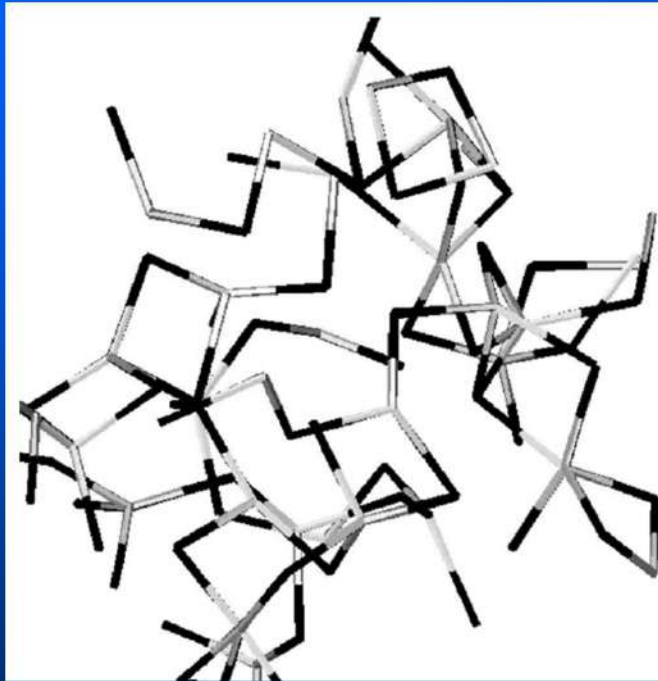


Modélisation de chalcogénures désordonnés: approches topologiques simples et simulations moléculaires



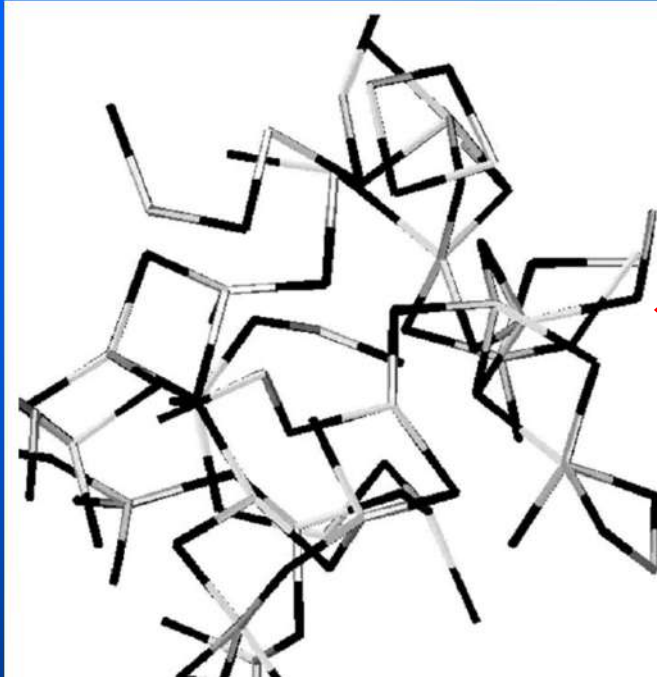
M. Micoulaut

*Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée
Université Pierre et Marie Curie, Paris*



GDR Verres

Aspects de rigidité: pourquoi ?



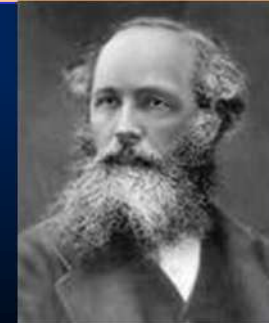
Réseau moléculaire

- Atomes
- Liaisons covalentes
- Etirement et balancement (interactions)



Treillis mécanique

- Nœuds
- Barres
- Tension



Aspects de rigidité: pourquoi ?

Critère de stabilité de Maxwell:

- Les tensions dans les barres agissent comme des contraintes mécaniques.
- On dénombre le nombre de contraintes N_c agissant sur un nœud ayant N_L degrés de liberté
- Quand $N_c = N_L$ (critère de Maxwell)

Treillis isostatique

- $N_c < N_L$: treillis hypostatique (déformable)
- $N_c > N_L$: treillis hyperstatique (rigide surcontraint)

C'est le cas des constructions de génie civil

(du moins on l'espère)

Théorie de la rigidité de Phillips-Thorpe

Comptage «à la Maxwell» sur un réseau moléculaire

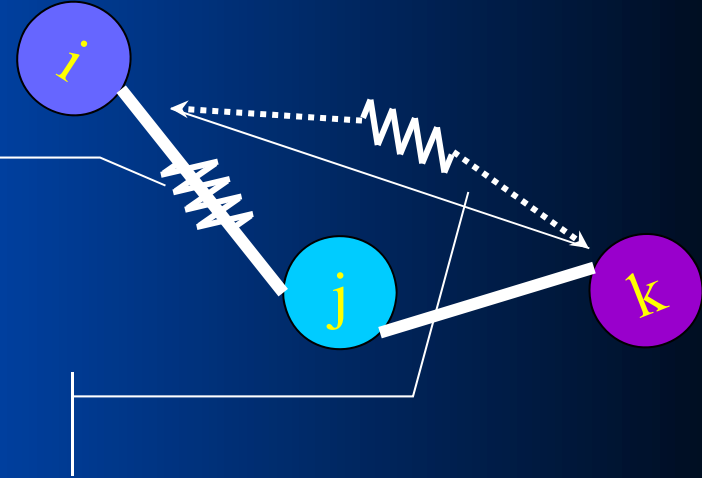
Phillips, Thorpe (1979, 1983)

Bond-stretching(étirement)

$$r/2$$

Bending constraints (balancement)

$$2r-3$$



$$n_c = \frac{\sum_{r \geq 2} n_r [r/2 + (2r - 3)]}{\sum_{r \geq 2} n_r} = \frac{\bar{r}}{2} + 2\bar{r} - 3$$

$$\bar{r} = 2.4$$

Condition isostatique ($n_c=3$)

Phillips: verre optimal, peu de changements enthalpiques à Tg

Théorie de la rigidité de Phillips-Thorpe

$$\bar{r} < 2.4$$

Verre flexible,

$$\bar{r} > 2.4$$

Verre rigide

$$\bar{r} = 2.4$$

Transition de rigidité entre une phase flexible et une phase rigide surcontrainte.

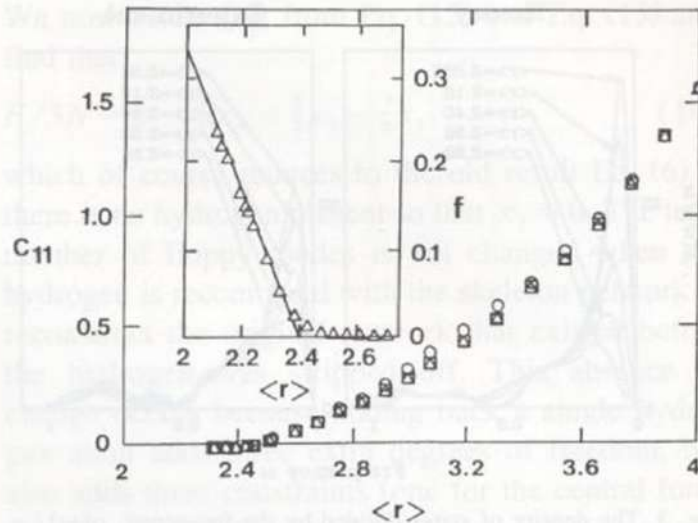


Fig. 1 The transition from a flexible to a rigid state in a network of particles with a central force potential. The parameter f is the number of floppy modes. The inset shows the transition from a flexible to a rigid state in a network of particles with a central force potential. The parameter C_{11} is the critical coordination number.

$$f = 3 - N_c = 6 - \frac{5}{2} \langle r \rangle$$

Simulations sur Si amorphe avec potentiel harmonique de Kirkwood-Keating

- Nb de modes à fréquence nulle (floppy) s'annule à $\langle r \rangle = 2.385$

-Loi de puissance $C_{ii} = (\langle r \rangle - 2.4)^p$ ($p=1,5$) dans la phase rigide

-Paramètre de contrôle: coordinence moyenne.

-Paramètre d'ordre: modes de déformation basse énergie.

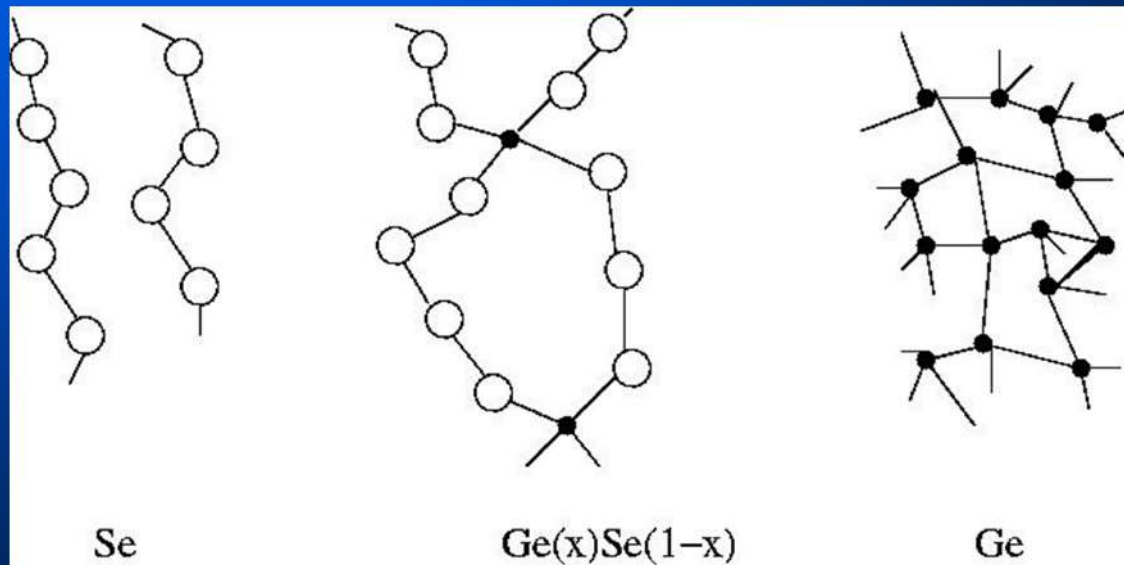
Théorie de la rigidité de Phillips-Thorpe

Réalisation expérimentale

Formateurs de réseau chalcogénures:

Ge-Se, Ge-Te, Si-Se, As-Se, Chalcohalures (Ge-S-I), ...

Augmentation de $\langle r \rangle$



$$\langle r \rangle = 2$$

$$\langle r \rangle = 2 + 2x$$

$$\langle r \rangle = 4$$

Théorie de la rigidité de Phillips-Thorpe

Verres structuraux

$$r(\text{Se})=2, \quad r(\text{Ge})=4$$

$\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$
 Ge-Sb-Se , Ge-As-Se , etc...

1979-2000: Anomalies observées à $\langle r \rangle = 2.4$

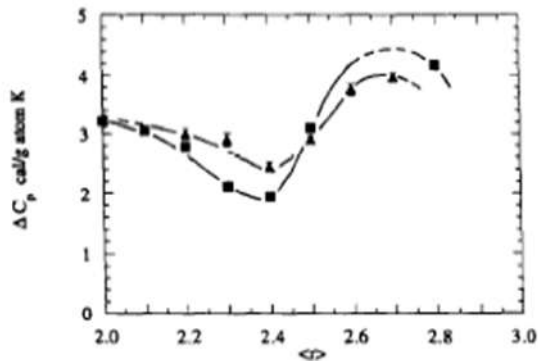


Fig. 10. ΔC_p versus $\langle r \rangle$ for binary Ge-Se and ternary Ge-Sb-Se systems. The ΔC_p values for the binary and the ternary are represented by \blacksquare and \blacktriangle , respectively. The curves are drawn as a guide to the eye. The maximum measured error is 1.8%.

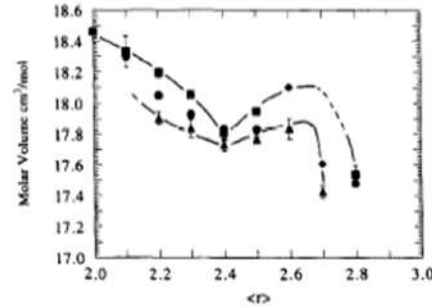


Fig. 6. Dependence of molar volume on $\langle r \rangle$ for binary Ge-Se and ternary Ge-Sb-Se systems. The molar volume at room temperature for the binary and ternary are represented by \blacksquare and \blacktriangle , respectively. The molar volume values for the binary glasses given by Ota et al. [11] are represented by \bullet and those for the ternary glasses given by Savage et al. [23] are represented by \blacklozenge . The curves are drawn as a guide to the eye. The maximum measured error is 0.5%.

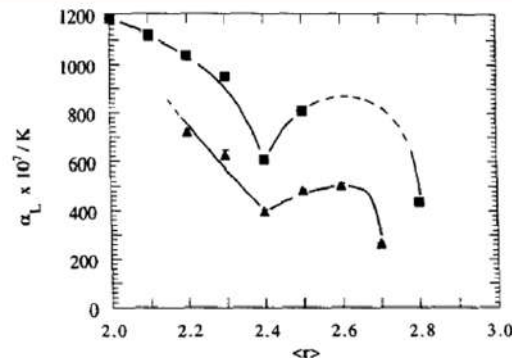
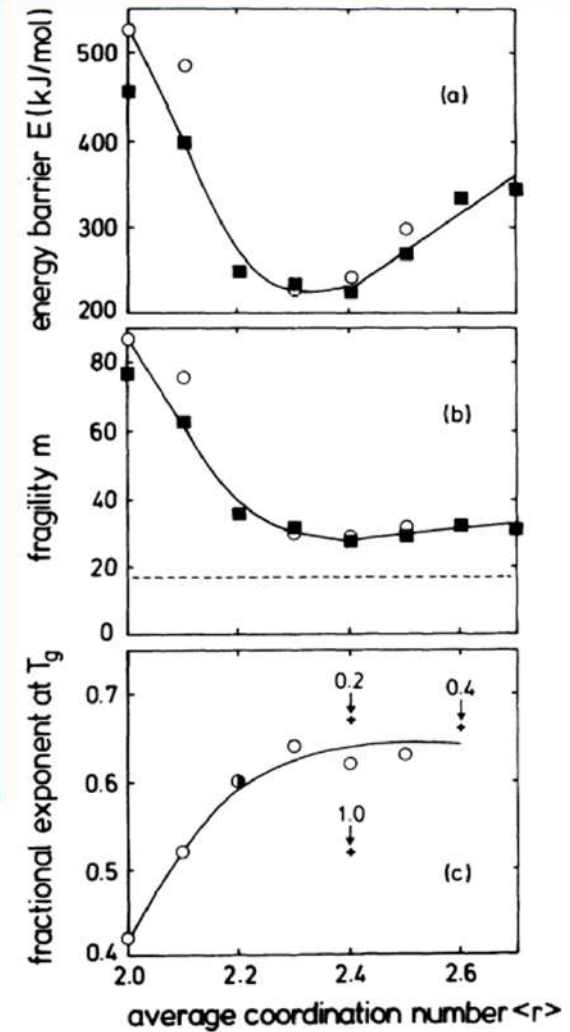


Fig. 4. Liquid state thermal expansion coefficient, α_L , versus $\langle r \rangle$ for the binary Ge-Se and ternary Ge-Sb-Se systems. The α_L values for the binary and the ternary are represented by \blacksquare and \blacktriangle , respectively. The curves are drawn as a guide to the eye. The maximum measured error is 3.5%.



Boehmer and Angell, 1994

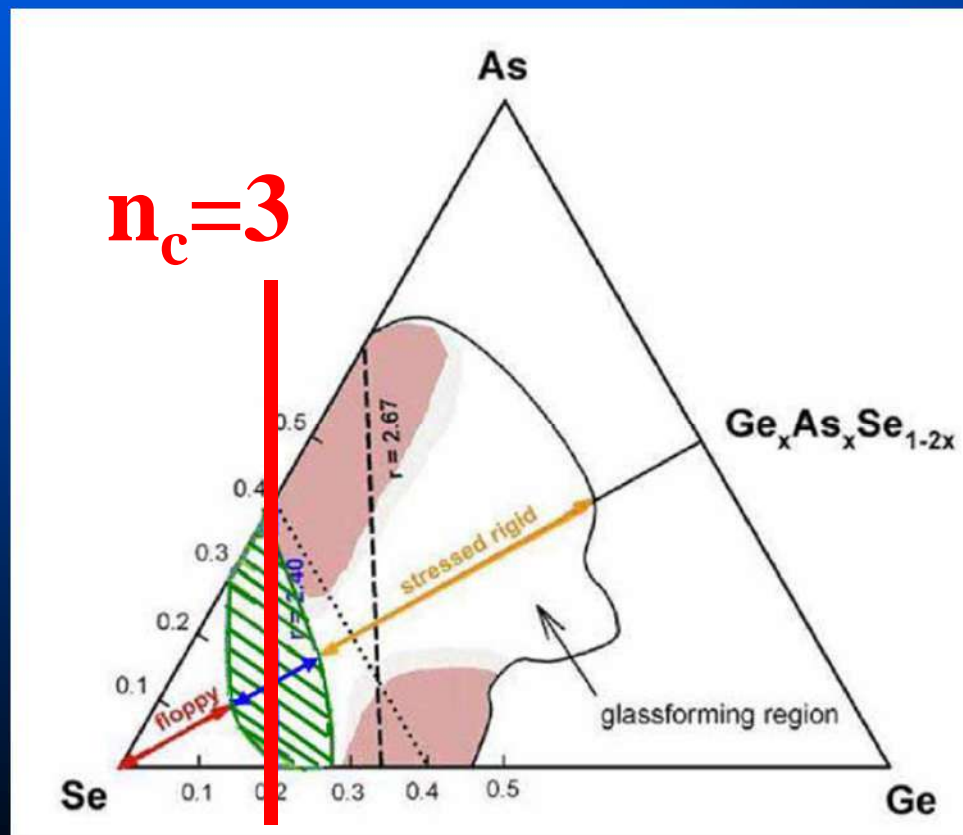
Varshneya et al., 1991

Théorie de la rigidité de Phillips-Thorpe

Extrêmement utile pour comprendre les effets de composition

- connaissance des coordinences (topologie)
- Stabilité de Maxwell (verre isostatique)

Bien vérifié expérimentalement



Théorie de la rigidité de Phillips-Thorpe

Etat des lieux en 2000

- ✓ Assouplissement de modes Brillouin pour $\langle r \rangle > \langle r \rangle_c$ (Ge-Sb-Se)
- ✓ Seuils vibrationnels en Raman à $\langle r \rangle_c$
- ✓ Minimum in de l'énergie d'activation pour relaxation de stress à $\langle r \rangle_c$ (Ge-As-Se)
- ✓ Minimum de volume molaire (Ge-Se)
- ✓ Minimum in l'énergie d'activation pour la viscosity (Ge-As-Se)
- ✓ Saturation de l'exposant Kohlrausch à $\langle r \rangle > \langle r \rangle_c$

× Théorie trop simple ?

Ou simplement élégante ?

- Interactions simplifiées
- Limitée aux chalcogénures ?
- Réalisme des réseaux de Si amorphe ?

× « Théorie pour l'axe des abscisses »

× Cauchemar du VDOS

- présence de floppy modes à grand $\langle r \rangle$
- $E(\text{floppy})=4$ meV et non zéro

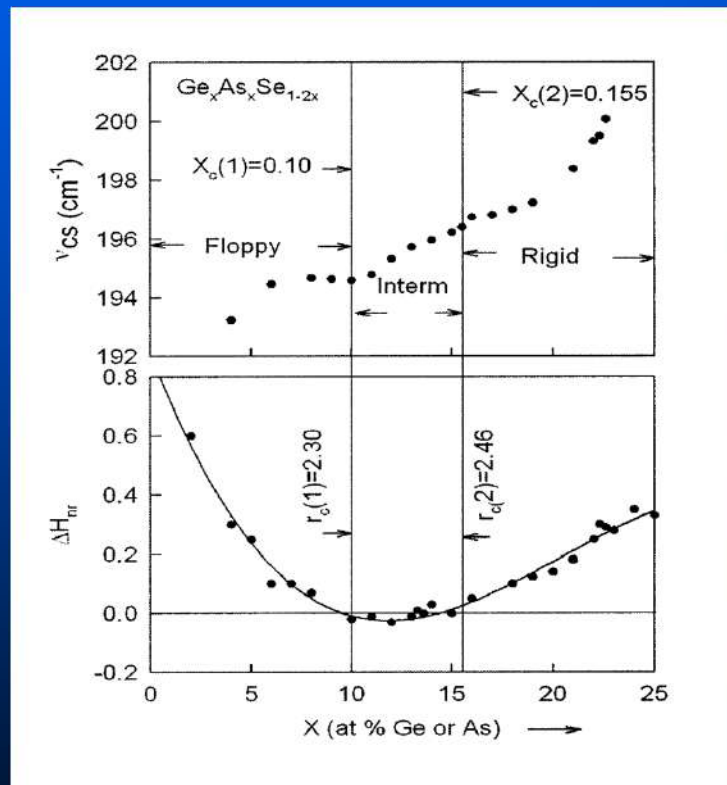
× Cauchemar du Brillouin

- Faible évidence d'anomalies (C_{11} , C_{44})

× Connection avec la MD ?

Du nouveau: La phase intermédiaire...et les oxydes

- Etude en composition plus fine
- Utilisation de la DSC modulée: accès à la partie cinétique ΔH_{nr} du flux de chaleur à T_g .



$\text{Ge}_x\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ (mode A1)

- Frequence de vibration Raman (mode d'étirement A1)

- $x < x_c(1)$: phase déformable
- $x_c(1) < x < x_c(2)$: **Phase intermédiaire**
 $\Delta H_{nr}=0$

- $x > x_c(2)$: Phase rigide surcontrainte
loi de puissance $(x-x_c(2))^p$

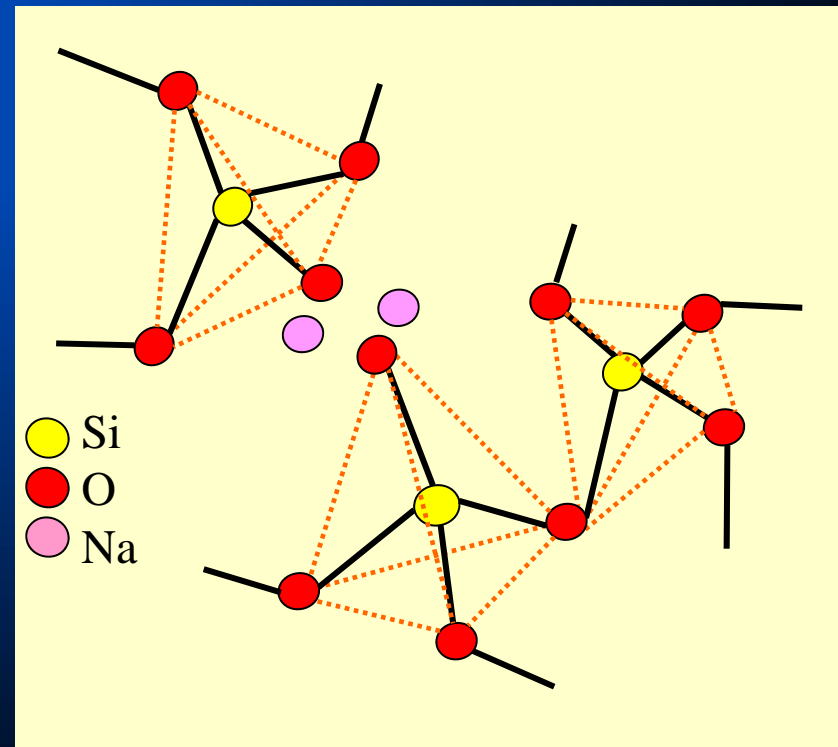
$$p=1.52$$

Du nouveau: La phase intermédiaire...et les oxydes

Généralisation: extension aux systèmes ioniques

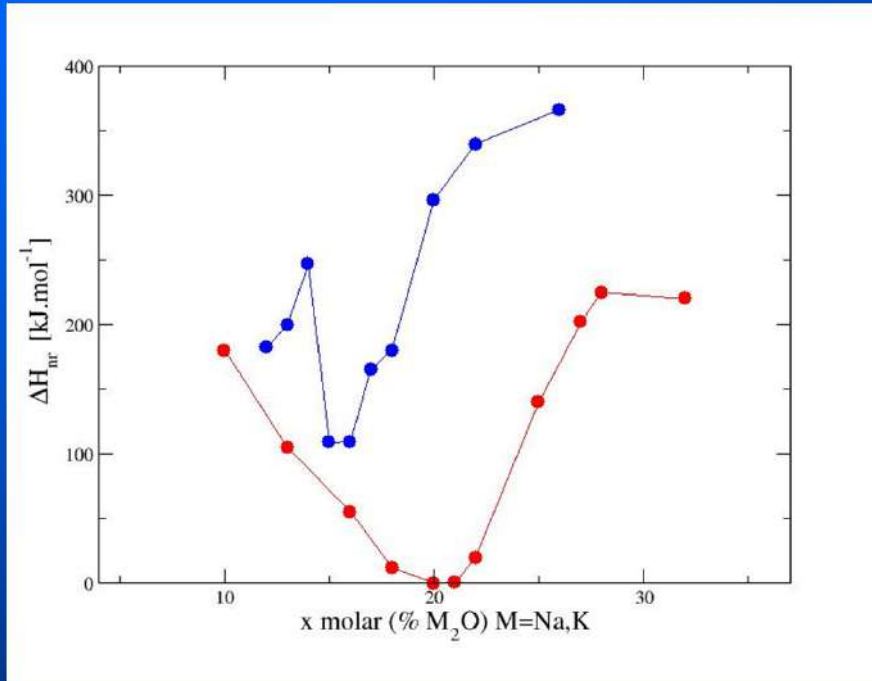
Transitions de rigidité et phase intermédiaire sont trouvées également dans les verres d'oxydes

- Formateur de réseau+modificateur:
Silicates ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$), germanates, thiosilicates, ...
Diminution de $\langle r \rangle$ (depolymérisation)



Du nouveau: La phase intermédiaire...et les oxydes

Généralisation: silicates



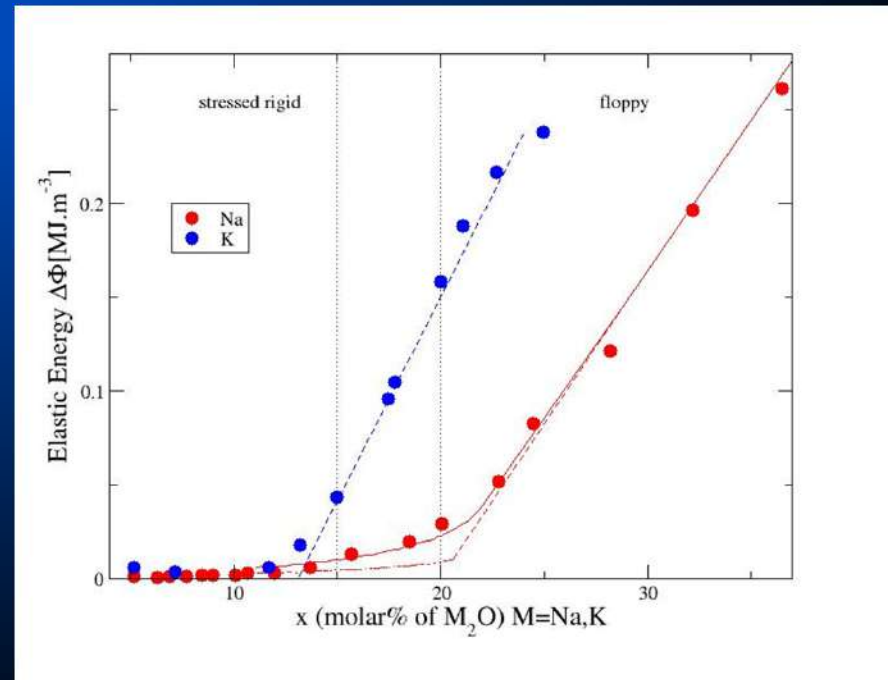
Energie élastique libérée sous recuit
(Brillouin) = mesure du nombre de
modes flexibles f

Vaills, Qu, Micoulaut, Chaimbault, Boolchand, JPCM (2005)

Electrolytes solides



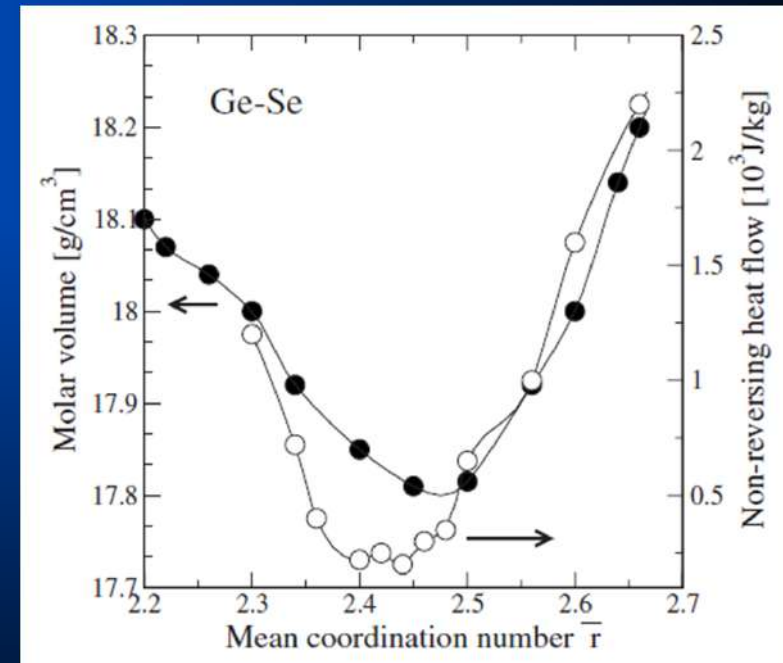
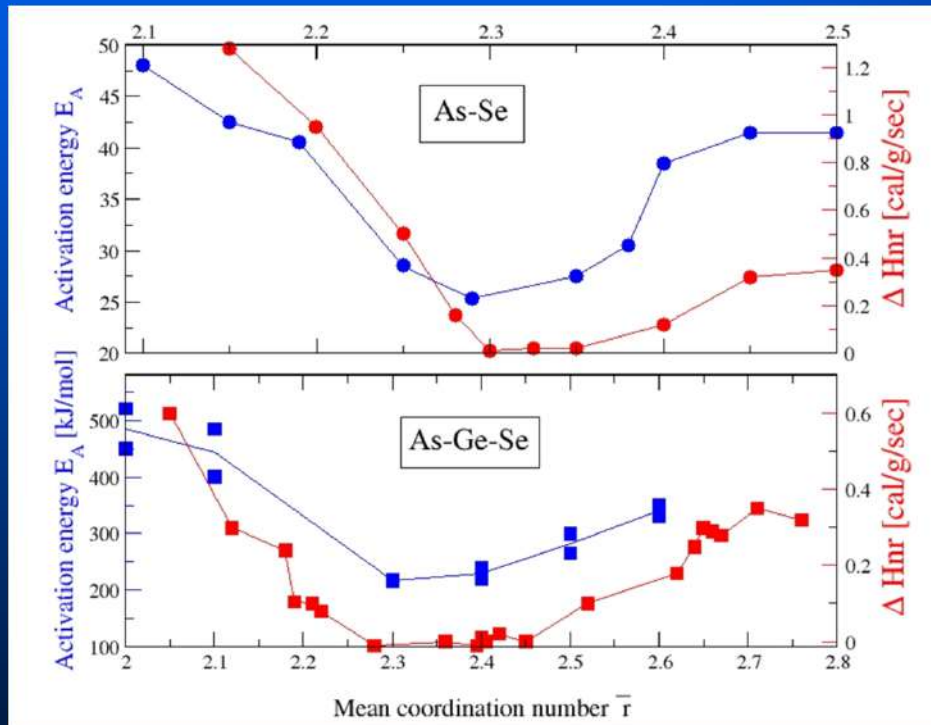
$$x_c(\text{Na})=0.20, x_c(\text{K})=0.14$$



Du nouveau: La phase intermédiaire...et les oxydes

Propriétés

- Les liquides dans la phase intermédiaire sont forts. Tous ? Non.
- Tendance à la compactification



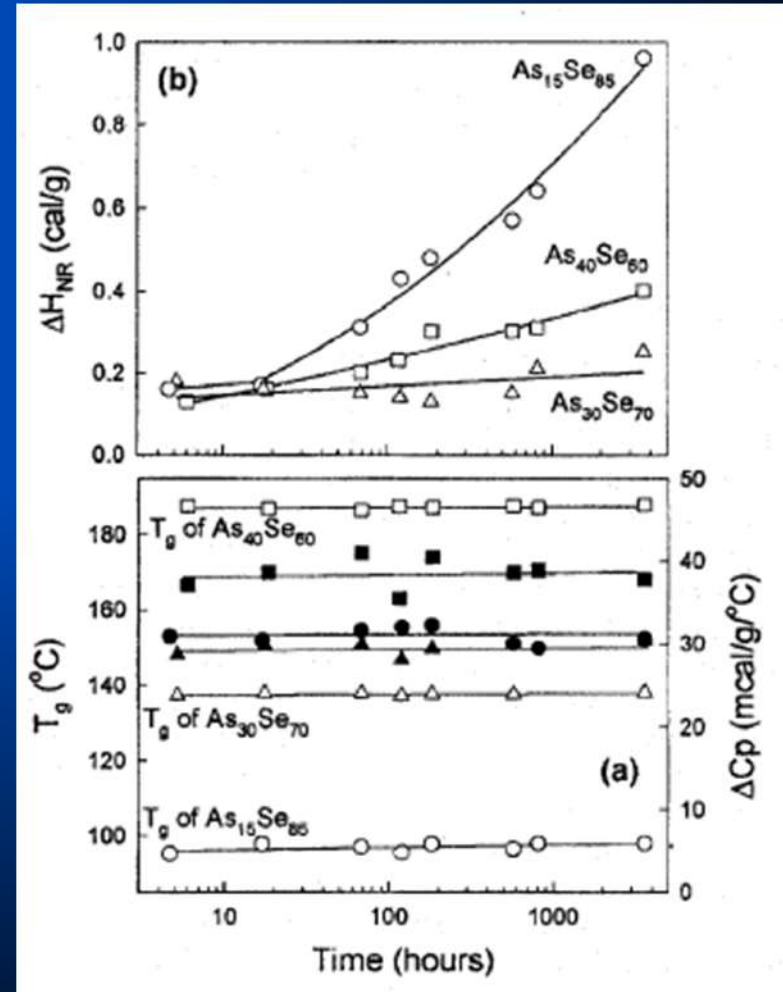
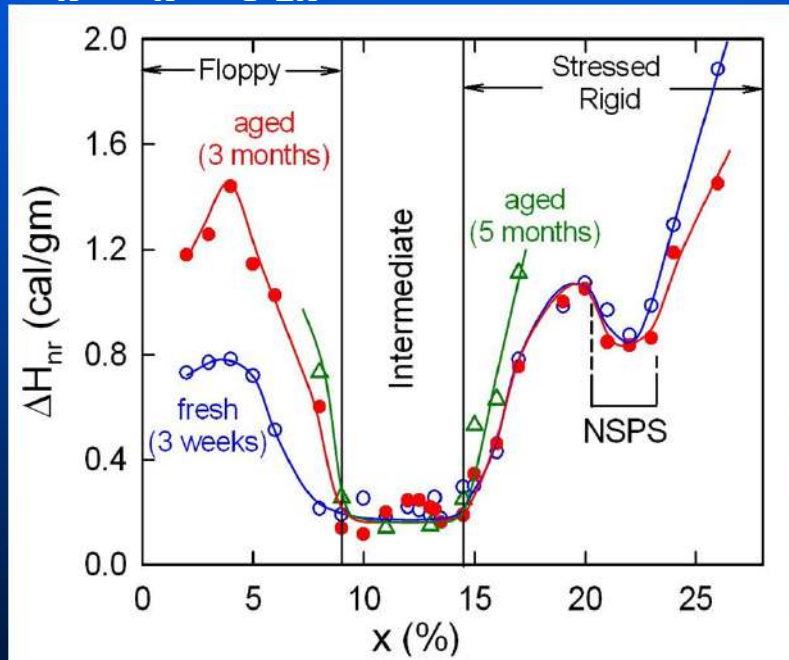
JPCM 22, 285101 (2010)

PRB 79, 024201 (2009)

Du nouveau: La phase intermédiaire...et les oxydes

Propriétés

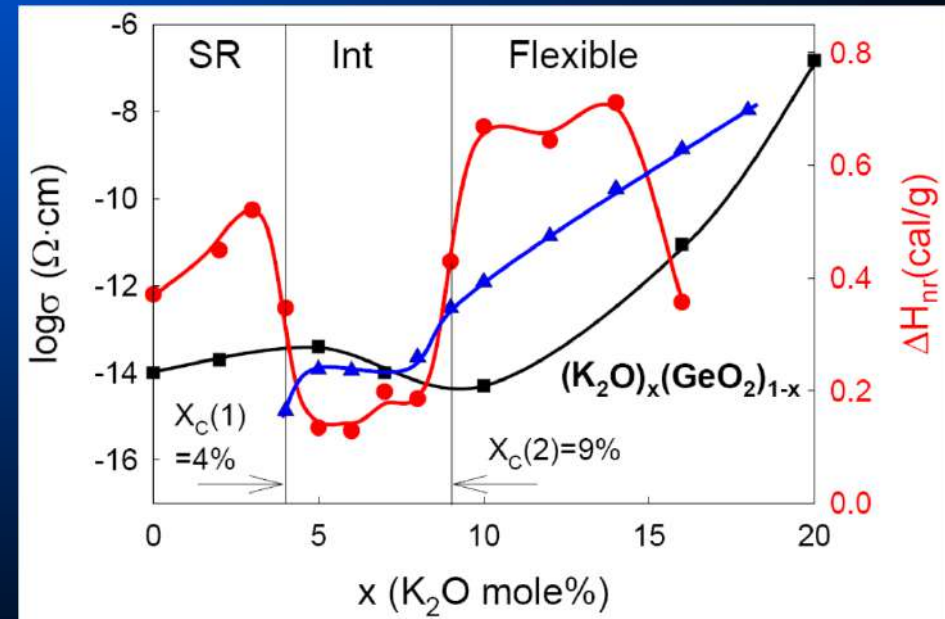
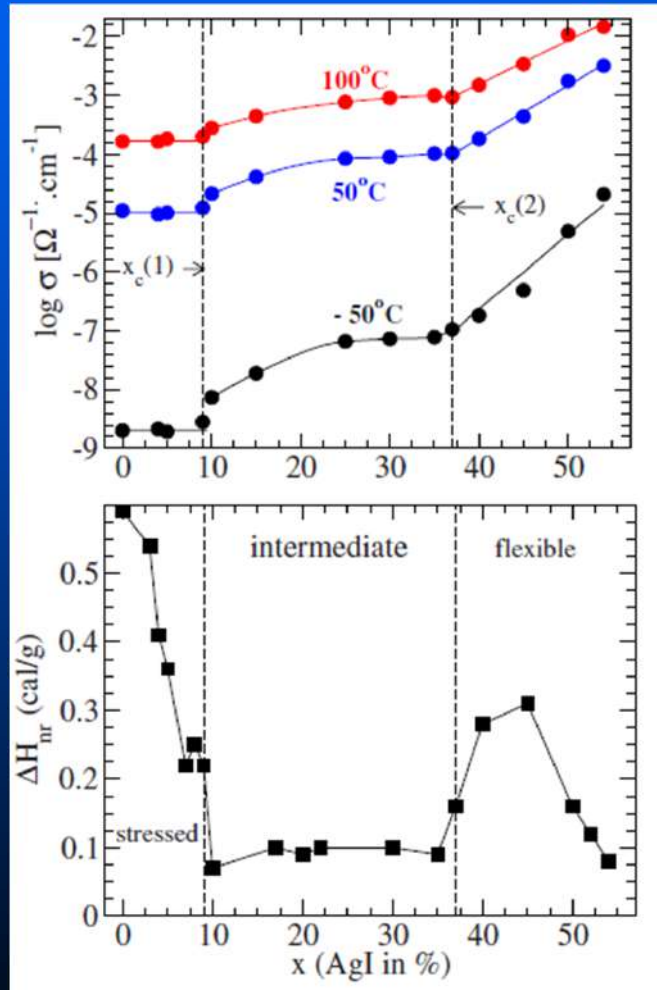
Faible vieillissement des verres



Chakravarthy, Georgiev, Boolchand, Micoulaut, JPCM (2005)

Du nouveau: La phase intermédiaire...et les oxydes

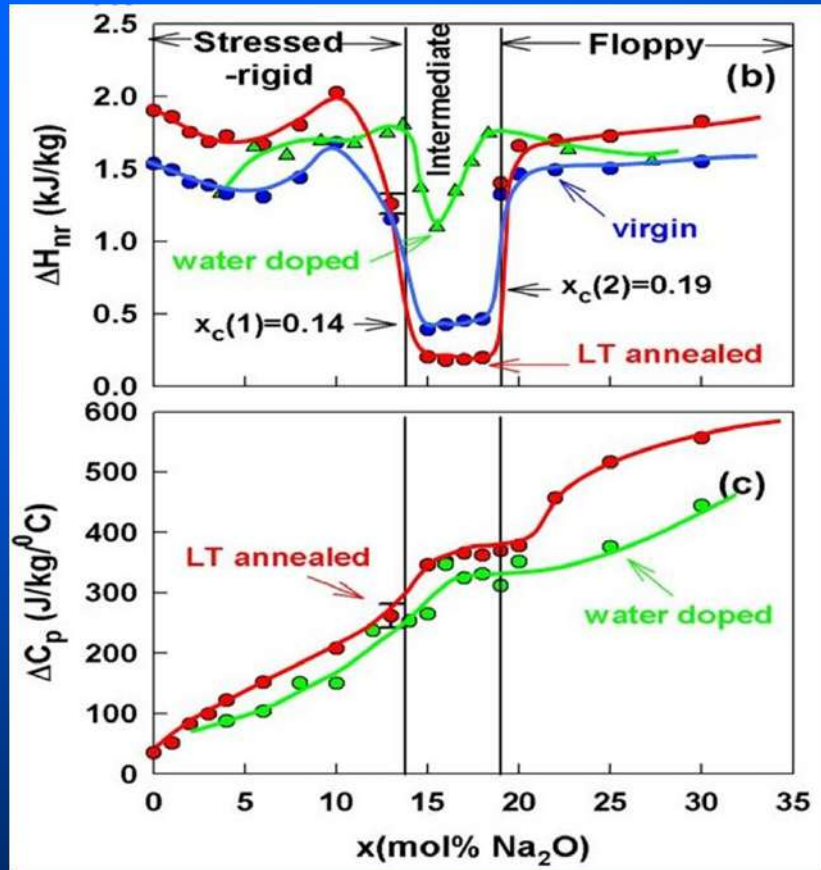
Propriétés: trois régimes de conduction ionique: flexible, intermédiaire, rigide



PRL 105, 235504 (2010)

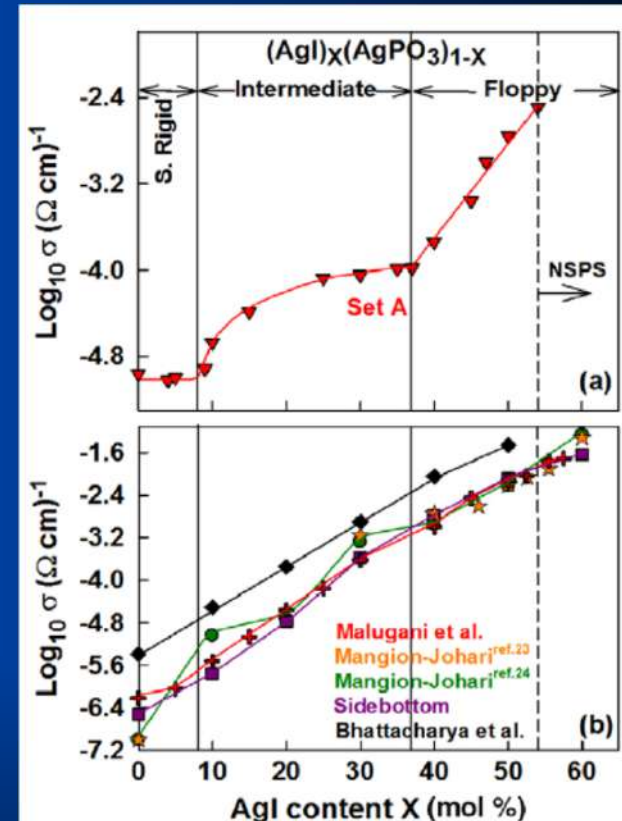
PRL 98, 195501 (2007)

Du nouveau: La phase intermédiaire...et les oxydes



$\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$

Boolchand



$\text{AgPO}_3\text{-AgI}$

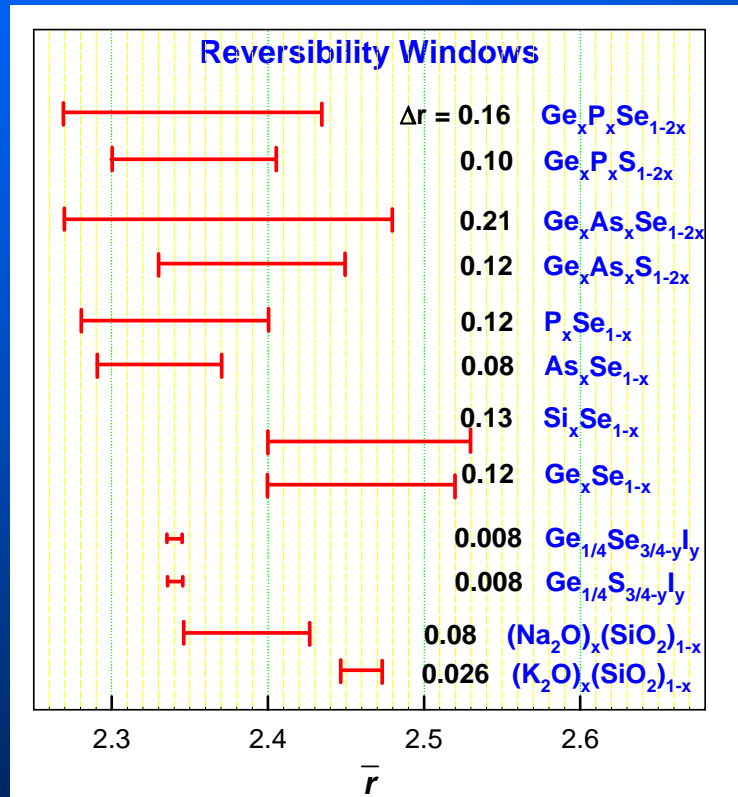
Novita et al., JPCM 2009

Facteurs-clé pour l'observation d'une phase intermédiaire:

- Faible intervalle en composition
- Pureté et homogénéisation (aspect traité avec légèreté)

Du nouveau: La phase intermédiaire...et les oxydes

En résumé...quelques questions:



• Définition de $\langle r_{c1} \rangle$ and $\langle r_{c2} \rangle$. Lien avec l'approche globale (Phillips-Thorpe) ?

• Nature des transitions ?

• Paramètres structuraux influençant la largeur $\Delta\langle r \rangle$?

• Générique ? Puisque observée dans une variété de verres ?

Théorie « globale » de Phillips-Thorpe initiale ne prévoit pas DEUX transitions

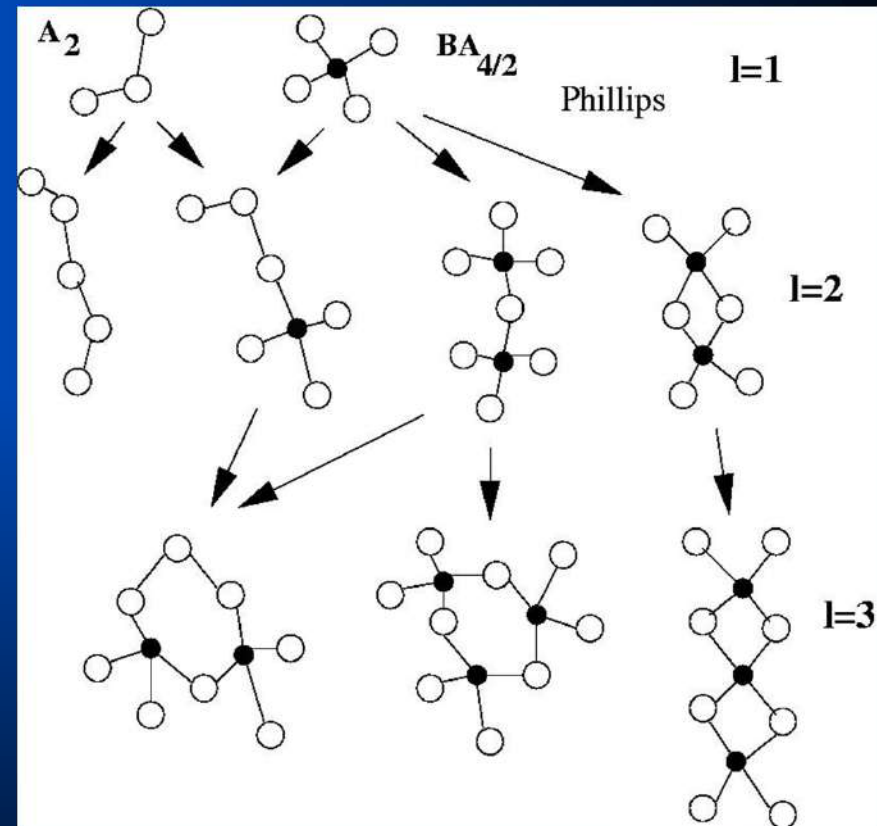
La phase intermédiaire...et les modèles

Méthode de clusters:

Idée: 1) partir de structures locales satisfaisant le résultat «global» et construire des clusters de taille grandissante 1.

2) Application du comptage de contraintes sur les clusters.

Modèle sur $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$



$1-2x/(1-x)$



$2x/(1-x)$

La phase intermédiaire...et les modèles

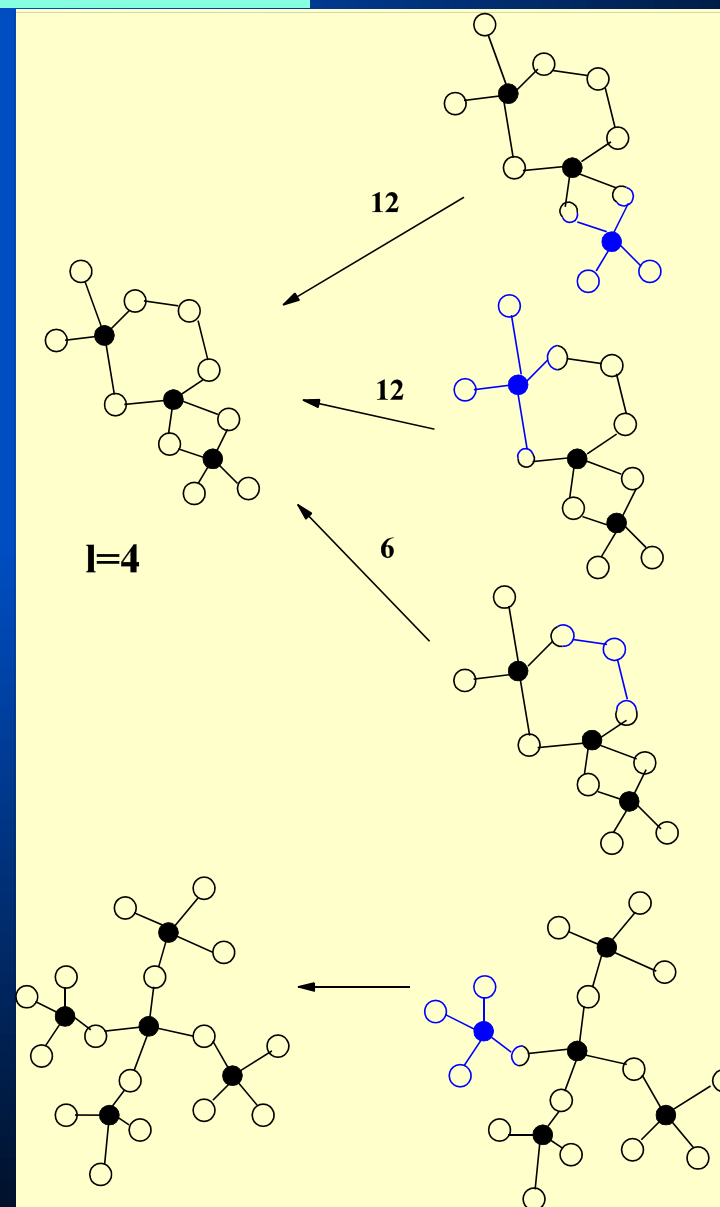
Rigidité en anneaux (autorisé)

Faible connectivité

Taux d'anneaux η

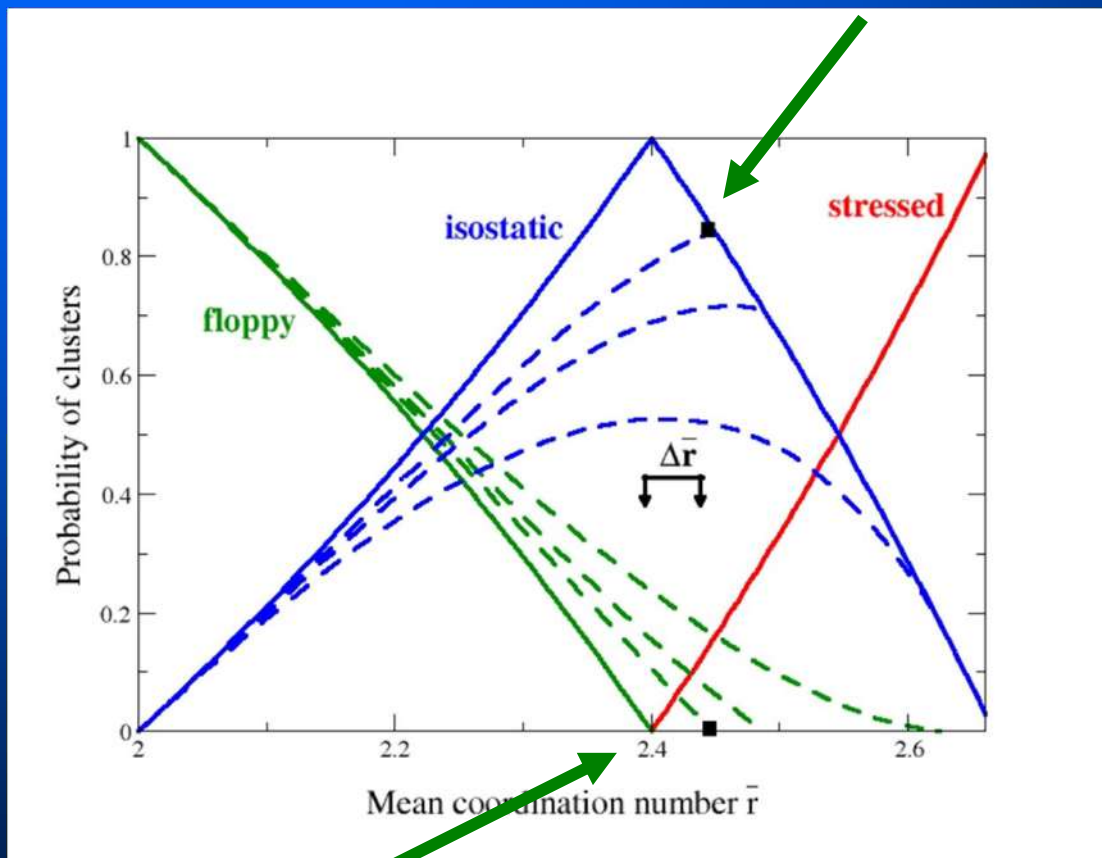
Rigidité dendritique (évité)

Forte connectivité



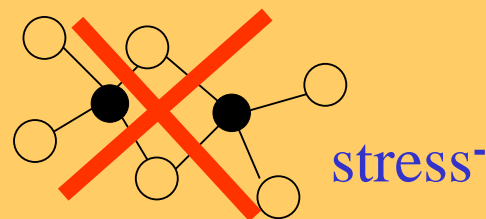
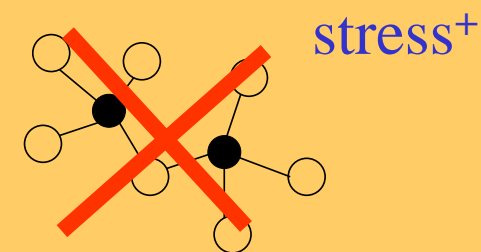
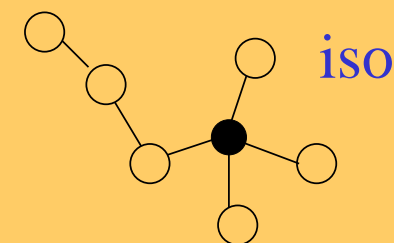
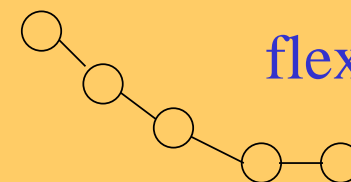
La phase intermédiaire...et les modèles

Surcontrainte (CS $\text{GeSe}_{4/2}$)



Rigidité ($f=0$)

Edge-sharing



Simulations moléculaires et rigidité

Retour au nombre de contraintes:

$$n_c = \frac{\sum_{r \geq 2} n_r [r / 2 + (2r - 3)]}{\sum_{r \geq 2} n_r} = \frac{\bar{r}}{2} + 2\bar{r} - 3$$

- Nécessite de connaître les coordinences (règle de l'octet)

Liaison covalente: GeSe_2 ,

$$r_{\text{Ge}}=4, r_{\text{Se}}=2, n_c^{\text{BB}}(\text{Ge})=5, n_c^{\text{BS}}(\text{Ge})=2 \quad n_c = 3.67$$

Liaison ionique: silicates, etc...?

Liaison covalente+métallique: tellurures, ...?

Remède: Dynamique Moléculaire+comptage de contraintes

Chalcogénures: MD Car-Parrinello

GeSe_n, SiSe₂, (Ge-Sb-Te)

- 120 atomes, fonctionnelle BLYP(PW)+GGA, $R_c=40$ Ry
- 60 ps @ 1373 K, 60ps @ 1050 K
- Trempe de 4 configurations liquides: ($\Delta t=10$ ps)
60ps@800K, 85 ps@300K
Histoire entière : 325 ps

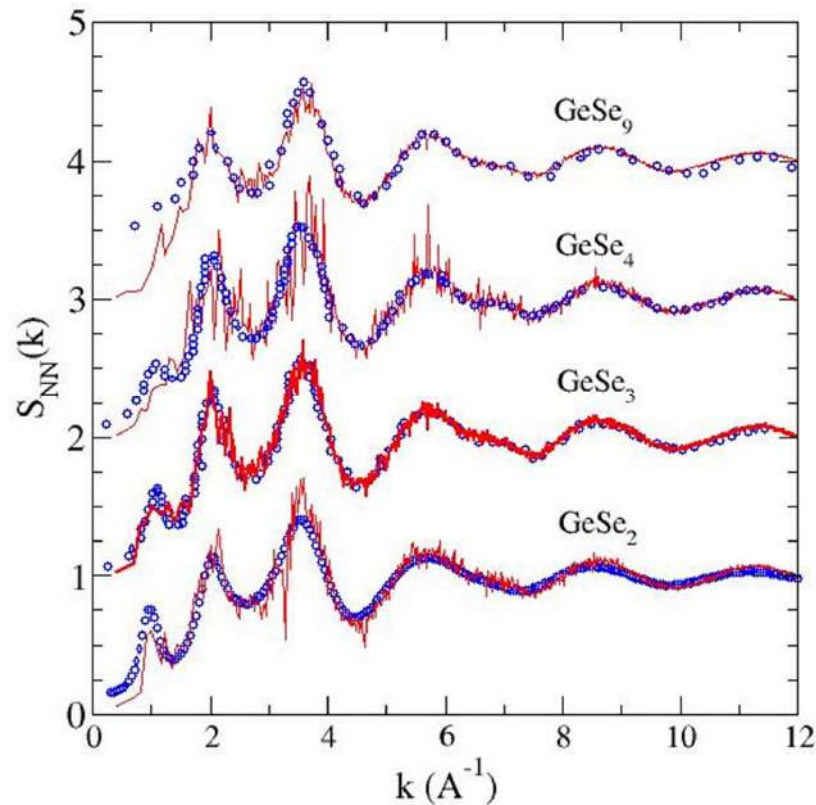
Oxides: MD classique

SiO₂, GeO₂, silicates

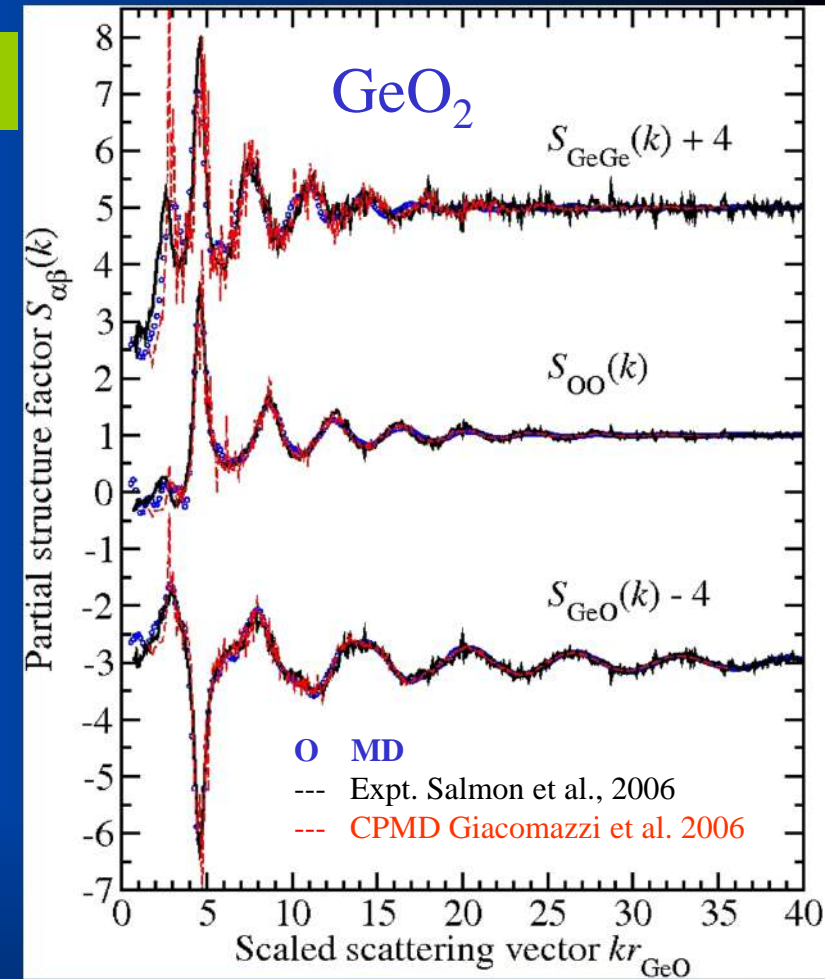
- 3000 atomes, Born-Mayer+Coulomb
- ~ns @ 3000 K, trempe 10^{13} K/s
Histoire entière : 2-4 ns

Simulations moléculaires et rigidité

Précision...



Exp. P.S. Salmon et al. Phys Chem Glasses (2004)
Rao et al. JNCS (1998)



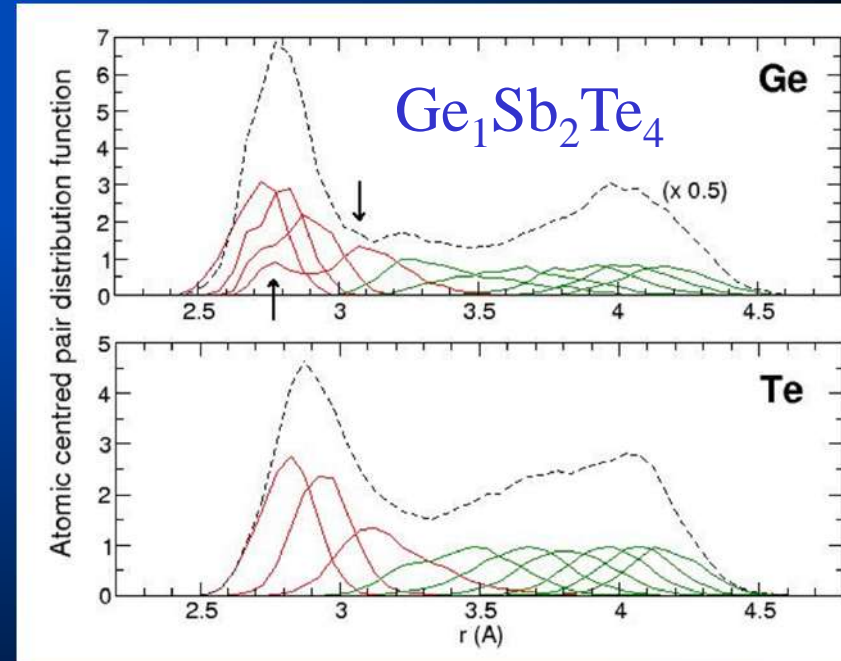
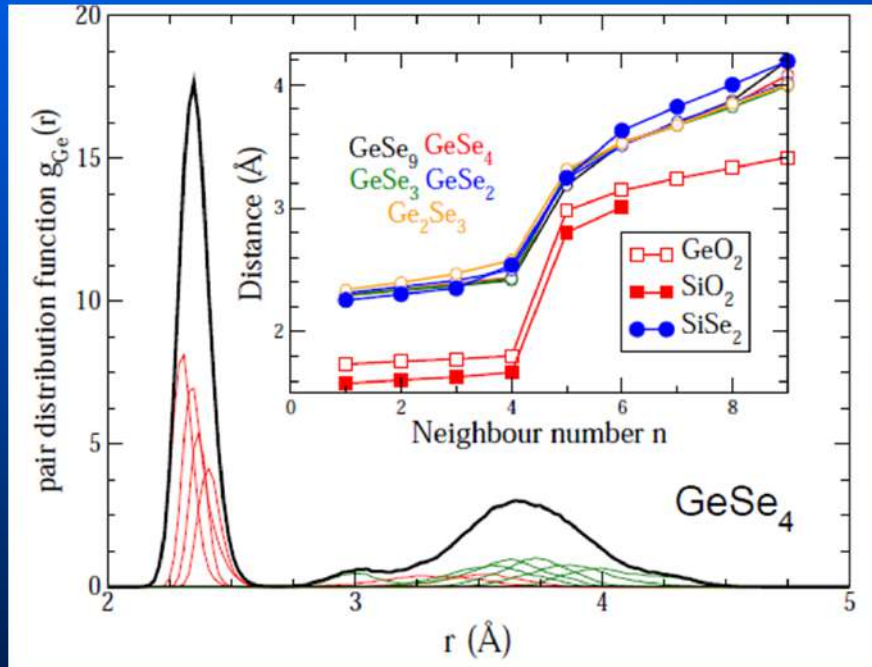
Exp.: Salmon et al. JPCM (2006)

Simulations moléculaires et rigidité

Comptage des contraintes (BS) d'étirement...

Déterminé à partir de la coordinence $r \rightarrow r/2$ BS

- intégration de la fonction $g_{ij}(r)$
- distributions de voisins



Evident dans AX_2

4 voisins (Se, O) autour de Ge, Si

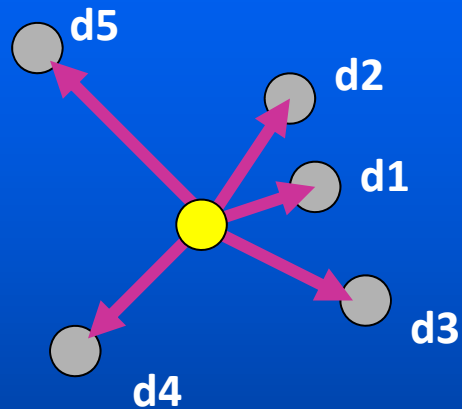
Environnement plus complexe dans les Te

- octahedral versus tetrahedral Ge

- $r_{Te} > 2$

Simulations moléculaires et rigidité

Comptage des contraintes (BB) de balancement



N premiers voisins autour d'un atome central 0

- définissent $N(N-1)/2$ distributions angulaires partielles **PBAD** (102), (103) ... (304) ... (N-1 0 N)
- Ne sont pas tous indépendants !
- Dans ce qui suit, $N=6$ et 15 PBAD



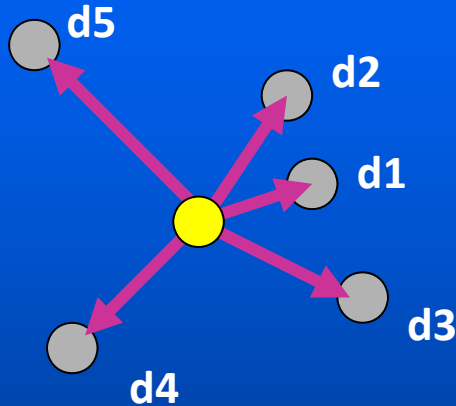
Estimation des BB à partir de ces **partial bond angle distribution (PBAD)**

- Détailler la BAD usuelle en contributions suivant le rang des voisins.
- Calculer le deuxième moment $\sigma_{\theta_{ij}}$ pour chaque PBAD.

Simulations moléculaires et rigidité

Comptage des contraintes (BB) de balancement

N premiers voisins autour d'un atome central 0

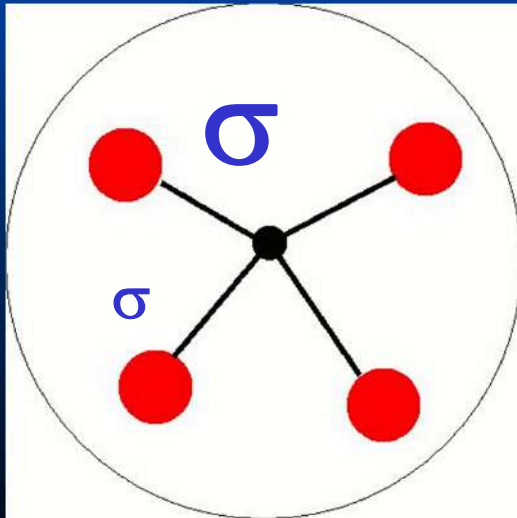


- définissent $N(N-1)/2$ distributions angulaires partielles **PBAD** (102), (103) ... (304) ... (N-1 0 N)
- Ne sont pas tous indépendants !
- Dans ce qui suit, $N=6$ et 15 PBAD

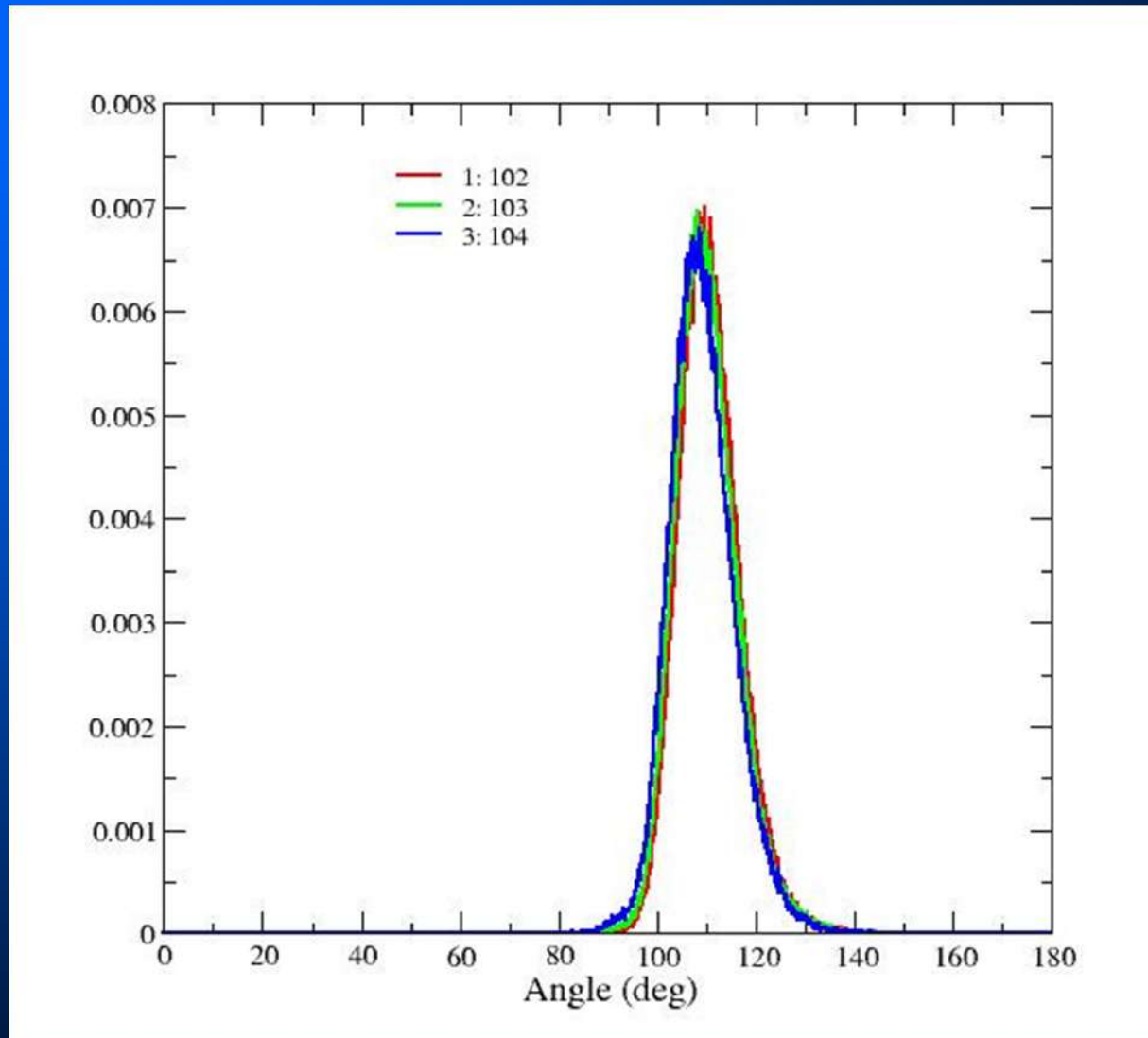


Estimation des BB à partir de ces **partial bond angle distribution (PBAD)**

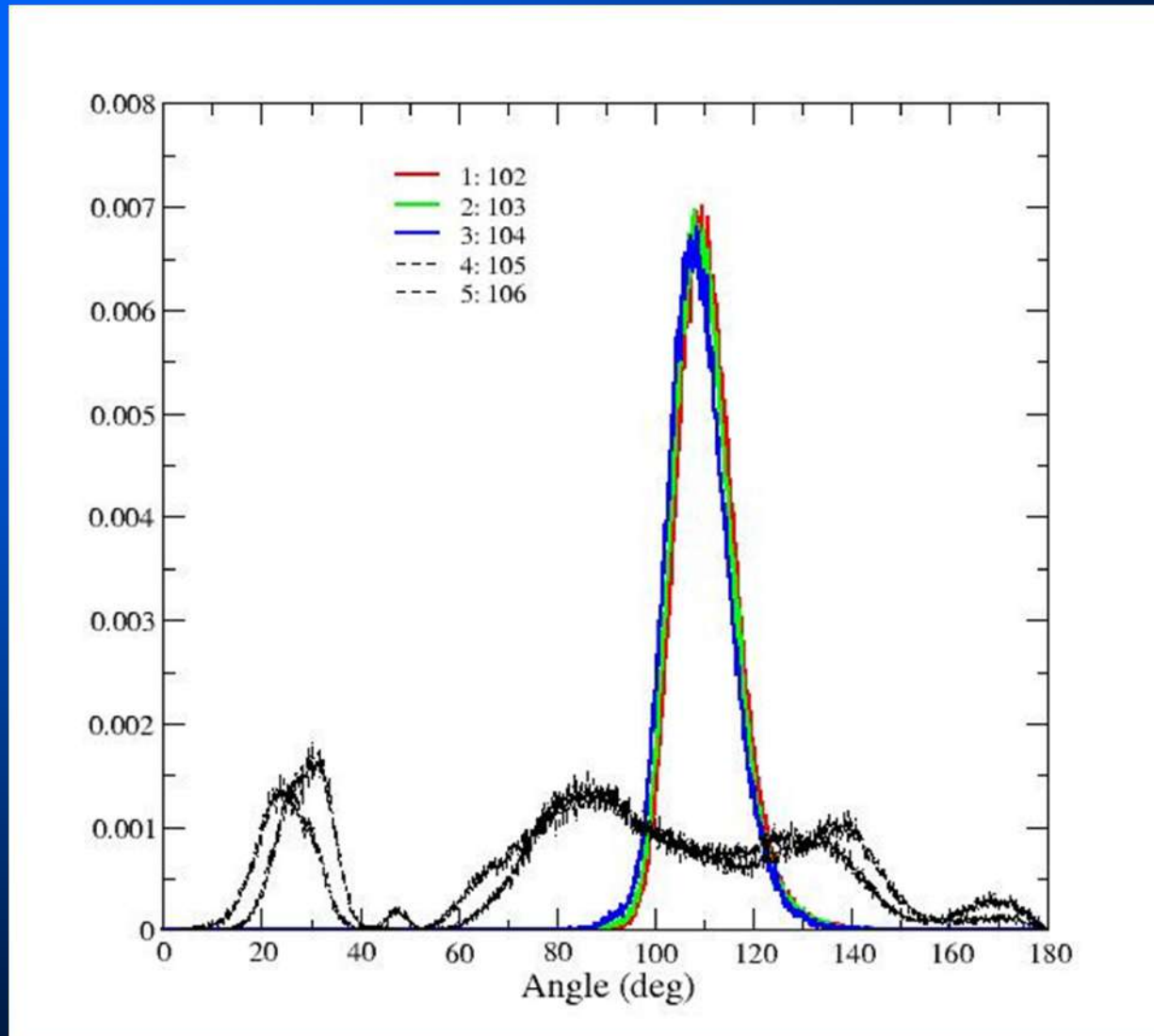
- Détailler la BAD usuelle en contributions suivant le rang des voisins.
- Calculer le deuxième moment $\sigma_{\theta_{ij}}$ pour chaque PBAD.
- **Grand $\sigma_{\theta_{ij}}$: contrainte brisée ineffective. Faible force permettant de maintenir l'angle fixé.**



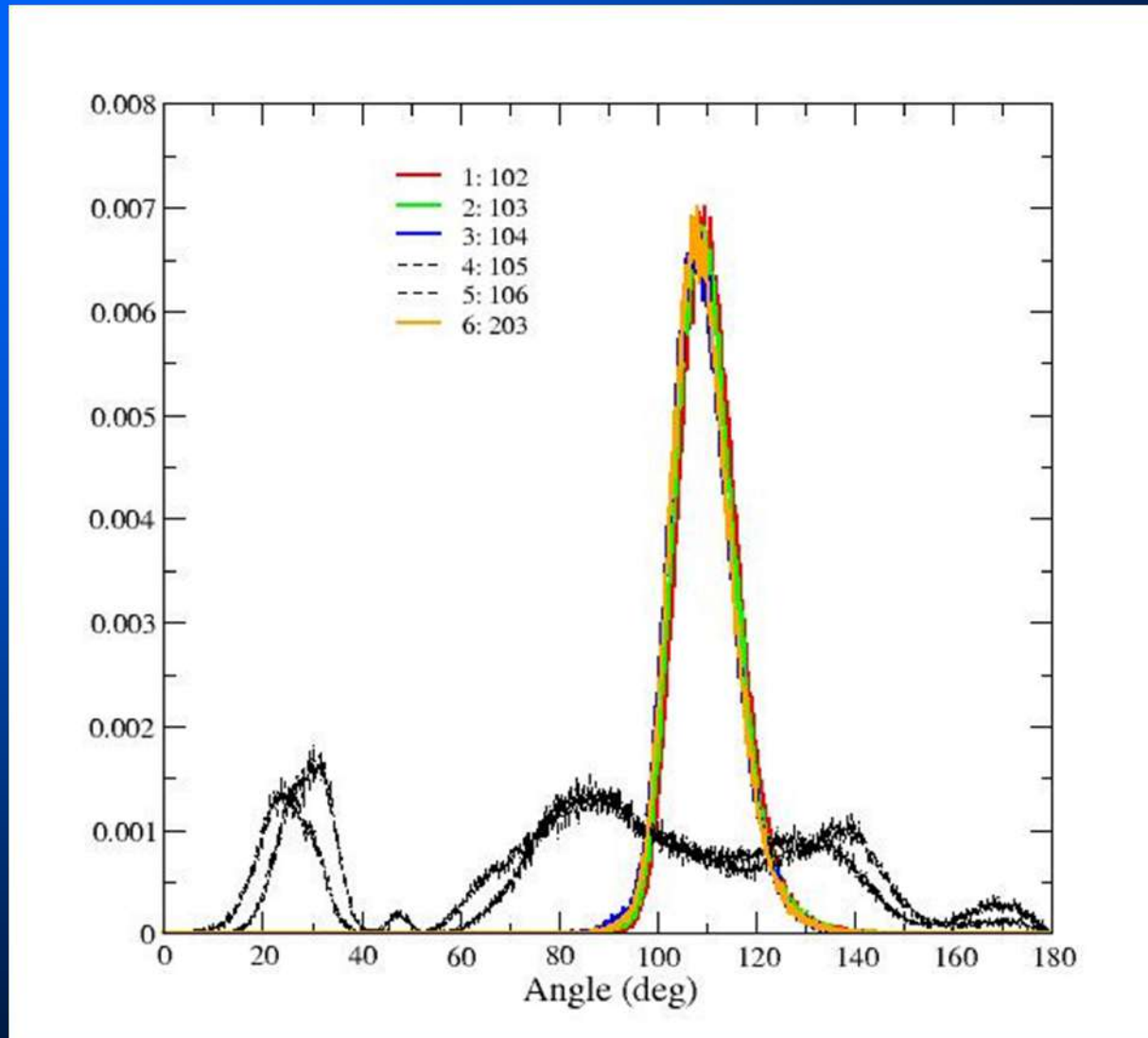
Ge-centred PBAD in GeO_2 for arbitrary $N=6$



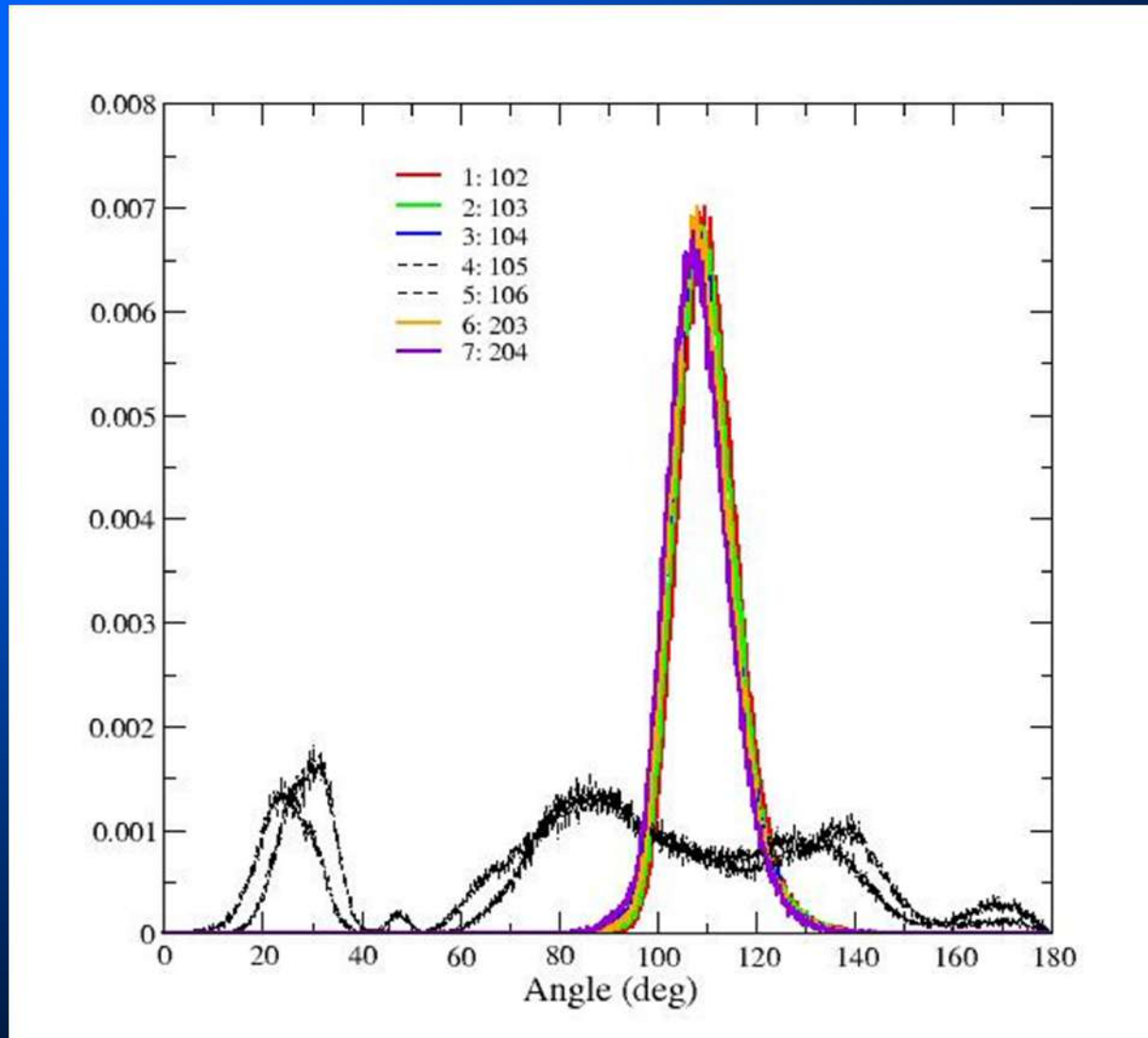
Ge-centred PBAD in GeO₂ for arbitrary N=6



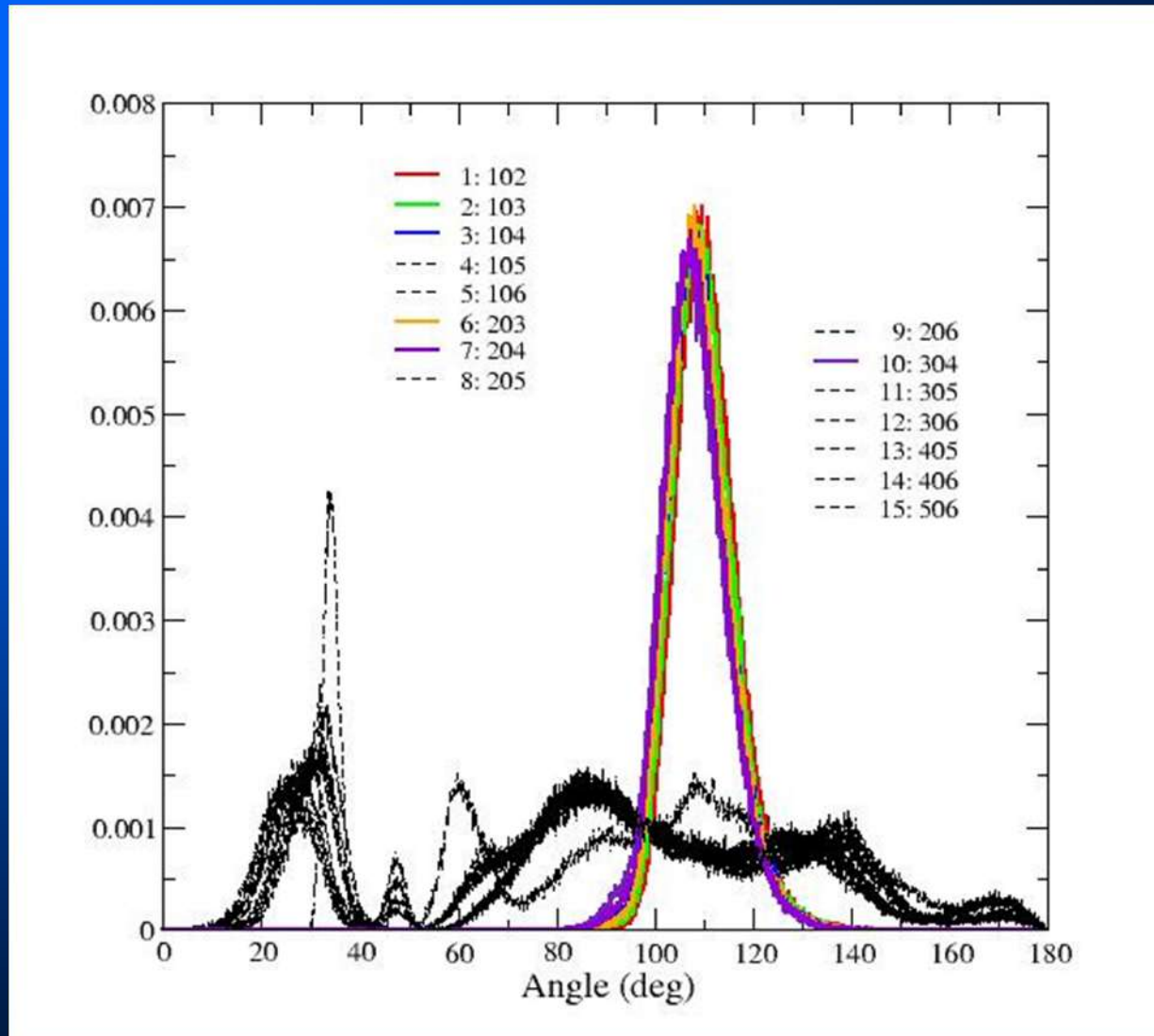
Ge-centred PBAD in GeO₂ for arbitrary N=6



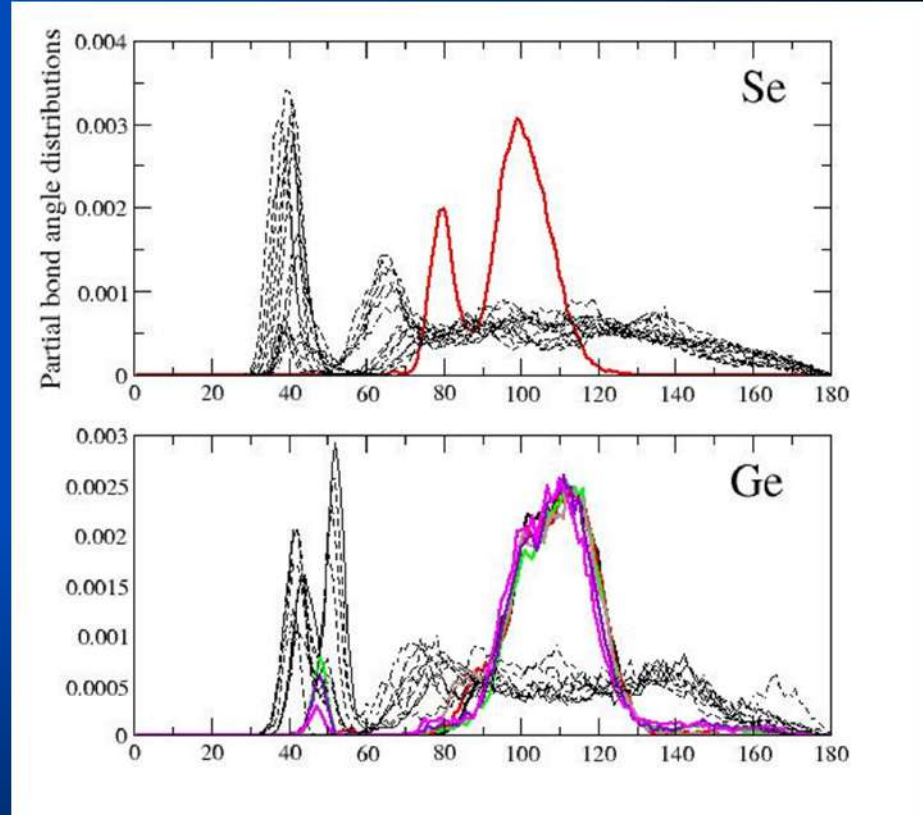
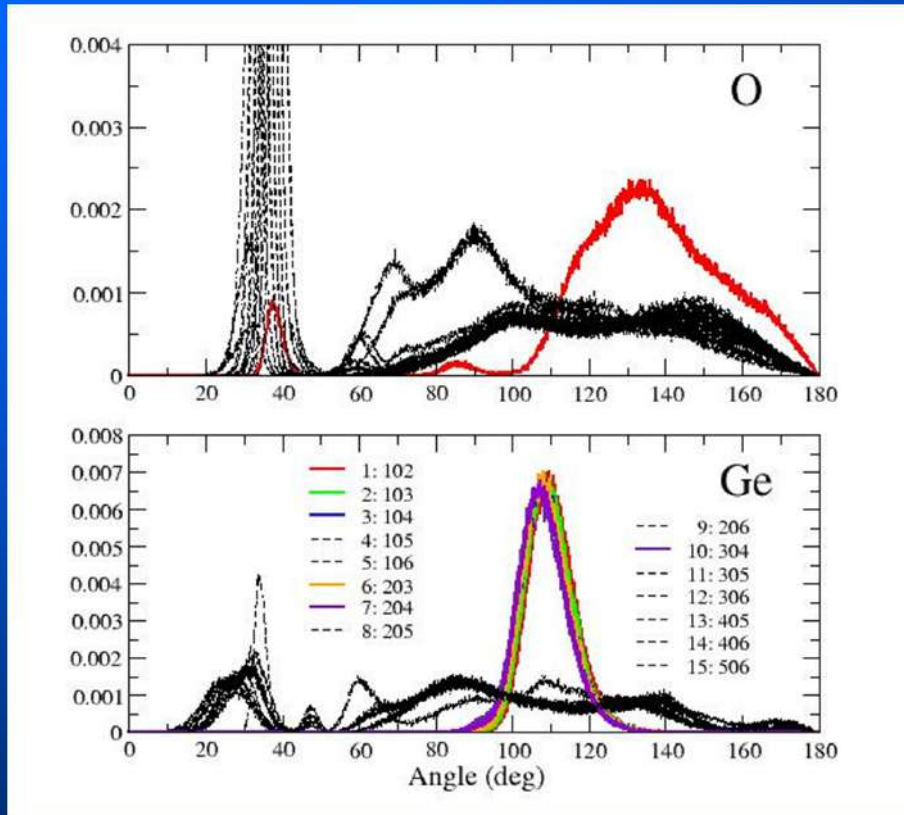
Ge-centred PBAD in GeO_2 for arbitrary $N=6$



Ge-centred PBAD in GeO₂ for arbitrary N=6



A. Verres tétraédriques: angles et contraintes de balancement



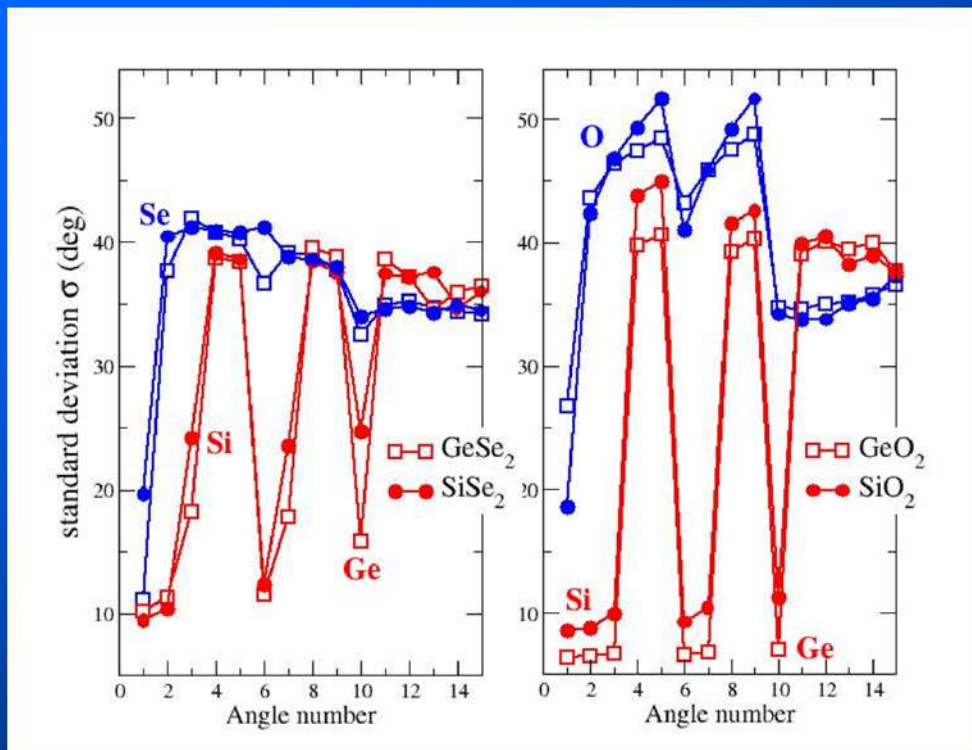
Large excursion angulaire autour du O-
L'angle intratetraédrique (109°) bien défini



Distributions bimodale (CS-ES) pour Se
L'angle intratetraédrique (109°) plus large

Deuxième moment (déviatiion standard) σ ?

Oxydes versus chalcogénures...



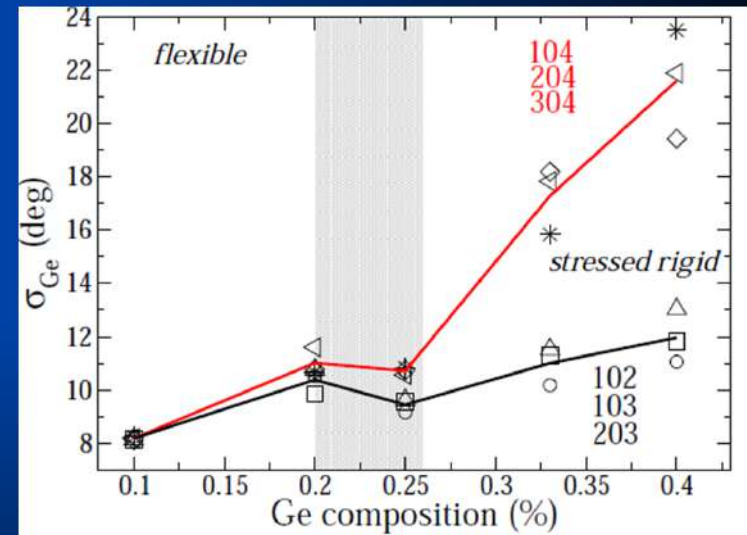
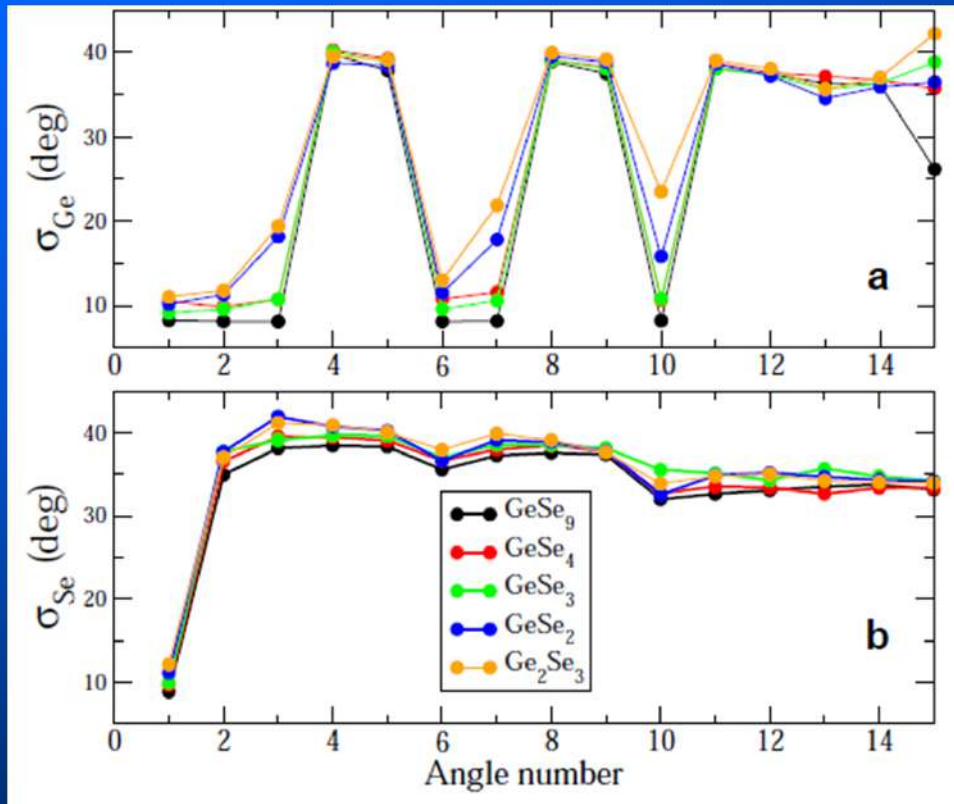
Maxwell:
 $n_c^{\text{BB(IV)}}=5$

$n_c^{\text{BS(VI)}}=1$

La plupart du temps:
Gap Clair en σ entre
contraintes angulaires
intactes et brisées

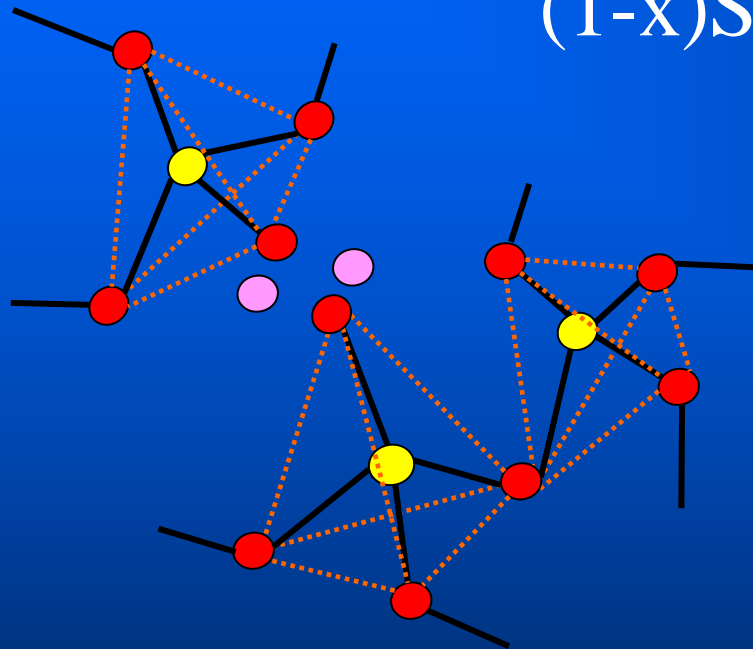
- 6 angles Ge, Si ont une faible déviation standard (seulement 5 indépendantes)
- **Comptage par MD correspond bien au comptage direct par Maxwell**
- Excursion angulaire équivalente dans les oxydes. Distorsion accrue dans les chalcogénures.
- 1 angle Se avec un faible σ in GeSe_2
- Important σ_O : indication de contraintes brisées pour l'oxygène ?
- Important σ_{Se} dans SiSe_2 : indication de Edge-sharing.

Et la transition de rigidité ?



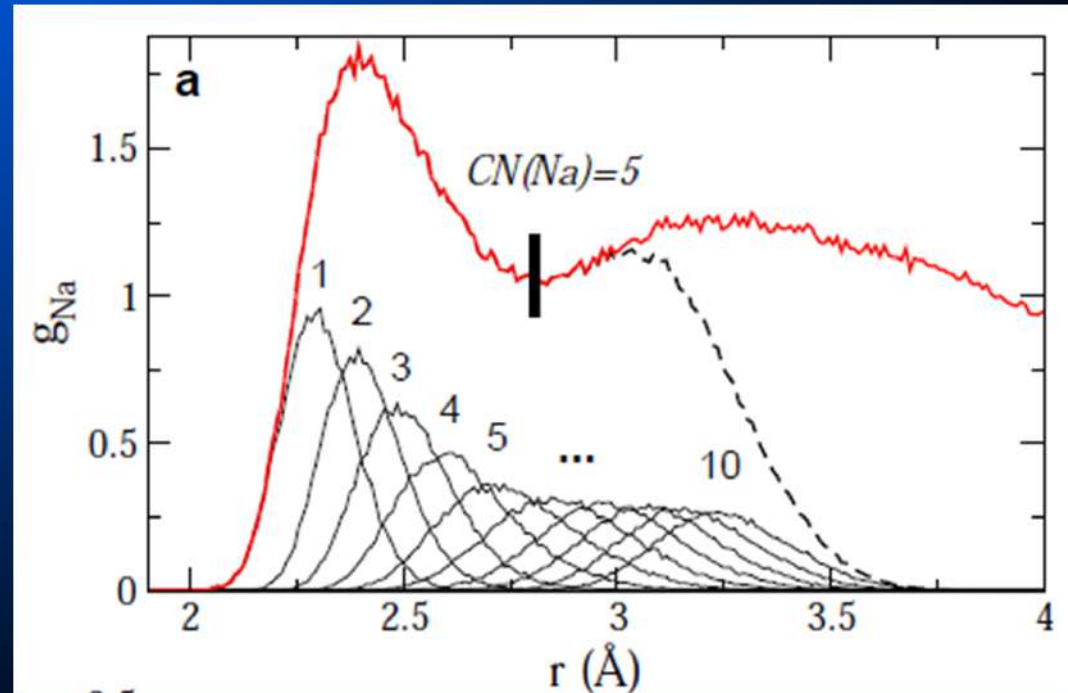
- Rigidité (augmentation du % de Ge) affecte principalement l'excursion angulaire du tétraèdre
- Peu de changements pour σ_{Se}
- $GeSe_9$ (flexible) et $GeSe_4$ et $GeSe_3$ (intermédiaire): similaire aux oxydes (tétraèdre rigide).

B. Silicates de sodium

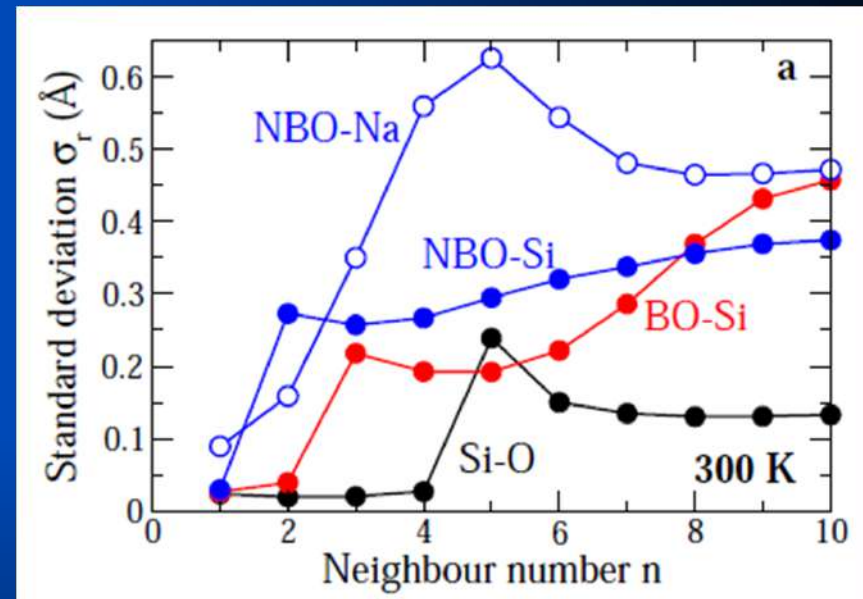
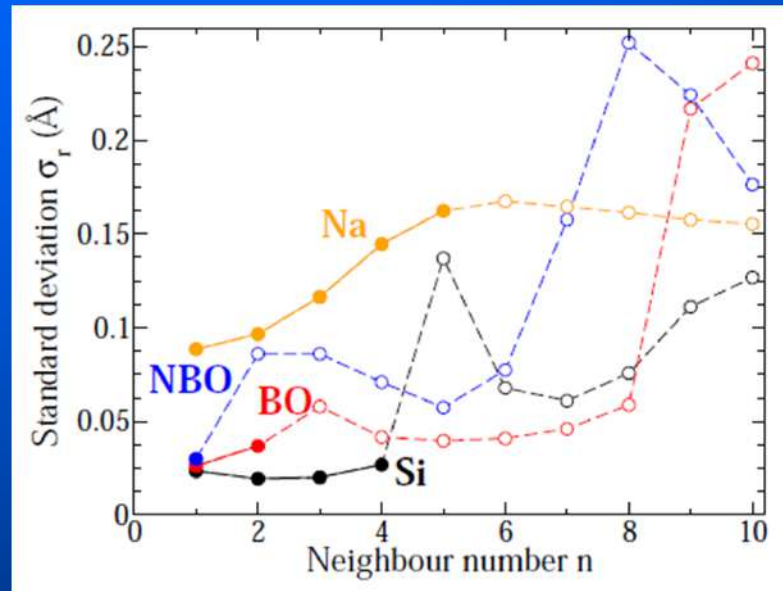


- Si
- O (BO et NBO)
- Na

Na a 5 voisins

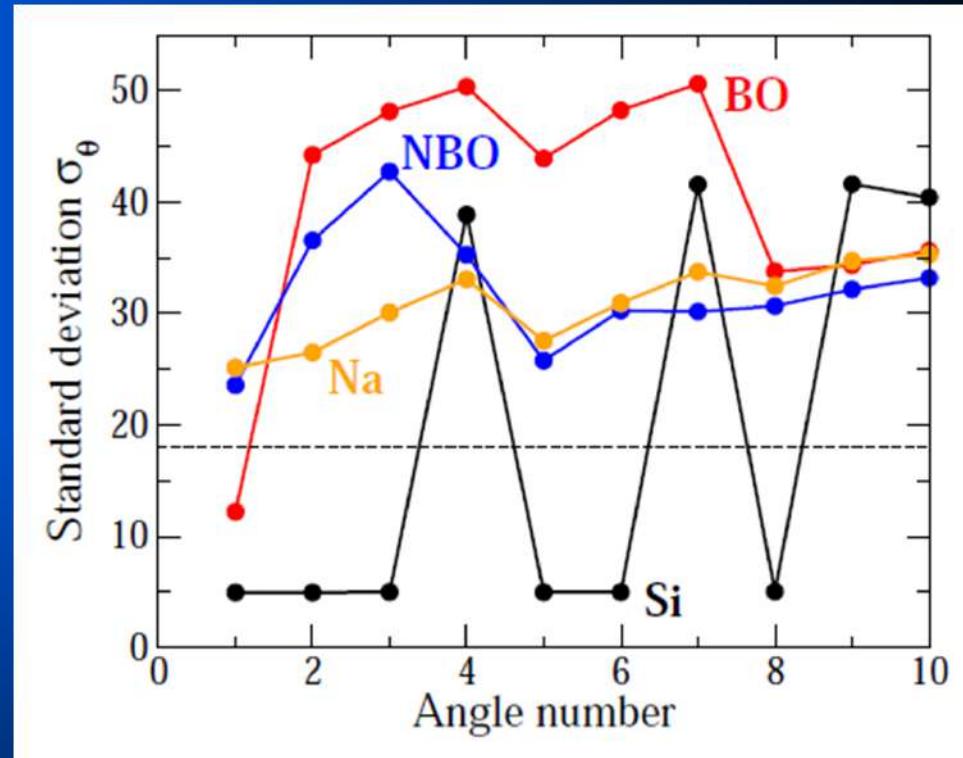
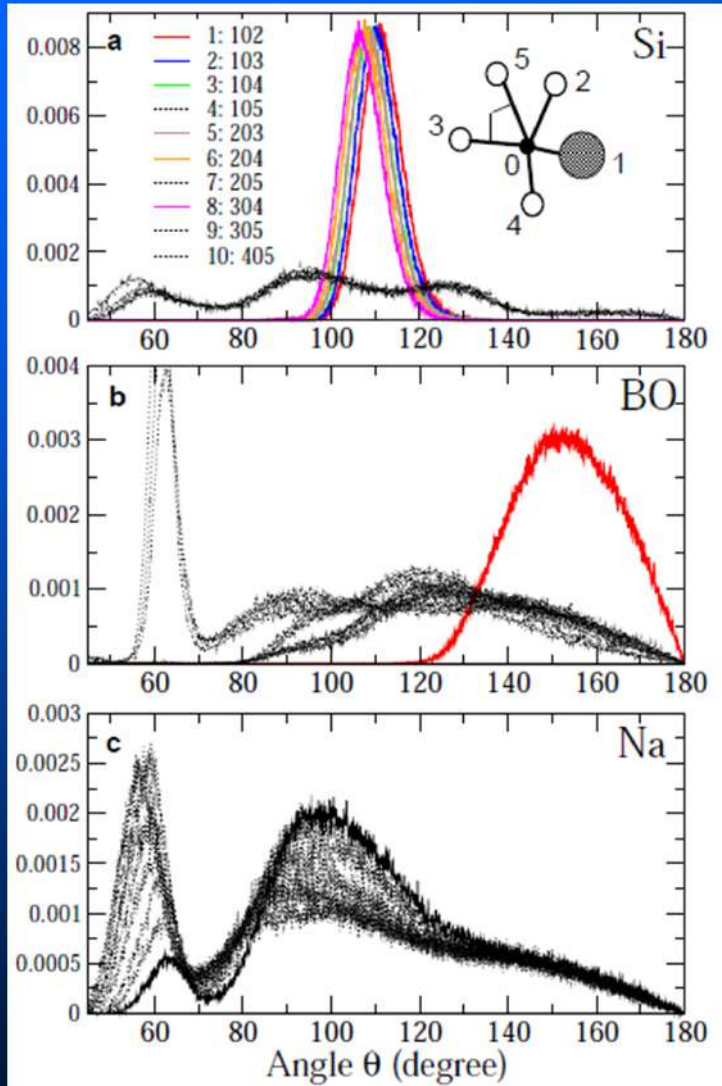


Comptage des contraintes (BS) d'étirement...



- Excursion radiale importante pour Na : contraintes brisées
- NBO: deux contraintes BS, dont une forte liée au Si.
- BO: une contrainte
- Si: deux contraintes

Comptage des contraintes (BB) de balancement



Contraintes angulaires intactes seult pour Si et BO

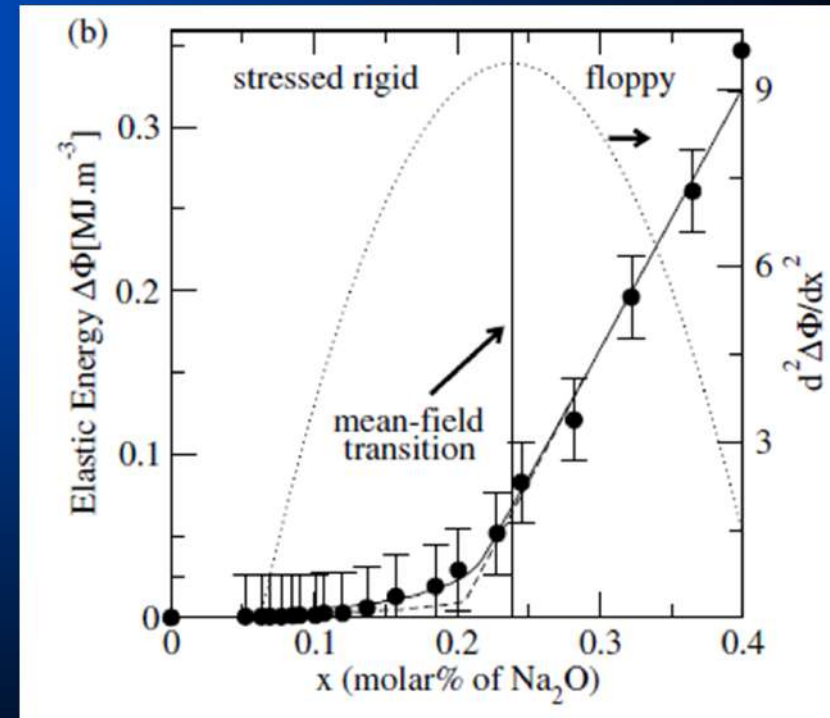
Table 1

Bond-stretching and bond-bending constraint counting in sodium silicate glasses, total number of constraints n_c , and the location of the optimally constrained network composition x_c . The composition $(1-x)\text{SiO}_2-x\text{Na}_2\text{O}$ has been rewritten under the form: $\text{Si}_{1-x}\text{BO}_{2-3x}\text{Na}_{2x}\text{NBO}_{2x}$.

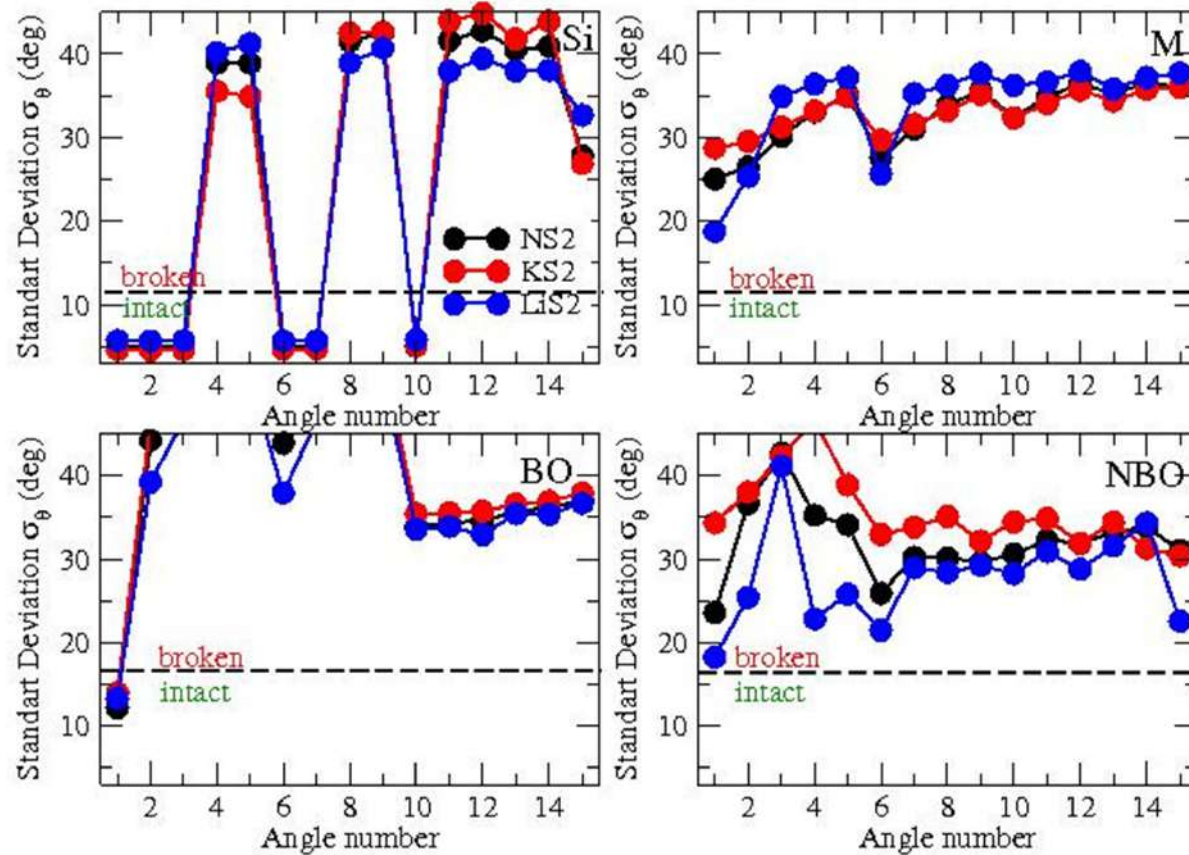
Si^{BS}	Si^{BB}	BO^{BS}	BO^{BB}	NBO^{BS}	NBO^{BB}	Na^{BS}	Na^{BB}	n_c	x_c
$2(1-x)$	$5(1-x)$	$2-3x$	$2-3x$	$2x$	-	x	-	$11-10x$	0.2

$$n_c = \frac{\sum_{r \geq 2} n_r [r/2 + (2r-3)]}{\sum_{r \geq 2} n_r} = \frac{11-10x}{3}$$

$x_c=0.20$ (NS_4) isostatique
 $x > x_c$ silicate flexible



Effet du cation alcalin: LS2-NS2-KS2



L'essentiel se joue autour du NBO et du cation

Ge-Sb-Te (trajectoires de Raty et Bichara)

$\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Sb_2Te_3 Sb_2Te GeTe GeTe_6 GeSb_6

$$r_{\text{Ge}}=r_{\text{Sb}}=4$$

$$2 < r_{\text{Te}} < 2.8$$

Concentrons-nous sur les angles

Maxwell:

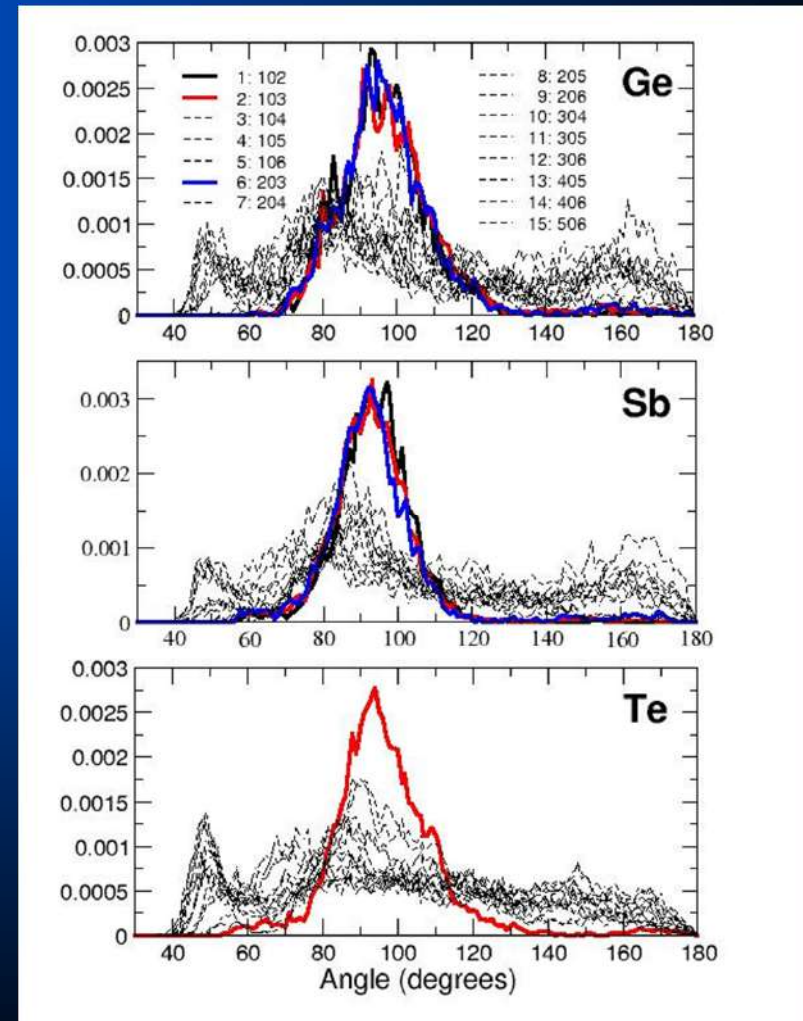
$$n_{\text{BB}}(\text{Ge})=5$$

$$n_{\text{BB}}(\text{Sb})=3$$

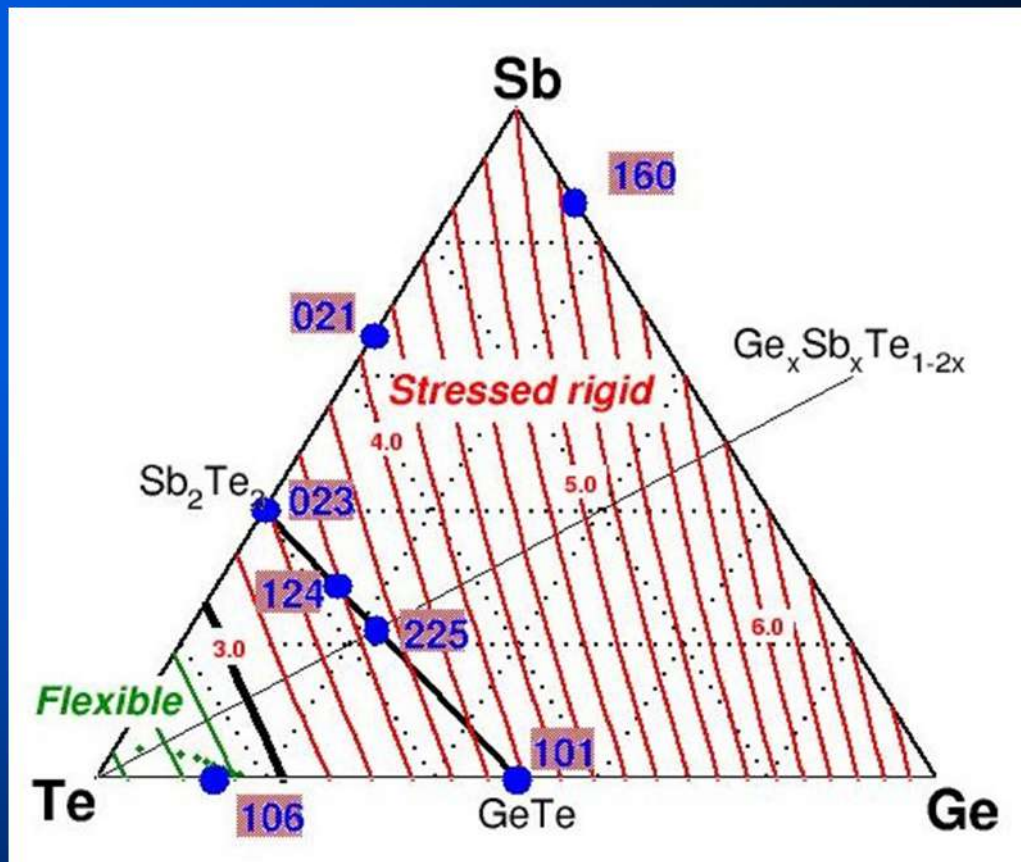
Ici

$$n_{\text{BB}}(\text{Ge})=3$$

$$n_{\text{BB}}(\text{Sb})=3$$



Carte de contraintes pour Ge-Sb-Te



- Les matériaux sur la ligne GeTe-Sb₂Te (applications DVD) sont rigides
- Une phase flexible existe dans la région riche en Te
- Une transition de rigidité est attendue proche de la ligne SbTe₄-GeTe₄.

Conclusion/Perspectives

× **La phase intermédiaire existe pour de nombreux systèmes vitreux.** (Si,Ge)O₂-(Na,K)₂O, chalcogénures, borates,... **Classement des verres: flexible, intermédiaire, rigide surcontraint**

× **Signatures expérimentales très diversifiées**

Propriétés physico-chimiques dépendent très largement de la nature mécanique (flexible, intermédiaire, rigide) du réseau vitreux.

× **Construction de clusters de taille grandissante permet une description allant au-delà du résultat Phillips-Thorpe**

- Rôle-clé joué par l'ordre à moyenne distance (auto-organisation).
- Structure dans la PI est principalement isostatique.

× **Simulations moléculaires reproduisent des effets de rigidité (PBAD, etc.). Prêt pour des changements fins de composition (phase intermédiaire) et/ou des effets de pression.**

Merci à ...

- P. Boolchand (Dept. of ECECS, Univ. Cincinnati)
- M. Bauchy (LPTMC)
- J.-Y. Raty (Liège), C. Bichara (Marseille)
- C. Massobrio (Strasbourg)
- **Vous@GDR**

Revue sur la phase intermédiaire:

MM, J.C. Phillips, JNCS 353, 732 (2007)

MD et rigidité:

MM, C. Otjacques, J.-Y. Raty, C. Bichara, PRB 81, 174206 (2010)

M. Bauchy, MM, JNCS (2011) sous presse

M. Bauchy, MM, M. Celino, C. Massobrio, cond-mat. 1007.1063

