Etude des verres du système Ag-Ge-Te

A. Ferhat, R. Ollitrault-Fichet, V. Mastelaro, S. Bénazeth, J. Rivet

► To cite this version:

A. Ferhat, R. Ollitrault-Fichet, V. Mastelaro, S. Bénazeth, J. Rivet. Etude des verres du système Ag-Ge-Te. Journal de Physique IV Proceedings, 1992, 02 (C2), pp.C2-201-C2-206. 10.1051/jp4:1992229 . jpa-00251300

HAL Id: jpa-00251300

<https://hal.science/jpa-00251300>

Submitted on 1 Jan 1992

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Etude des verres du système Ag-Ge-Te

A. FERHAT*, R. OLLITRAULT-FICHET*, V. MASTELARO***, S. BÉNAZETH*** et J. RIVET*

*Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, (CNRS U.R.A. 200), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France

**LURE, Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France

A middle-sized vitreous domain resulting from binary glasses of the Ge-Te system has been found. DTA measurements of the glass-transition (T_g) and crystallization (T_c) temperatures have been performed which show that, for a constant value of the Ge/Te ratio, the values of these parameters do not depend on the silver content. Electrical properties of the vitreous $Ag_xGeTe_{4.7}$ system (with $0.00 \leq x \leq 1.40$) have been investigated by means of the complex impedance method. At 25°C, electrical conductivity and activation energies vary within 10^{-5} and $10^{-4} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ and within 0.47 and 0.42 eV, respectively. Optical gap and e.m.f. measurements as well as the determination of the electronic transference number by means of electrochemical semipermeability flux measurements reveal a semiconductor behaviour in spite of the rather high silver content. In order to investigate the local structure around the silver and germanium atoms, an EXAFS structural approach has been undertaken. The obtained results show that in ternary glasses the arrangement of the tellurium atoms around a germanium atom is appreciably the same as that found in binary glasses. It can be noticed that Fourier transform moduli are higher for glassy phases than for crystalline ones; such a feature has previously been observed in the As-Te system. Besides, Ag^+ ions appear to be tetracoordinated.

Le diagramme de phases du système Ag-Ge-Te [1] a été étudié par analyse thermique différentielle, diffraction de rayons X et analyse métallographique. Le tracé des vallées eutectiques du diagramme de phases, représenté sur la figure 1, montre :

- l'existence d'un composé ternaire à décomposition péritectique de type binaire,
- l'apparition d'une importante zone de démixtion ternaire à deux liquides s'appuyant sur la démixtion du binaire Ag- Ag_2Te et presque complètement localisée dans le quadrilatère Ag- Ag_2Te - Ag_8GeTe_6 ,
- la présence de sept invariants ternaires : quatre eutexies et trois péritexies transitoires,
- et enfin le développement d'une zone de verre de moyenne étendue, issue de celle du binaire Ge-Te (comprise entre 13 et 22 at. p. cent de Ge). Elle chemine le long d'une vallée eutectique. La teneur maximale en argent à l'intérieur du domaine vitreux est de 23 p. cent. C'est l'étude de ces verres qui fait l'objet de ce travail.

Pour une teneur constante en tellure, les températures de transition vitreuse T_g diminuent légèrement quand la teneur en argent augmente. Par ailleurs, ces mêmes températures ne varient pas en fonction de la teneur en argent lorsque le rapport Ge/Te demeure constant. Ces comportements montrent que les verres ternaires conservent la structure des verres binaires à base de germanium et de tellure. Le réseau covalent des verres binaires se retrouvent sans grande modification dans les verres ternaires. Cette constatation est confirmée dans l'approche structurale par spectroscopie EXAFS.

Une étude des propriétés électriques des verres Ag-Ge-Te par la méthode des impédances complexes, pour les verres de composition $Ag_xGeTe_{4,7}$ (avec $x = 0,00 ; 0,10 ; 0,25 ; 0,50 ; 1,00 ; 1,40$) a été entreprise. Les mesures ont été effectuées entre 25 et 80°C. Les courbes de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue sont des droites qui traduisent un comportement semi-conducteur. A 25°C quand le pourcentage d'argent croît de 0 à 20 p. cent, la conductivité électrique augmente environ de 10^{-5} à $10^{-4} \Omega^{-1}.cm^{-1}$. Parallèlement, les énergies d'activation décroissent légèrement de 0,47 à 0,42 eV (Fig. 4).

Fig. 4 - Conductivité des verres de composition $Ag_xGeTe_{4,7}$ en fonction de $1/T$

Pour les différentes teneurs en argent correspondant aux échantillons étudiés, le diagramme des impédances complexes ne laisse apparaître aucun phénomène d'électrode à basse fréquence, ce qui tendrait à prouver que le transport de charge n'est pas assuré par les ions Ag^+ . Des mesures de gap optique ont été entreprises. Les valeurs obtenues sont environ égales au double de celles correspondant à l'énergie d'activation, ce qui tend encore à confirmer le caractère semi-conducteur de ces verres. Le nombre de transport ionique de ces verres a été déterminé par la méthode des f.é.m.. A 25°C, quelque soit le pourcentage d'argent des échantillons étudiés, les verres se caractérisent par des f.é.m. très faibles de l'ordre de 10^{-3} V, ce qui correspond à un nombre de transport ionique négligeable.

Afin de confirmer les résultats précédents, nous avons fait une estimation du nombre de transport électronique par la méthode dite de la "semi-perméabilité électronique". Cette méthode consiste à interposer l'échantillon vitreux entre deux solutions à base de mercure, l'une saturée en argent, l'autre en contenant seulement des traces. On suit l'évolution du potentiel de la cellule en fonction du temps. Pour les verres examinés, on observe une décroissance rapide du potentiel qui s'annule au bout de quelques heures. Ce résultat est caractéristique d'une conduction électronique appréciable, justifiant ainsi les résultats précédents. Le recuit des verres, à une température légèrement supérieure à T_g , entraîne une nette croissance de la conduc-

tivité et une diminution de l'énergie d'activation (Fig. 5). Ce comportement est dû à la formation d'une phase ternaire et à l'apparition de tellure au cours du recuit.

Après avoir étudié les propriétés chimiques et physiques de ces verres, nous avons entrepris une approche structurale par spectroscopie EXAFS dans le but de mettre en évidence des relations structure-propriétés. Nous avons donc étudié l'environnement du germanium pour tenter d'établir si les motifs structuraux des verres binaires sont bien identiques à ceux des verres ternaires. Par ailleurs, nous avons également étudié l'environnement du cation Ag^+ afin de préciser son mode de liaison avec les atomes de tellure, la conductivité étant, ici, de nature exclusivement électronique. Cette étude de l'environnement du cation Ag^+ est pour nous particulièrement intéressante étant donné que, dans notre laboratoire, nous disposons des résultats de systèmes où la conductivité est au contraire essentiellement ionique (Ag-As-S et Ag-As-Se) [2].

Fig. 5 - Conductivité du verre de composition $\text{AgGeTe}_{4.7}$ recuit à 140° C en fonction de $1/T$

Nous pensons qu'une étude comparative des modes de liaisons de l'argent dans des matrices vitreuses sulfurées, sélénisées ou tellurées pourrait être riche d'information, le tellure étant connu pour présenter un caractère métallique plus prononcé. Il ne nous a pas été possible, pour des raisons liées à la technique elle-même, d'enregistrer des spectres au seuil K du tellure.

En ce qui concerne l'environnement du germanium, la comparaison des spectres EXAFS normalisés montre une très bonne similitude entre la phase cristalline et les compositions vitreuses binaire ou ternaire. Ce comportement laisse prévoir que les environnements sont voisins et justifie l'utilisation des valeurs des phases et amplitudes, pour la paire Ge-Te, extraites de cette référence cristalline. Cependant la comparaison des modules des transformées de Fourier des spectres normalisés (Figure 6) montre que l'amplitude du pic caractéristique des premiers voisins du germanium est plus intense dans la phase cristalline que dans les deux verres. Nous verrons que cet état s'interprète par un état de désordre plus grand dans les verres. Les détails du traitement des données expérimentales seront reportés dans une publication ultérieure, nous nous limitons ici à une analyse des paramètres structuraux.

Après affinement de ces paramètres (Tableau 1) on obtient une remarquable

superposition des spectres expérimentaux et calculés.

En ce qui concerne le verre binaire aucune étude de l'environnement du germanium par spectroscopie d'absorption n'est à ce jour décrite dans la littérature, nos résultats doivent donc être comparés à ceux obtenus par d'autres techniques [3, 4]. Les auteurs proposent des modèles 3-3 ou 4-2 pour les coordinations de Ge et de Te. Notre étude permet d'exclure l'hypothèse d'une coordination 3-3. Nous ne mettons pas en évidence de liaisons homopolaires Ge-Ge pour cette composition vitreuse, c'est-à-dire que l'ordre chimique est bien respecté dans les verres de germanium alors que nous avons montré, en associant à l'EXAFS des expériences de diffusion anormale de rayons X, que cela n'était pas le cas des verres binaires As-Te [5, 6]. Il faut noter ici que le domaine de formation vitreuse des verres binaires Ge-Te est limité aux compositions riches en tellure et permet, à priori, de ne pas d'émettre l'hypothèse de l'existence de liaisons Ge-Ge. Afin de mieux appréhender, sur de plus longues distances, la structure de ces verres binaires Ge-Te, nous allons entreprendre dans ce cas aussi, une étude par diffusion anormale de rayons X au LURE.

Sur le tableau 1, nous remarquons que les coordinations des atomes de germanium sont identiques pour les deux verres binaire et ternaire. Cette ressemblance structurale est en bon accord avec la similitude des résultats obtenus lors des études thermiques et électriques.

Compositions des verres	N	R (Å)	$\Delta\sigma$ (Å)	ΔE (eV)
GeTe ₄	3,90	2,60	0,04	-7,847
Ag ₇ Ge ₁₈ Te ₇₅	4,00	2,59	0,04	-4,767

Tableau 1 Ajustement à une couche au seuil K du germanium

- N : nombre de voisins de tellure autour du germanium
 R : distance moyenne entre le germanium et le tellure
 $\Delta\sigma$: écart entre le facteur Debye-Waller de la référence cristalline et celui du verre
 ΔE : variation d'énergie de seuil

Nous abordons maintenant l'étude de l'environnement de l'argent. Les modules des transformées de Fourier sont représentés sur la figure 7.

En ce qui concerne les spectres EXAFS au seuil K (25520 eV) de l'argent nous disposons de la même composition vitreuse ternaire et de la phase cristallisée Ag₅Te₃. Dans cette dernière, l'argent présente un environnement tétraédrique quasi-régulier [$R(\text{Ag-Te}) = 2,98 \text{ Å}$]. Ce composé a donc pu servir de référence lors de l'analyse des données. Les affinements des paramètres structuraux nous montrent, sans ambiguïté, que ce verre ternaire présente une coordination tétraédrique autour de l'argent avec une distance voisine de celle du cristal [$R(\text{Ag-Te}) = 2,94 \text{ Å}$]. La plus faible valeur de l'amplitude du module de la transformée de Fourier du cristal (Fig. 7), comparée à celle du verre s'explique par le fait que dans la phase cristalline Ag₅Te₃ il existe un plus grand désordre structural : seulement 82 % des atomes d'argent sont dans des sites tétraédriques, les 18 % restant ont une coordinence triangulaire ou linéaire [7]. Cet environnement de l'argent est spécifique des verres tellurés et nous n'avons pas trouvé une telle valeur lorsque nous avons étudié les

verres des systèmes ternaires Ag-As-S et Ag-As-Se [2]. En effet, dans de tels systèmes, l'argent est dicoordiné ; ce fait pourrait caractériser sa conduction ionique. Il est facile d'admettre alors que si les ions Ag^+ sont engagés dans des coordinations d'ordre 4, ils ne trouvent plus la mobilité nécessaire pour assurer un mode de conduction ionique.

En conclusion il est intéressant de comparer les propriétés physico-chimiques et structurales de ces verres tellurés avec celles des verres sélénisés. Ces derniers présentent une conductivité ionique non négligeables [8]. Alors que malgré leur teneur importante en argent, les verres tellurés présentent un caractère semi-conducteur. L'étude structurale permet de situer les cations Ag^+ dans des tétraèdres tellurés, ce qui explique leur diminution de mobilité.

Fig. 6. Modules des transformées de Fourier des signaux d'EXAFS au seuil K du germanium

Fig. 7 - Modules des transformées de Fourier des signaux d'EXAFS au seuil K de l'argent

- [1] FERHAT A., OLLITRAULT-FICHET R. and RIVET J.
J. Alloy and Compounds 177 (1991) 337.
- [2] MASTELARO V., BÉNAZETH S., OLLITRAULT-FICHET R.,
IBANEZ A., DEXPERT H. and DUGUÉ J.
Conference Proceeding, Vol 25 "2nd European Conference on Progress in X-Ray Synchrotron Radiation Research" A. Balerna, E. Bernieri and S. Mobilio (Eds.), SIF, Bologna (1990).
- [3] BETTS F., BIENENSTOCK A. and OVSHINGSKY S. R.
J. Non Cryst. Solids, 4 (1970) 554.
- [4] BETTS F., BIENENSTOCK A., KEATING D. T. and NEUFVILLE J. P.
J. Non Cryst. Solids, 7 (1972) 417.
- [5] MA Q., BÉNAZETH S. and RAOUX D.
X-Ray absorption fine structure (1991). S. Hasnain ed. 715.
- [6] MA Q., BÉNAZETH S. and RAOUX D.
Proc. int. Conf. of Non Cryst. Solids Cambridge, To be published.
- [7] JAULMES S., JULIEN-POUZOL M., DUGUÉ J. et RIVET J.
Acta Cryst. (à paraître).
- [8] KOBLENC S. M. Thèse de 3ème cycle. Université Pierre et Marie Curie, Paris (1983).