Z en résistance Z' et réactance Z'' 55

Figure II.8: Série de courbes d'impédances formant le diagramme d'Harry Nyquist 56

Figure II.9: Type d'impédance-mètre utilisé au laboratoire LPCA 56

Figure II.10: Eléments composants la cellule de conductivité 57

Figure II.11: Type de résistivimètre Hewlett Packard 4339B à haute résistance 57

Figure II.12: Appareil d'obtention de pastilles de verres par compression 58

Figure II.13 : (a) Spectre d'impédance complexe ($-Z''_{cell}(\omega)$ vs. $Z'_{cell}(\omega)$) pour la composition $x = 0.3$ du verre $(Na_2S)_x(Ga_2S_3)_{1-x}$ obtenu à températures différentes. (b) Tracé Arrhenius ($\log \sigma$ vs. $1000/T$) correspondant à la même composition. (c) Tracés typiques d'impédance Cole-Cole à 398 K pour les quatre compositions du système $(Na_2S)_x(Ga_2S_3)_{1-x}$ ($x = 0.25, 0.30, 0.35$ et 0.40). La flèche sur la figure II.13 (c) montre la fréquence de mesure ω croissante. 59

Figure II.14 : Variation de la conductivité électrique totale du système quasi-binaire $(Na_2S)_x(Ga_2S_3)_{1-x}$ en fonction de $1000/T$ 60

Figure II.15 : (a) Conductivité à température ambiante σ_{298} , (b) l'énergie d'activation E_σ et (c) le facteur pré-exponentiel σ_0 en fonction du pourcentage atomique de Na pour le quasi-binaire $(Na_2S)_x(Ga_2S_3)_{1-x}$. 61

Figure II.16 : (a) Spectre d'impédance complexe ($-Z''_{cell}(\omega)$ vs. $Z'_{cell}(\omega)$) pour la composition $x = 0.1$ du verre $(Na_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$ obtenu à températures différentes. (b) Tracé Arrhenius ($\log \sigma$ vs. $1000/T$) correspondant à la même composition. (c) Tracés typiques d'impédance Cole-Cole à 383 K pour les quatre compositions du système $(Na_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$ ($x = 0.10, 0.20, 0.30$ et 0.60). 62

Figure II.17 : Conductivité électrique totale σ du système binaire $(Na_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$ en fonction de $1000/T$. Les lignes solides représentent un ajustement des moindres carrés des données obtenues à partir de l'équation II.17 62

Figure II.18 : La comparaison de la conductivité à température ambiante σ_{298} en fonction du pourcentage atomique de sodium pour le système $(Na_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$. 63

Figure II.19 : (a) l'énergie d'activation E_σ et (b) le facteur pré-exponentiel σ_0 en fonction du pourcentage atomique de Na pour le quasi-binaire $(Na_2S)_x(GeS_2)_{100-x}$ 64

Figure II.20 : (a) Conductivité à température ambiante σ_{298} et (b) l'énergie d'activation E_σ en fonction du pourcentage atomique de M ($M = Na$ ou Ag) pour le quasi-binaire $(M_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$ 65

Figure II.21 : (a) Spectre d'impédance complexe ($-Z''_{cell}(\omega)$ vs. $Z'_{cell}(\omega)$) pour la composition amorphe $(Na_2S)_{0.4}(GeS_2)_{0.3}(As_2S_3)_{0.3}$ obtenu à températures différentes. (b) Tracé Arrhenius ($\log \sigma$ vs. $1000/T$) correspondant à la même composition. 66

Figure II.22 : (a) Conductivité électrique totale σ du système pseudo-ternaire $(Na_2S)_x(GeS_2)_{0.5-x/2}(As_2S_3)_{0.5-x/2}$ en fonction de $1000/T$. (b) Evolution de la conductivité à température ambiante σ_{298} en fonction du pourcentage atomique de Na 67

Figure II.23 : Illustration graphique de (a) l'énergie d'activation et (b) facteur pré-exponentiel du système pseudo-ternaire $(Na_2S)_x(GeS_2)_{0.5-x/2}(As_2S_3)_{0.5-x/2}$ en fonction du pourcentage atomique de Na 68

Figure II.24 : Conductivité électrique totale σ du système quasi-binaire $(Na_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$ en fonction de $1000/T$ 69

Figure II.25 : Augmentation de la conductivité électrique totale σ à température ambiante du système quasi-binaire $(Na_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$. (a) échelle semi-logarithmique; (b) échelle log-log. Les données correspondant au système $(Ag_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$ sont également ajoutées à la figure [45]. 70

Figure II.26 : Evolution de (a) l'énergie d'activation et (b) facteur pré-exponentiel du système quasi-binaire $(Na_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$ en fonction du pourcentage atomique de Na. Les données correspondant au système $(Ag_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$ sont également ajoutées à la figure et tracées en fonction du pourcentage atomique de Ag [45]. 71

Figure II.27 : Les isothermes de la conductivité aux températures 298 K, 333 K et 373 K tracées à une échelle log-log du système quasi-binaire $(Na_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$ (à gauche). L'exposant critique $t(T)$ en fonction de $1000/T$ (à droite). 72

Figure II.28 : La température critique T_0 pour plusieurs verres de chalcogénures en fonction du nombre de la coordination moyenne de la matrice hôte $\langle n_0 \rangle$ 73

Figure II.29 : Conductivité à température ambiante σ_{298} pour les systèmes $(Na_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$, $(Na_2S)_x(GeS_2)_{0.5-x/2}(As_2S_3)_{0.5-x/2}$ et $(Na_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$ en fonction du pourcentage atomique de N 76

Chapitre 3

Figure III.1 : Principe schématisé de la spectroscopie Raman 82

Figure III.2 : Diagramme de niveaux d'énergie dans la spectroscopie Raman 82

Figure III.3 : Propagation déviée d'un rayon incident en rayon diffracté 84

Figure III.4 : Schématisation de la fonction de corrélation de paires 85

Figure III.5 : (a) Diagramme de phase du système $(Na_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$ et (b) motifs structurales caractéristiques dans (1) l' As_2S_3 monoclinique (2) le $NaAsS_2$ monoclinique, (3) le Na_3AsS_3 cubique et (4) la cubique à face centrée cfc- Na_2S . Le domaine vitreux du verre, $0 \leq x \leq 0.35$, est également représenté en (a). 92

Figure III.6 : (a) facteur de structure neutronique $SN(Q)$ de l'échantillon $(Na_2S)_{0.3}(As_2S_3)_{0.7}$ vitreux et des courbes DRX pour (b) l'échantillon $(Na_2S)_{0.4}(As_2S_3)_{0.6}$ vitreux/cristallin, (c) le composé cristallin $(Na_2S)_{0.5}(As_2S_3)_{0.5}$ et (d) le composé cristallin $(Na_2S)_{0.75}(As_2S_3)_{0.25}$ et les composés de référence $NaAsS_2$ [76] et Na_3AsS_3 [77]. 93

Figure III.7 : (a) Spectres Raman des composés de référence cristallins Na_3AsS_3 et $NaAsS_2$, du composé vitreux/cristallin $(Na_2S)_{0.4}(As_2S_3)_{0.6}$ et du verre riche en sodium $(Na_2S)_{0.35}(As_2S_3)_{0.65}$; (b) Spectres Raman expérimentaux des verres $(Na_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$, $0 \leq x \leq 0.30$. Les positions des caractéristiques spectrales émergentes et augmentant avec la teneur en sodium dans les verres, sont indiquées par les lignes pointillées, tirets, et pointillés-tirets dans (b). Le mode d'élongation large du Na-S à $\approx 180 \text{ cm}^{-1}$ et les vibrations multiples du polysulfure entre 450 et 500 cm^{-1} dans le verre riche en sodium $(Na_2S)_{0.35}(As_2S_3)_{0.65}$ sont mis en évidence en rouge clair et en jaune, respectivement. 94

Figure III.8 : Spectres Raman expérimentaux de références cristallines synthétisées dans le système $(Na_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$: (a) orthothioarsénate cubique Na_3AsS_3 après soustraction du doublet asymétrique à

277/286 cm^{-1} en utilisant l'enveloppe spectrale mise à l'échelle de (c) métathioarsénate monoclinique NaAsS_2 ; (b) spectre original de Na_3AsS_3 cubique 95

Figure III.9 : Spectres de différence et paramètres des pics liés au sodium dans le système de verre $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$: (a) Procédure de soustraction typique de l'enveloppe spectrale $g\text{-As}_2\text{S}_3$ mise à l'échelle. (b) spectres de différence normalisés à une enveloppe spectrale $g\text{-As}_2\text{S}_3$ constante. (c,d) positions de pic et amplitudes fractionnaires correspondant aux chaînes liées par sommet $(\text{CS}-\text{AsSS}_{2/2})_n$ (rouge), aux pyramides isolées $\text{ISO}-\text{AsS}_3$ et des anneaux As_mS_m petites (bleu) et aux dimères $\text{ES}-\text{As}_2\text{S}_4$ liés par arête avec de courtes liaisons $\text{As}-\text{S}(t)$ (vert), où $\text{S}(t)$ désigne le soufre terminal. (e,f) positions des pics et les amplitudes fractionnaires des unités binaires $\text{Na}-\text{S}$ caractérisées par une large élongation $\text{Na}-\text{S}$ à $\approx 180 \text{ cm}^{-1}$ (violet) et des ponts de polysulfure avec une élongation $\text{S}-\text{S}$ multiple entre $450 \leq \omega \leq 500 \text{ cm}^{-1}$ (orange). 97

Figure III.10 : (a) Des clusters optimisés DFT et (b) leurs spectres calculés tracés avec des données Raman expérimentales, soit pour les références cristallines, soit pour les verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ étudiés : (1) Élongation $\text{Na}-\text{S}$ basse-fréquence dans le verre $x = 0.35$ (surligné en jaune foncé), les lignes pointillées et solides correspondent aux clusters $\text{NaS}_4\text{H}_{12}$ et SNa_2 . (2) Vibrations d'élongation $\text{S}-\text{S}$ haute-fréquence dans le verre $x = 0.35$ (surligné en jaune), les lignes solides et pointillées sont liées aux clusters S_2Na_2 avec la distance $\text{S}-\text{S}$ de 2.16 ou 2.13 Å. (3) Trois principaux modes caractéristiques dans le spectre de différence du verre $x = 0.35$ (surligné en vert), la ligne solide correspond au dimère lié par arête $\text{ES}-\text{As}_2\text{S}_4\text{Na}_2$ dans une configuration-chaise. (4) le spectre Raman de Na_3AsS_3 cubique (surligné en rouge clair), les lignes solides et pointillées sont liés aux isomères AsS_3Na_3 "plats" et "couplés" ; (5) le spectre Raman de NaAsS_2 monoclinique (surligné en bleu clair), la ligne solide représente le spectre DFT de cluster $\text{As}_4\text{S}_9\text{Na}_4\text{H}_2$. Les hydrogènes terminaux sont omis, les vibrations liées au H sont supprimées des spectres. 100

Figure III.11 : Simulations DFT de petits anneaux impliquant le sodium ; (a) clusters DFT sélectionnés $\text{As}_m\text{S}_{2m}\text{Na}_m$: (1) dimère lié par arête $\text{ES}-\text{As}_2\text{S}_4\text{Na}_2$ dans une conformation-bateau, trimère lié par sommet $\text{As}_3\text{S}_6\text{Na}_3$ avec symétrie initiale (2) C_3 ou (3) C_s de l'anneau central As_3S_3 ; (b) les spectres Raman obtenus par DFT tracés en comparaison avec le spectre de différence expérimental pour le verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.35}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.65}$ (surligné en vert). 101

Figure III.12 : Les polymorphes à Basse température $\alpha\text{-Na}_2\text{S}_2$ (a) et à haute température $\beta\text{-Na}_2\text{S}_2$ (b) 102

Figure III.13 : Facteurs de structure obtenus par la diffusion des neutrons $\mathcal{S}_N(Q)$ pour les verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$, $0 \leq x \leq 0,3$: (a) une partie du $\mathcal{S}_N(Q)$ à faible- Q (b) la totalité des données $\mathcal{S}_N(Q)$ avec $Q_{\text{max}} = 30 \text{ \AA}^{-1}$ 105

Figure III.14 : Dépendance de la composition du FSDP : (a) FSDPs isolés, (b) la position Q_0 , et (c) l'amplitude FSDP en fonction de x . 105

Figure III.15 : Dépendances de la composition (a) du pic principal (PP), (b) du second pic principal (PP2), et (c) des amplitudes PP et PP2 dans les verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$. 106

Figure III.16 : Fonctions de corrélations totale de type Faber-Ziman obtenus par la diffusion neutrons pour les verres quasi-binaires $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$, $0 \leq x \leq 0,3$: (a) une partie du $T_N(r)$ à faible- r , (b) l'ensemble des fonctions de corrélation totale. 107

Figure III.17 : L'attribution des corrélations dans les fonctions de corrélations totales obtenues par la diffusion de neutrons pour des verres (a) $x = 0,3$, et (b) $x = 0,1$. Les corrélations $\text{S}-\text{S}$, $\text{As}-\text{S}$, $\text{As}-\text{As}$ et $\text{Na}-\text{S}$ sont surlignées en jaune, vert, violet et rouge clair, respectivement. 107

Figure III.18 : (a) Facteur de structure neutronique expérimental $\mathcal{S}_N(Q)-1$ et (b) fonction d'interférence $Q [\mathcal{S}_N(Q)-1]$ pour le verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0,3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,7}$ (cercles) et les fonctions $\mathcal{S}_N^{\text{MD}}(Q)$ obtenus en utilisant le GGA avec les fonctions PBE_{sol} (magenta) et PBE0 (bleu foncé). 109

Figure III.19 : Fonction expérimentale de distribution des paires de neutrons $g_N(r)$ pour le verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0,3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0,7}$ (bleu) et sa réplique FPMD (magenta) obtenue à l'aide de la fonction GGA/ PBE_{sol} . 109

- Figure III.20 :** Facteurs de structure partielle du FPMD $S_{ij}(Q)$ pour le verre $(Na_2S)_{0.3}(As_2S_3)_{0.7}$ obtenus en utilisant la fonction d'échange - corrélation hybride GGA/PBE0. 110
- Figure III.21 :** Fonctions de distribution des paires partielles $g_{ij}(r)$ obtenus via FPMD GGA/PBE0 pour les paires atomiques : Na-As (violet), Na-Na (bleu foncé), Na-S (rouge), S-S (orange), As-As (violet) et As-S (vert). 110
- Figure III.22 :** Numéros de coordination partiels pour (a) l'arsenic, N_{As-X} , et (b) le soufre, N_{S-X} , où $X = As$ ou S , intégrés en utilisant la distance de coupure de 2,62 Å, correspondant à un net minimum à $g_{AsS}(r)$. Les encarts montrent les distributions de NN pour les atomes centraux en coordination locale trigonale (As) ou double (S) comme la fraction des atomes semblables m pour As, $As(S_{3-m}As_m)$ et S, $S(As_{2-m}S_m)$. 111
- Figure III.23 :** (a) Fonction de corrélation partielle $T_{NaS}(r)$ avec deux distances de coupure différents : 3,07 Å, correspondant à la distance maximale Na-S dans le NaAsS₂ monoclinique, et 3,67 Å, correspondant à un minimum plat sur $g_{NaS}(r)$; les nombres indiquent la valeur N_{Na-S} pour chaque coupure; et (b) distribution des nombres de coordination partiels pour le sodium, déterminée en utilisant la distance de coupure de 3,35 Å. 111
- Figure III.24 :** Distributions sélectionnés liaison-angle $B(\theta)$ pour le verre $(Na_2S)_{0.3}(As_2S_3)_{0.7}$: (a) S-As-S, (b) As-S-As, (c) S-Na-S, et (d) Na-S-Na. Les données sur les cristaux de l'As₂S₃ monoclinique [74], du NaAsS₂ monoclinique [76] et du Na₃AsS₃ cubique [77] sont également présentées. Les résultats d'ajustement pour $B(\theta_{AsSAs})$, $B(\theta_{SNAS})$, et $B(\theta_{NaSNa})$ sont mis en évidence dans des couleurs différentes (voir le texte pour plus de détails). 112
- Figure III.25 :** Les petits fragments As-S formant un sous-réseau déconnecté de As-S dans le verre $g-(Na_2S)_{0.3}(As_2S_3)_{0.7}$: (a) statistiques des petites unités As-S, et (b) exemples typiques présents dans la boîte de simulation du FPMD. 114
- Figure III.26 :** (a) Une chaîne As-S constituée de 60 atomes avec des unités pyramidales liés par sommet CS-AsS_{3/n}, où $n = 1, S(t)$, ou 2, $S(b)$, et (b) les statistiques sur les anneaux dans le verre $(Na_2S)_{0.3}(As_2S_3)_{0.7}$. 114
- Figure III.27 :** Les Cavités dans (a) $g-As_2S_3$ [95] et (b) $g-(Na_2S)_{0.3}(As_2S_3)_{0.7}$, obtenues à l'aide du programme pyMolDyn [73]. La fraction de vides normalisée au volume de la boîte de simulation a diminué d'un facteur de 2,4, passant de 44,1 % à 18,6 %, pour le verre de thioarsénate de sodium. 114
- Figure III.28 :** Soufre isolé dans du verre $(Na_2S)_{0.3}(As_2S_3)_{0.7}$: (a) la boîte de simulation FPMD entière contenant 440 atomes (60 Na, 140 As, 240 S), (b) les espèces de soufre isolées connectés aux cations du sodium, et (c) les distances de séparation moyennes Na-Na pour la boîte entière (bleu) et les fragments connectés Na-S_{iso} (rouge). 115
- Figure III.29 :** Voies de conduction préférentielle dans les thiogermanates d'argent vitreux [101] et diffusion des traceurs ^{110m}Ag dans les polymorphes cristallins Ag₂S à haute et basse température, et les verres de sulfure d'argent. Boîte de simulation FPMD pour le verre $(Ag_2S)_{0.45}(GeS_2)_{0.55}$: (a) la boîte entière, (b) l'espèce de soufre isolée S_{iso} avec les cations Ag connectés, $Ag/S_{iso} = 2.1 \pm 0.1$; (c) les coefficients de diffusion du traceur d'argent dans α - et β -Ag₂S [120] et les verres de thioarsénate et de thiogermanate d'argent [101] 116
- Figure III.30 :** Statistiques sur les anneaux AspSq dans (a) le verre As₂S₃ et (b) l'orpiment monoclinique ou l'anorpiment triclinique. 118
- Figure III.31 :** Fonctions de distribution des paires partielles dans le verre $(Na_2S)_{0.3}(As_2S_3)_{0.7}$ par rapport aux références cristallines: (a) $g_{AsS}(r)$, (b) $g_{NaS}(r)$, et (c) $g_{NaNa}(r)$. Les données pour l'As₂S₃ [74] monoclinique et le NaAsS₂, [76] et le Na₃AsS₃ [77] cubique sont calculées à partir des fichiers CIF à l'aide du programme XTAL [122] 118
- Figure III.32 :** Composés cristallins dans le système pseudo-binaire Na₂S-GeS₂: (1) polymorphe monoclinique à haute température GeS₂ ($x = 0$), groupe spatial P2₁/c, (2) orthorhombique Na₄Ge₄S₁₀ ($x = 0.33$), groupe spatial Cmc₂m, (3) Na₂GeS₃ monoclinique ($x = 0.59$), groupe spatial P2₁/c, (4) Na₆Ge₂S₇ monoclinique ($x = 0.60$), groupe spatial C2/c et (5) Na₂S cubique à face centrée ($x = 1$), groupe spatial Fm $\bar{3}$ m. 119

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure III.33 : Spectres Raman de thiogermanates ternaires : $\text{Na}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ (ligne rouge continue) Na_2GeS_3 (ligne violette continue) et $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{S}_7$ (ligne bleu foncé continue), les résultats précédents [x10] sont indiqués par les lignes pointillées. | 120 |
| Figure III.34 : Spectres Raman des verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$, la teneur en sulfure de sodium x est indiquée. | 122 |
| Figure III.35 : Spectres Raman expérimentaux et DFT de (a) GeS_2 vitreux, et (b) amas à partage de coin CS- $\text{Ge}_2\text{S}_7\text{H}_6$ (vert) et à partage de bord ES- $\text{Ge}_2\text{S}_6\text{H}_4$ (bleu). Les insets montrent les géométries optimisées des clusters. Les espèces terminales d'hydrogène sont omises, et les vibrations liées à l'hydrogène sont supprimées des spectres DFT. | 122 |
| Figure III.36 : Changements caractéristiques des spectres Raman des verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ à $x=0.3$. | 123 |
| Figure III.37 : Changements des caractéristiques des spectres Raman des verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ à $0.3 \leq x \leq 0.5$ | 123 |
| Figure III.38 : Spectres Raman de verres et de cristaux de (a) composition similaire ($x = 0.30$ verre, $x = 0.33$ cristal) ou (b) identique ($x = 0.5$). | 124 |
| Figure III.39 : Spectres Raman de $(\text{Na}_2\text{S})_{0.6}(\text{GeS}_2)_{0.4}$ vitreux (rose) et de $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{S}_7$ cristallin ($x = 0,6$, bleu). Les spectres DFT des amas de GeS_4Na_4 et de Na_2S_2 sont également représentés, respectivement en vert vif et dans différentes nuances de jaune. | 125 |
| Figure III.40 : Facteurs de structure neutronique des verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$: $x = 0, 0.3$ et 0.5 . | 126 |
| Figure III.41 : FSDP isolée dans des verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$: $x = 0, 0.3$ et 0.5 . | 127 |
| Figure III.42 : Fonctions de corrélation totale des neutrons $T_N(r)$ pour les verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$: $x = 0, 0.3$ et 0.5 . | 128 |
| Figure III.43 : Ajustement de $T_N(r)$ de l'équimolaire $(\text{Na}_2\text{S})_{0.5}(\text{GeS}_2)_{0.5}$ avec des fonctions gaussiennes : Ge-S (vert clair), Ge-Ge (vert) et Na-S (rouge clair) corrélations du plus proche voisin. | 130 |
| Figure III.44 : Fonction d'interférence neutronique $Q[S_N(Q) - 1]$ du FPMD pour l'équimolaire $(\text{Na}_2\text{S})_{0.5}(\text{GeS}_2)_{0.5}$ (la ligne continue) tracée avec les données expérimentales obtenues (les cercles cyan clair). | 130 |
| Figure III.45 : Facteurs de structure partielle du FPMD $S_{ij}(Q)$ pour (a) la matrice (Ge-Ge, Ge-S et S-S) et (b) les sous-réseaux liés au sodium (Na-Na, Na-S et Na-Ge). | 131 |
| Figure III.46 : Fonctions de distribution partielle par paires du FPMD $g_{ij}(r)$ pour (a) la matrice (Ge-Ge, Ge-S et S-S) et (b) les sous-réseaux liés au sodium (Na-Na, Na-S et Na-Ge). | 131 |
| Figure III.47 : (a) Distribution de coordination locale du germanium et (b) du soufre dans le verre équimolaire $(\text{Na}_2\text{S})_{0.5}(\text{GeS}_2)_{0.5}$. | 133 |
| Figure III.48 : (a) Diverses approches pour déterminer la coordination locale du sodium dans le verre équimolaire $(\text{Na}_2\text{S})_{0.5}(\text{GeS}_2)_{0.5}$. | 134 |
| Figure III.49 : Petits fragments de Ge-S formant un sous-réseau de Ge-S déconnecté dans le verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.5}(\text{GeS}_2)_{0.5}$: (a) statistiques des petites unités de Ge-S et (b) exemples typiques présents dans la boîte de simulation du FPMD. | 135 |
| Figure III.50 : Statistiques des anneaux en (a) équimolaire $(\text{Na}_2\text{S})_{0.5}(\text{GeS}_2)_{0.5}$ | 136 |
| Figure III.51 : Vides et cavités microscopiques dans (a) le GeS_2 vitreux, et (b) le Na_2S équimolaire $(\text{Na}_2\text{S})_{0.5}(\text{GeS}_2)_{0.5}$. | 137 |
| Figure III.52 : Soufre isolé dans du verre $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.7}$: (a) la boîte de simulation FPMD entière contenant 450 atomes (150 Na, 75 Ge et 225 S), (b) des espèces de soufre isolées avec des atomes de sodium connectés. | 138 |
| Figure III.53 . Motifs structurels caractéristiques des cristaux de Na_2S - | 138 |
| Figure III.54 : Référence cristalline synthétisée $(\text{Na}_2\text{S})_{0.67}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.33}$ par rapport au $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ | 139 |
| Figure III.55 : Spectre Raman du $(\text{Na}_2\text{S})_{0.67}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.33}$ synthétisé | 140 |
| Figure III.56 : Spectre Raman expérimental du $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ monoclinique (ligne pointillée rouge) et des fréquences d'élongation Ga-S de l'amas DFT optimisé ES- $\text{Ga}_2\text{S}_6\text{Na}_6$. | 140 |
| Figure III.57 : Spectres Raman expérimentaux de verres $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}$, $0.25 \leq x \leq 0.35$, et de MM- Ga_2S_3 semi-cristallins ; | 142 |
| Figure III.58 : (a) Spectres Raman expérimentaux de vitreux $(\text{Na}_2\text{S})_{0.3}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.7}$ | 142 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure III.59 : Spectre Raman expérimental pour le vitreux $(Na_2S)_{0.35}(Ga_2S_3)_{0.65}$ | 143 |
| Figure III.60 : Facteurs de structure neutronique $S_N(Q)$ de (a) MM- Ga_2S_3 et (b) verre $(Na_2S)_{0.3}(Ga_2S_3)_{0.7}$ | 144 |
| Figure III.61 : FSDP de MM- Ga_2S_3 (jaune foncé) et de la composition vitreux $(Na_2S)_{0.3}(Ga_2S_3)_{0.7}$ (vert clair) | 144 |
| Figure III.62 : Fonction de corrélation totale des neutrons $T_N(r)$ pour MM- Ga_2S_3 | 145 |
| Figure III.63 : $T_N(r)$ pour le verre $(Na_2S)_{0.3}(Ga_2S_3)_{0.7}$ | 146 |
| Figure III.64 : Les fonctions de distribution des paires partielles du FPMD $g_{ij}(r)$ pour le verre $(Na_2S)_{0.3}(Ga_2S_3)_{0.7}$ | 148 |
| Figure III.65 : Boîte de simulation FPMD pour $(Na_2S)_{0.3}(Ga_2S_2)_{0.7}$ | 149 |
| Figure III.66 : Isothermes de conductivité à température ambiante, pour les verres $Na_2S-As_2S_3$, $Na_2S-Ga_2S_3$ et $Na_2S-Ga_2S_3$ | 151 |
| Figure III.67 : Isothermes de conductivité à température ambiante, pour les verres $Na_2S-As_2S_3$, $Na_2S-Ga_2S_3$ et $Na_2S-Ga_2S_3$ | 151 |

Résumé

Les verres/vitrocéramiques de chalcogénures dopés avec des ions sodium Na^+ ou lithium Li^+ sont très prometteurs pour l'application en tant qu'électrolytes solides dans les batteries 'tout-solide'. Ils présentent une conductivité ionique appropriée, cependant, la question se pose de la relation entre le transport ionique dans ces systèmes et leur structure correspondante. Dans le cadre de ces travaux, nous avons opté pour l'étude des verres de chalcogénures dopés avec le précurseur de sulfure de sodium Na_2S et pour trois matrices différentes Ga_2S_3 , GeS_2 et As_2S_3 . Les systèmes étudiés sont (a) le quasi-binaire à base de gallium $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}$, (b) le quasi-binaire à base de germanium $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$, (c) le quasi-binaire à base de l'arsenic $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ et enfin (d) le pseudo-ternaire $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{0.5-x/2}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5-x/2}$. Leur domaine vitreux est déterminé par diffraction des rayons X, l'évolution de leurs propriétés macroscopiques et thermiques a été mesurée en fonction de la composition de ces verres. Afin de comprendre les mécanismes de conduction mis en jeu et déchiffrer les relations composition/structure/propriété, des études structurales ont été menées. Des mesures par spectroscopie Raman, par diffraction de neutrons, ainsi que des modélisations RMC/DFT et AIMD ont été réalisées.

Mots-clés : Verres de chalcogénures, Conductivité, Propriétés macroscopiques, Domaine de percolation critique, Structure de verres, Spectroscopie Raman, Diffusion de neutron.

Abstract

The chalcogenide glasses and glass/ceramics doped with sodium Na^+ or lithium Li^+ ions are very promising for application in all solid-state rechargeable batteries. They are characterised by a high ionic conductivity at room temperature. However, the question arises as to the relationship between ion transport in such systems and their corresponding structure. Within the framework of this work, we have opted for the study of chalcogenide glasses doped with the sodium sulphide precursor Na_2S and for three different matrixes **Ga_2S_3** , **GeS_2** and **As_2S_3** . The systems studied are (a) the gallium-based quasi-binary $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}$, (b) the germanium-based quasi-binary $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$, (c) the arsenic-based quasi-binary $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$ and finally (d) the pseudo ternary $(\text{Na}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{0.5-x/2}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5-x/2}$. The vitreous domain of various systems is determined by X-ray diffraction and the evolution of their macroscopic and thermal properties were studied as a function of their composition. In order to understand the conduction mechanisms involved and to decipher the relations composition/structure/property, structural studies are carried out. Measurements using Raman spectroscopy, neutron diffraction, as well as RMC/DFT and AIMD modelling were performed.

Keywords: Chalcogenide glasses, Conductivity, Macroscopic properties, Critical percolation domain, Glass structure, Raman spectroscopy, Neutron scattering.