

Sébastien Le Roux Department of Physics, Central Michigan University, USA

Philippe Jund Institut Charles Gerhardt Université Montpellier 2

Influence de la température sur la diffusion des ions sodium et leur connectivité dans des verres (Na₂S)_{0.33} (GeS₂)_{0.66}

La dynamique moléculaire *ab-initio* est utilisée pour modéliser un verre GeS₂ dopé au sodium de formule $(Na_2S)_{0.33}$ $(GeS_2)_{0.66}$. Les propriétés physiques du verre dopé sont étudiées à différentes températures (1000, 800, 600 et 300K). Une première partie du travail présente brièvement les caractéristiques structurales de ces matériaux vitreux. Une seconde partie regroupe une analyse détaillée de leurs propriétés dynamiques. Les phénomènes de conduction dans les échantillons vitreux dopés au sodium sont présentés, et illustrés. Enfin les techniques de recherche d'anneaux sont utilisées pour analyser la relation entre la connectivité des atomes de sodium et leur déplacement. Using first principles molecular dynamics, we generate three-dimensional structure models of the $(Na_2S)_{0.33}$ (GeS₂)_{0.66} glass at different temperatures: 1000, 800, 600 and 300K. In a first part we briefly present the structural properties of the glasses. In a second part, we analyze the dynamical properties of these materials, in particular we illustrate conduction phenomena for the sodium ions. In a third and last part we use ring statistics to analyze the relation between the connectivity and the displacement of the sodium ions.

INTRODUCTION

Les systèmes amorphes $(Na_2S)_x$ $(GeS_2)_{1-x}$ présentent des propriétés de conduction ionique remarquables à température ambiante. Les verres dopés au lithium ou à l'argent sont le plus souvent utilisés pour la réalisation d'applications pratiques. Cependant il est parfaitement envisageable d'utiliser les verres dopés au sodium comme modèles d'étude pour la fabrication d'électrolytes solides.

Si les propriétés de conduction ioniques ont déjà été observées dans les verres $(Na_2S)_x (GeS_2)_{1-x}$ leur origine microscopique demeure mal comprise. Ainsi comme pour de nombreux autres systèmes vitreux les mécanismes régissant les phénomènes de transport à l'échelle atomique n'ont pas encore été clairement déterminés. Ceci explique certainement l'engouement de la communauté scientifique et le grand nombre d'études sur ce sujet publiées ces dernières années [1-4]. Plusieurs questions se posent naturellement quand au déplacement des cations modificateurs dans la matrice vitreuse. Leur déplacement se fait-il de façon coordonnée ? Les ions modificateurs suivent-ils un chemin préférentiel ?

Les méthodes théoriques comme la dynamique moléculaire abinitio sont des outils de choix pour apporter des réponses à ces questions. Cette technique, qui repose sur les premiers principes de la mécanique quantique, est en effet parfaitement adaptée à l'étude de tels systèmes amorphes : elle donne d'une part accès aux positions exactes des atomes au cours du temps, et d'autre part permet d'analyser des phénomènes dynamiques hors de portée des expérimentateurs, à des échelles de temps de l'ordre de $10^{-13} - 10^{-9}$ s. Dans cet article nous présentons une étude par dynamique moléculaire ab-initio des verres (Na₂S _{0.33} (GeS₂)_{0.66} à différentes températures.

MÉTHODOLOGIE

Nous avons utilisé le code Fireball96 [5] pour réaliser nos calculs de dynamique moléculaire. La structure électronique du système est décrite en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [6] formulée dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA) [7] et en utilisant la fonctionnelle de Harris [8]. Les calculs ont été réalisés dans l'ensemble microcanonique (NVE) et les équations de Newton ont été intégrées en utilisant un pas de temps Δt de 2.5 fs, de plus seul le point Γ a été utilisé pour échantillonner les points k de la zone de Brillouin. La configuration initiale de nos simulations a été un liquide GeS₂ contenant 258 particules, obtenu après la fonte d'un cristal α -GeS₂ par dynamique moléculaire ab-initio [9]. Dans cette phase liquide des tétraèdres GeS₄ sont choisis aléatoirement et remplacés par des groupements artificiels Na₂S₃ jusqu'à ce que la concentration en modificateur de réseau Na⁺ x = 0.33 soit atteinte. Nous suivons ainsi la procédure utilisée sur des verres à base de SiO₂, qui permet de maintenir constant le nombre d'atomes N du système [10]. La boite de simulation est ensuite portée à la densité expérimentale [11] en subissant une légère homothétie pour obtenir un cube d'arête a = 18,629 Å $(\rho = 2,583 \text{ g/cm}^3)$ point de départ de notre étude. Ce système est alors fondu à la température de 2000 K durant 60 ps (24 000 itérations), de sorte que celui-ci perde la mémoire de la configuration artificielle précédente, et devienne un échantillon liquide homogène $(Na_2S)_{0.33} (GeS_2)_{0.66}$. Cet échantillon liquide va alors subir une trempe de 2000 à 300 K à la vitesse de 3×10^{14} K/s, de manière à obtenir un verre GeS₂ dopé au sodium à température ambiante. Durant la trempe différentes configurations $(Na_2S)_{0.33} (GeS_2)_{0.66}$ vont être sélectionnées aléatoirement à des températures de 1000, 800, 600 et 300 K puis relaxées durant 125 ps. Pour chacune d'entre elles les informations ont été sauvegardées tous les 20 pas de dynamique moléculaire de manière à obtenir les 2 500 configurations sur lesquelles les résultats qui vont être présentés ont été obtenus.





PROPRIÉTÉS STRUCTURALES DU VERRE (Na₂S)_{0.33} (GeS₂)_{0.66}

L'outil élémentaire utilisé pour extraire l'information structurale d'une simulation numérique est la fonction de distribution radiale ou fonction de corrélation de paires définie pour une paire aß par :

$$g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{\sum_{i \neq j} \delta(r - r_{ij})}{4\pi r^2 dr \rho_{\alpha}}$$

avec $\rho_{\alpha} = \frac{N_{\alpha}}{V} = \frac{N \times c_{\alpha}}{V}$ (1)

où N représente le nombre total de

particules, V le volume, *i* les atomes de l'espèce α , *j* les atomes de l'espèce β , c α la concentration de l'espèce α . Ces fonctions reflètent la densité de probabilité qu'un atome d'une espèce α ait un voisin d'une espèce β à une distance r donnée.

Il est à l'heure actuelle impossible de comparer les résultats de nos calculs à des données expérimentales, cependant nous avons pu observer le comportement de notre modèle en fonction des conditions de température auxquelles il a été soumis. Ainsi nous



de sodium obtenus pour les différentes températures étudiées : 300, 600, 800 et 1000 K (échelle log-log).

avons constaté un accord idéal entre l'évolution des fonctions de distribution radiales partielles du verre dopé avec la température et celle attendue pour des systèmes vitreux réels dans les mêmes conditions. Ces résultats sont illustrés sur la figure 1 [Fig. 1] qui représente l'évolution des différentes fonctions de distribution radiales partielles, $g_{\alpha\beta}(r)$, du verre (Na₂S)_{0.33} (GeS₂)_{0.66} (Ge-Ge, Ge-S, Ge-Na, S-Na, S-S et Na-Na) avec la température. En effet dans chaque cas il apparaît que l'intensité des pics des $g_{\alpha\beta}(r)$ augmente en diminuant la tempé-

rature, de plus la largeur de ces pics diminue avec la température. Les pics deviennent donc de plus en plus étroits et intenses en diminuant la température. Le comportement physique attendu du modèle est donc bien observé ce qui permet, en attendant des comparaisons expérimentales, de donner une première information sur la qualité de la description utilisée pour modéliser le verre GeS_2 dopé au sodium.

On remarque également que les seconds pics des $g_{\alpha\beta}(r)$ partielles Ge-Na et Na-Na se décalent légèrement en diminuant la température. Ainsi la distance moyenne entre atomes de germanium et de sodium seconds voisins semble diminuer avec la température, tandis que la distance moyenne entre atomes de sodium seconds voisins semble augmenter en diminuant la température. De nouvelles simulations à des températures similaires permettraient de confirmer ces observations.



FIG. 3: Projections (xy, xz, yz) des trajectoires des 5 sodium de plus grand DCM à 300 K.

PROPRIÉTÉS DYNAMIQUES DU VERRE (Na₂S)_{0.33} (GeS₂)_{0.66}

Le principal objectif de cette étude a été de déterminer les critères méthodologiques nécessaires à l'étude des phénomènes de diffusion dans les verres dopés au sodium. Parmi ces conditions d'étude figurent d'une part le temps de simulation et d'autre part la température de l'échantillon. En effet pour pouvoir observer et étudier la diffusion il est nécessaire de s'assurer que sur l'échelle de temps considérée la mobilité des ions est suffisamment importante pour atteindre le régime diffusif. De la même façon pour pouvoir atteindre le régime diffusif il est nécessaire que sur l'échelle de temps choisie la température de l'échantillon étudié soit suffisamment importante.

DÉPLACEMENT CARRÉ MOYEN

La première étape de notre travail a consisté à comparer le Déplacement Carré Moyen « DCM » des particules de sodium obtenu pour chacun des échantillons dopés, nous avons ainsi pu observer l'effet de la température sur la mobilité des atomes de sodium [Fig. 2]. Ainsi un déplacement significatif des particules de sodium n'est observable qu'à partir d'une température de l'échantillon vitreux de 800 K.

Si le régime diffusif demeure inaccessible compte tenu des échelles de température et de temps choisies dans nos simulations, il semble envisageable de l'atteindre pour des conditions de température équivalentes mais sur une échelle de temps beaucoup plus longue.

LES CHEMINS DE DIFFUSION

De façon à vérifier et compléter les informations relatives au déplacement des atomes de sodium obtenues en calculant le DCM, nous nous sommes intéressés en détail aux déplacements des atomes de sodium ayant les plus forts DCM individuels sur la durée totale des différentes simulations. Les figures [Fig. 3, 4, 5 et 6] représentent les projections sur les plans xy, xz et yz des trajectoires des 5 atomes de sodium ayant les DCM individuels les plus importants pour chacune des 4 plages de température choisies dans nos simulations 300, 600, 800 et 1000 K. Sur ces figures [Fig. 3, 4, 5 et 6] les trajectoires des atomes de sodium ont été reconstituées à partir des positions des particules sauvegardées au cours des simulations. Les positions initiales et finales des particules de sodium sont identifiées par des sphères, la position initiale étant de plus accompagnée du numéro de l'atome considéré.

Les figures [Fig. 3] et [Fig. 4] illustrent clairement que les déplacements des atomes de sodium aux températures de 300 et 600 K ne correspondent en fait qu'à des vibrations ou des sauts minimes des particules autour de leurs positions respectives et ne peuvent en aucun cas être interprétés comme résultant de phénomènes de diffusion. La comparaison des figures [Fig. 3, 4] et des figures [Fig. 5, 6] confirme que les déplacements des particules de sodium ne commencent à être significatifs que pour les simulations effectuées à 800 et 1000 K.

L'analyse approfondie des représentations obtenues pour les simulations effectuées à 800 et 1000 K se révèle particulièrement intéressante. En effet dans ces deux simulations le déplacement des atomes de sodium semble être coopératif. L'observation est relativement aisée dans le cas de la simulation à 800 K, comme cela est illustré sur la figure [Fig. 7]. Cependant elle semble bien moins évidente dans le cas de celle à 1000 K. Toutefois il est concevable de rajouter, sur la représentation [Fig. 6], les trajectoires d'autres atomes de sodium ayant un DCM significatif pour essayer de compléter un schéma permettant d'illustrer un déplacement coopératif des particules de sodium. En effet la température étant plus élevée, le nombre d'ato-



- FIG. 4: Projections (xy, xz, yz) des trajectoires des 5 sodium de plus grand DCM à 600 K.



- FIG. 5: Projections (xy, xz, yz) des trajectoires des 5 sodium de plus grand DCM à 800 K.



— FIG. 6: Projections (xy, xz, yz) des trajectoires des 5 sodium de plus grand DCM à 1000 K. -

mes de sodium ayant un DCM non négligeable augmente. Ainsi le nombre d'atomes à prendre en compte pour compléter la figure [Fig. 6] est certainement plus important.

Cependant dans un tel cas de figure le diagramme devient beaucoup moins lisible et donc plus complexe à interpréter. Aussi nous avons choisi de privilégier l'analyse des trajectoires significatives de la simulation à 800 K, moins nombreuses et plus aisément interprétables [Fig. 7].

STATISTIQUES D'ANNEAUX ET DIFFUSION

Il est parfaitement concevable qu'une particule diffusant, ou ayant un DCM significatif, ait une connectivité différente de celle d'une particule de faible DCM. Dans le but d'étudier la relation entre déplacement et connectivité des particules pour notre verre dopé au sodium, nous avons évalué différentes propriétés relatives aux statistiques d'anneaux. Dans la continuité de nos observations sur le déplacement, nous avons choisi



FIG. 7: Illustrations des trajectoires des 5 atomes de sodium dont le Déplacement Carré Moyen « DCM » est le plus élevé dans la simulation à 800 K.

de n'étudier que l'échantillon relaxé à 800 K. Les recherches d'anneaux sont en fait particulièrement consommatrices de ressources informatiques.

Avant de recueillir des informations concernant les statistiques d'anneaux, il a été nécessaire de vérifier l'ordre de grandeur des DCM des particules de sodium. Pour ces travaux sur la connectivité nous ne nous sommes intéressés qu'aux particules ayant un déplacement significatif. Il a donc été indispensable de s'assurer du nombre de particules de sodium à considérer, pour pouvoir comparer les résultats relatifs aux particules de sodium se déplaçant peu ou de façon importante. De fait nous avions choisi précédemment de n'illustrer que les trajectoires des 5 particules de sodium ayant les DCM les plus importants, pour ne pas surcharger nos représentations graphiques. Or il apparaît que 9 particules de sodium peuvent être isolées en raison de l'importance de l'ordre de grandeur de leur DCM. Nous avons alors choisi de comparer les informations moyennes obtenues pour ces 9 particules ayant un DCM important à celles obtenues pour les 9 particules de sodium de DCM minimum c'està-dire se déplaçant le moins.

MÉTHODOLOGIE

Pour chaque configuration, nous avons dans un premier temps répertorié les différents anneaux présents dans la boite de simulation en limitant la profondeur des recherches d'anneaux à un maximum de 20 atomes par anneau. Nous avons en effet constaté qu'il n'existait pas d'anneaux de taille supérieure dans ce système. À ce stade outre les différentes façons de définir un anneau (critère de King [12], des plus courts chemins [13, 14] et des anneaux primitifs [15, 16]) nous avons décidé d'étudier les anneaux Na-S, composés uniquement d'atomes de soufre et de sodium en alternance.

En prenant en compte ces différentes possibilités dans nos analyses, nous avons comparé les statistiques d'anneaux des deux catégories de particules de sodium choisies. Les calculs de recherche d'anneaux ont été effectués en utilisant le code R.I.N.G.S. [17]. Les résultats sont présentés selon une nouvelle méthode d'analyse de la connectivité basée sur les résultats des recherches d'anneaux que nous avons introduits en développant ce code informatique [18].

CONNECTIVITÉ DES ATOMES DE SODIUM

La figure [Fig. 8] présente les résultats des recherches d'anneaux effectuées selon les critères de King [Fig. 8-A, B], des plus courts chemins [Fig. 8-C, D] et des anneaux primitifs [Fig. 8-E, F]. Deux grandeurs sont utilisées pour discuter la connectivité des particules de sodium :

Le nombre total d'anneaux différents de taille t dans la boîte de simulation rapporté aux nombre total d'atomes de sodium, R_C(t) [Na], [Fig. 8-A, C, E].

- La proportion d'atomes de sodium à partir desquels la recherche d'anneaux permet de trouver un anneau de taille t, $P_N(t)$ [Na], [Fig. 8-B, D, F].

De façon générale on remarque que la proportion d'atomes de sodium à l'origine de la construction d'anneaux reste très voisine [Fig. 8-B, D, F] que les atomes se déplacent peu ou de façon importante, c'est-à-dire indépendamment de l'ordre de grandeur de leur DCM.

Cependant on constate qu'un atome de sodium de DCM maximum est susceptible d'appartenir à un nombre plus important de ces anneaux [Fig. 8-A, C, E]. Ces observations sont particulièrement frappantes dans le cas des recherches d'anneaux plus courts chemins [Fig. 8-C] et des anneaux primitifs [Fig. 8-E]. On peut donc dire qu'une particule de sodium a une probabilité plus grande de se retrouver impliquée dans un nombre plus important d'anneaux de même taille si elle se déplace de façon significative.

Ces informations sont en adéquation avec l'idée d'une particule en mouvement entre deux positions métastables. On remarque en particulier que les anneaux composés de 6 atomes ressortent particulièrement [Fig. 8-A, C, E], et qu'une particule en déplacement est connectée à en moyenne deux fois plus d'anneaux de cette taille qu'une particule immobile. On peut donc imaginer que les déplacements des particules de sodium peuvent impliquer des interactions, déformations, créations, ou destructions d'anneaux Na-S-Na-S de 6 atomes.

CONCLUSION

Le code Fireball96 a été utilisé pour modéliser un verre GeS_2 dopé au sodium. Un échantillon $(Na_2S)_{0.33}(GeS_2)_{0.66}$ a été étudié à des températures de 300, 600, 800 et 1000 K.

L'analyse de l'évolution des propriétés structurales avec la température, bien que sans contrepartie





expérimentale, a permis, de valider le modèle choisi pour générer le verre dopé. Dans les conditions de simulation choisies le régime diffusif n'a jamais pu être atteint. Il est toutefois vraisemblable d'arriver à observer la diffusion des particules de sodium dans des conditions de température similaires et sur une durée de relaxation plus importante. Enfin dans les conditions de température de 800 et 1000 K, nous avons pu observer que les déplacements des particules de sodium peuvent être assimilés à des mouvements coopératifs.

L'analyse statistique des anneaux a été choisie afin de pousser plus avant l'étude des déplacements des atomes de sodium dans le verre dopé. Seul l'échantillon relaxé à 800 K a été choisi dans cette étude, cependant l'intérêt de compléter et de croiser nos résultats avec ceux calculables pour les autres échantillons dans une étude future est évident. En effet il est tout à fait concevable de chercher à déterminer si un atome de sodium adopte une connectivité spécifique à l'ordre de grandeur de son Déplacement Carré Moyen « DCM » ou à la température de relaxation de l'échantillon. En particulier il est envisageable de comparer les configurations de particules de sodium ayant le même DCM, mais provenant d'échantillons relaxés à des températures différentes, pour voir si leur environnement structural est identique. Il est

également possible d'imaginer une technique pour évaluer la température de transition vitreuse à partir de l'étude de la connectivité des particules de sodium. Enfin les méthodes mêmes utilisées pour effectuer les recherches d'anneaux peuvent être discutées. En effet, il est possible concernant la structure des anneaux d'imaginer nombre de cas de figure volontairement non considérés ici : par exemple une succession d'atomes Ge, S et Na dans des anneaux composés des trois espèces chimiques.

De nombreuses questions restent donc posées dans ce domaine, toutefois cette première étude a d'ores et déjà permis de mettre en avant certaines informations concernant la connectivité des atomes de sodium dans le verre dopé. Il a ainsi été possible de proposer une première piste, impliquant en particulier les anneaux Na-S de 6 atomes, pour expliquer les mécanismes de diffusion dans le verre dopé. Enfin si bon nombre d'interrogations restent en suspens, les perspectives d'études sur ces systèmes dopés ne peuvent que renforcer l'intérêt porté à ces verres $(Na_2S)_{0.33}$ $(GeS_2)_{0.66}$.

D'un point de vue technique l'intégralité des calculs de cette étude, depuis l'insertion des modificateurs de réseau Na ⁺ dans le système jusqu'à l'analyse des différents verres dopés, a été réalisée au centre informatique national de l'enseignement supérieur « CINES » à Montpellier.

RÉFÉRENCES

[1] S. Blaineau, P. Jund, Chem. Phys.317 (2) (2005) 137 - 142.

[2] S. Blaineau, P. Jund, Phys. Rev. B 74 (18) (2006) 054203.

 [3] A. Piarristeguy, J. Conde Garrido, M. Urena, M. Fontana,
B. Arcondo, J. Non-Cryst.
Solids.353 (2007) 3314 – 3317.

[4] A. Piarristeguy, M. Ramonda,
A. Urena, A. Pradel, M. Ribes,
J. Non-Cryst. Solids.353 (2007)
3314 – 3317.

[5] O. F. Sankey, D. J. Niklewski,
Phys. Rev. B 40 (6) (1989)
3979 – 3995.

[6] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev.136 (3B) (1964) B864 – B871.

[7] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev.140 (4A) (1965) A1133 – A1138.

[8] J. Harris, Phys. Rev. B 31 (4) (1985) 1770 - 1779.

[9] S. Le Roux, P. Jund, J. Phys.: Cond. Mat.19 (19) (2007) 169102.

[10] E. Sunyer, P. Jund, R. Jullien, Phys. Rev. B 65 (21) (2002) 214203.

[11] O. Fourcade, M. Ribes,E. Philippot, M. Maurin,C. R. Acad. Sci. Paris, C272, 1971.

[12] S. V. King, Nature (London) 213 (1967) 1112.

[13] L. Guttman, J. Non-Cryst. Solids.116 (1990) 145 – 147.

[14] D. S. Franzblau, Phys. Rev. B 44 (10) (1991) 4925 - 4930.

[15] K. Goetzke, H. J. Klein, J. Non-Cryst. Solids.127 (1991) 215 – 220.

[16] X. Yuan, A. N. Cormack, Comp. Mat. Sci.24 (2002) 343 – 360.

[17] R.I.N.G.S. code : http://rings-code.sourceforge.net

[18] S. Le Roux, P. Jund, Comp. Mat. Sci.0 (0) (2009) Submitted.