

Etude comparative des propriétés thermiques, électriques et optiques des verres du système argent–arsenic–sélénium

E. Sagbo,* D. Houphouet-Boigny,* R. Eholié,* J. C. Jumas,† J. Olivier-Fourcade,†
M. Maurin,† et J. Rivet‡

*Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences et Techniques, Université Nationale de Côte-d'Ivoire, 22 B.P. 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire; †Laboratoire de Physicochimie des Matériaux Solides (URA 407 CNRS), Université Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cédex 5, France; et ‡Laboratoire de Chimie Minérale Structurale (URA 200 CNRS), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris V, 4, Avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cédex 06, France

Received April 29, 1993; in revised form January 11, 1994; accepted February 2, 1994

Thermal, electrical, and optical properties of glass compositions situated along the "As₂Se₃"–Ag₂Se (region I), AsSe–Ag₂Se, and AsSe–Ag (region II) lines are investigated and compared. For glass compositions of region I, the glass transition temperature (T_g) and the electrical conductivity (σ) are weak ($T_g = 375 \pm 5$ K and $\sigma = 2,6 \times 10^{-7}$ cm⁻¹ at 294 K for a 20% concentration of silver). For glass compositions of region II, T_g and σ are higher ($T_g = 420 \pm 5$ K and $\sigma = 8,1 \times 10^{-6}$ Ω⁻¹ cm⁻¹ at 298 K for a 20% concentration of silver). All the glasses investigated are high-resistivity and wide-gap semiconductors since their optical gap is higher than 1.4 eV. With increasing Ag content in the glasses, T_g is almost constant, the optical gap decreases slightly but the electrical conductivity increases, and the activation energy decreases. © 1994 Academic Press, Inc.

I. INTRODUCTION

L'étude du diagramme d'équilibre entre phases du système argent–arsenic–sélénium (1, 2) a permis de mettre en évidence une zone de formation de verres qui est très étendue (Fig. 1). Ces verres non conventionnels sont remarquables par leur stabilité (3). Par ailleurs, la zone vitreuse peut être divisée en deux régions: la région I contenue dans le triangle Se–Ag₂Se–As₂Se₃ et la région II située dans le quadrilatère As₂Se₃–Ag₂Se–Ag–As.

L'objectif de ce travail est de comparer les propriétés thermiques, électriques et optiques des verres de ces deux régions, notamment ceux situés sur les coupes "As₂Se₃"–Ag₂Se (région I), AsSe–Ag₂Se et AsSe–Ag (région II) et de relier ces propriétés aux données structurales connues (3–5).

C'est ainsi que la détermination des températures de transition vitreuses (T_g) et de cristallisation (T_c), essentielle dans la caractérisation des matériaux vitreux et déjà réalisée dans le cas des verres du système Ag–As–Se (3) est reprise car elle permet de comparer la stabilité des verres des régions I et II et d'étudier leur mécanisme

de cristallisation. Les mesures des propriétés électriques (conductivité et énergie d'activation) sont réalisées pour les verres situés sur les coupes "As₂Se₃"–Ag₂Se (région I) et AsSe–Ag (région II) afin d'établir leur comparaison. Elles complètent celles de la coupe AsSe–Ag₂Se (6) Enfin une étude comparative originale des propriétés optiques est réalisée pour les verres des régions I et II par l'évaluation de la largeur de bande interdite (E_g).

II. PRÉPARATION DES VERRES

Les verres sont préparés par union directe de l'argent de l'arsenic et du sélénium (pureté 99,999%) pris en proportions stœchiométriques dans des ampoules de silice scellées sous un vide de 10⁻³ Torr. L'arsenic s'oxydant facilement à l'air est préalablement purifié par sublimation sous vide primaire à 553 K. Les ampoules contenant les éléments sont portées progressivement à 1173 K et y sont maintenues pendant deux jours avant d'être trempées dans un mélange eau-glace.

III. CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX

III.1. Analyse thermique différentielle

L'appareil d'analyse thermique différentielle (ATD) utilisé est du type Netzsch 1404/3/9/406. Les petites ampoules de silice contenant 0,4 g de produit broyé sont mises au contact de thermocouples en platine–platine rhodié à 10%. Avant d'effectuer les mesures, l'appareil est étalonné à l'aide des pics de fusion des éléments purs: sélénium (490 K), tellure (726 K), germanium (1231 K). La vitesse à la montée et à la descente peut être de 5 K min⁻¹, 2 K min⁻¹ ou 1 K min⁻¹. La sensibilité est de 0,1 mV.

Dans le cas des verres, les thermogrammes obtenus après un cycle montée–descente à la vitesse de 5 K min⁻¹ présentent à la montée, un décrochement de la ligne de

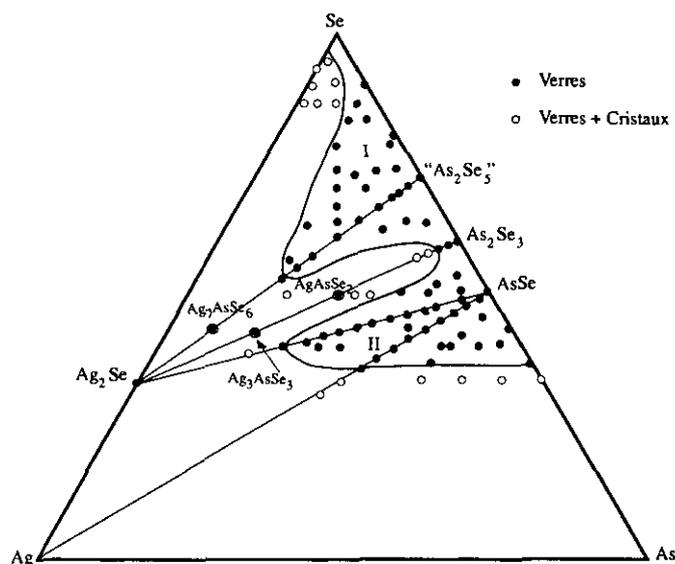


FIG. 1. Étendue du domaine vitreux dans le système Ag-As-Se.

base dans le sens endothermique; T_g correspond à la température du point d'inflexion. Les températures de cristallisation (T_c) sont déterminées à partir des pics exothermiques apparaissant après T_g , des derniers précédant l'apparition du pic endothermique de fusion (Fig. 2).

III.2. Propriétés électriques

La méthode utilisée est la méthode des impédances complexes (7). Les échantillons se présentent sous forme de pastilles de 13 mm de diamètre et d'environ 0,5 mm d'épaisseur. Ces pastilles sont obtenues à partir des poudres compactées à froid sous une pression de $9 \times 10^3 \text{ Kg cm}^{-2}$. La surface des pastilles est métallisée par dépôt de laque de platine. Les impédances sont mesurées à l'aide d'un impédancemètre Hewlett-Packard Type 4192 A dont la plage de fréquence utilisable varie de 5 Hz à 13 MHz. Toutes les mesures sont effectuées sous vide dynamique dans un domaine de température compris entre 233 et 353 K.

III.3. Propriétés optiques

Le spectrophotomètre double faisceau BECKMAN ACTA MIV a permis d'effectuer les mesures de spectroscopie en transmission dans le domaine UV-visible en opérant à la température ambiante et en faisant varier la longueur d'onde entre l'UV et l'IR, de 0,2 à 2,5 μm . Les pastilles utilisées sont obtenues à partir du compactage de la poudre des échantillons mélangés à du KBr avec une concentration en poids variant de 1 à 4%. Les pastilles ont une épaisseur d'environ 0,5 mm et un diamètre de 13 mm.

IV. PRÉSENTATION DES RESULTATS

IV.1. Étude comparative des propriétés thermiques

Les valeurs de T_g , T_c et T_f mentionnées dans le Tableau 1 représentent respectivement les températures de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion déterminées par analyse thermique différentielle avec une précision de $\pm 5 \text{ K}$. Sur les coupes "As₂Se₅"-Ag₂Se (région I), AsSe-Ag₂Se et AsSe-Ag (région II), les différents échantillons sont préparés en faisant varier le rapport ρ pour chacun d'eux; ρ étant le rapport du nombre d'atomes d'arsenic sur le nombre d'atomes d'arsenic plus le nombre d'atomes d'argent

$$\left(\rho = \frac{[\text{at As}]}{[\text{at As}] + [\text{at Ag}]} \right).$$

Les Figs. 3a, 3b et 3c donnent quelques exemples de thermogrammes obtenus sur les différentes coupes. Elles permettent de constater que la cristallisation manifestant le passage d'un système instable (le liquide surfondu apparu au delà de T_g) à un système stable (le solide cristallisé correspondant) peut s'effectuer en deux ou trois étapes accompagnées chacune par un phénomène exothermique, d'où l'existence de deux ou trois T_c .

Par ailleurs, la cristallisation dépendant de nombreux facteurs, il peut arriver que l'on observe sur différents

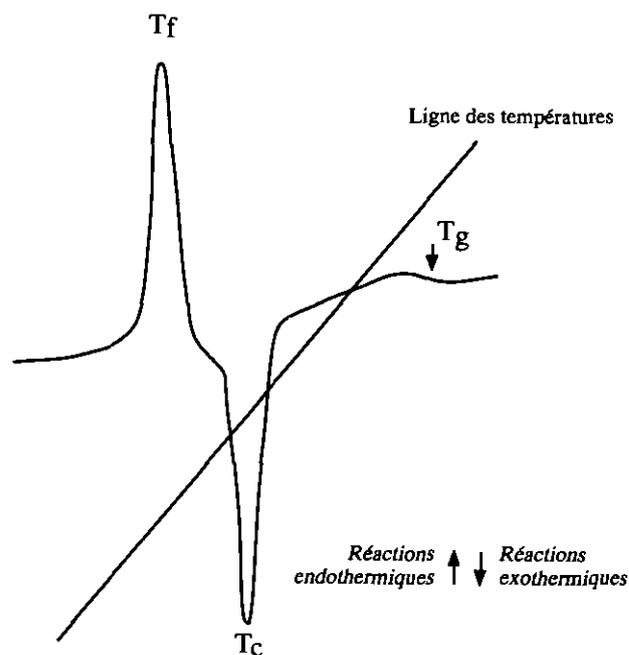


FIG. 2. Thermogramme caractéristique d'un verre. T_f , température de fusion; T_c , température de cristallisation; T_g , température de transition vitreuse.

TABLEAU 1
Caractéristiques thermiques des verres des coupes AsSe-Ag
(région II), AsSe-Ag₂Se (région II), et "As₂Se₅"-Ag₂Se (région I)

$\rho = \frac{[\text{at As}]}{[\text{at As}] + [\text{at Ag}]}$	$1 - \rho$	T_g (K)	T_c (K)	T_f (K)	ΔT (K)
Coupe AsSe-Ag (région II)					
AsSe	0	439	—	557	—
$\rho = 0,95$	0,05	424	—	620	—
$\rho = 0,90$	0,10	420	—	619	—
$\rho = 0,85$	0,15	419	493-509	621	90
$\rho = 0,80$	0,20	418	500-521	615	103
$\rho = 0,75$	0,25	415	493-521	620	106
$\rho = 0,70$	0,30	415	491-527	613	112
$\rho = 0,65$	0,35	424	516-531 545-573	611	149
Coupe AsSe-Ag ₂ Se (région II)					
AsSe	0	439	—	557	—
$\rho = 0,90$	0,10	424	—	626	—
$\rho = 0,80$	0,20	420	491-509	621	89
$\rho = 0,70$	0,30	412	486-513	619	101
$\rho = 0,60$	0,40	410	472-515 527	610	117
$\rho = 0,50$	0,50	415	592-506 549	612	137
$\rho = 0,40$	0,60	415	521-554 573	608	158
Coupe "As ₂ Se ₅ "-Ag ₂ Se (région I)					
"As ₂ Se ₅ "	0	385	—	—	—
$\rho = 0,95$	0,05	375	—	621	—
$\rho = 0,90$	0,10	381	—	629	—
$\rho = 0,85$	0,15	380	457-493	619	113
$\rho = 0,75$	0,25	377	432-494	632	117
$\rho = 0,70$	0,30	381	502	628	121
$\rho = 0,65$	0,35	366	409-473 487	628	121
$\rho = 0,60$	0,40	373	461-475	630	102
$\rho = 0,55$	0,45	376	424-474	628	98
$\rho = 0,50$	0,50	376	433-476	593	91
$\rho = 0,45$	0,55	381	428-452	598	71
$\rho = 0,40$	0,60	373	418-440	600	45

thermogrammes d'un même échantillon, des variations affectant la valeur des températures, l'aspect des pics et le nombre de pics de cristallisation. Il a cependant été signalé (3) que pour un échantillon donné, la température de cristallisation finale, déterminée à partir du dernier pic de cristallisation est bien définie. Ainsi, seule cette température de cristallisation finale peut faire l'objet d'une étude comparative.

IV.1.1. Étude comparative des températures de transition vitreuse (T_g). Sur la coupe AsSe-Ag (région II), les températures de transition vitreuse varient de 415 à 424 K, de même que sur la coupe AsSe-Ag₂Se (région II), elles passent de 410 à 424 K. Les valeurs étant détermi-

nées avec une incertitude de ± 5 K, on peut admettre que T_g varie peu le long de ces deux coupes, après une nette diminution observée quand on passe du composé binaire AsSe ($T_g = 439$ K) aux compositions ternaires voisines (Tableau 1 et Figs. 4a et 4b).

Les valeurs de T_g obtenues dans la région I sur la coupe "As₂Se₅"-Ag₂Se variant de 373 à 381 K sont plus faibles que celles de la région II (Tableau 1 et Fig. 2c). Ainsi dans le système ternaire Ag-As-Se, T_g diminue quand la teneur en sélénium augmente (pour Se, $T_g = 309$ K); tandis que sur une même coupe, après la cassure observée à partir du binaire, T_g reste à peu près constant.

IV.1.2. Étude comparative des températures de cristallisation (T_c). Sur les trois coupes étudiées, dans les domaines proches du binaire As-Se ($\rho \geq 0,90$), on n'observe pas de cristallisation à l'analyse thermique différentielle.

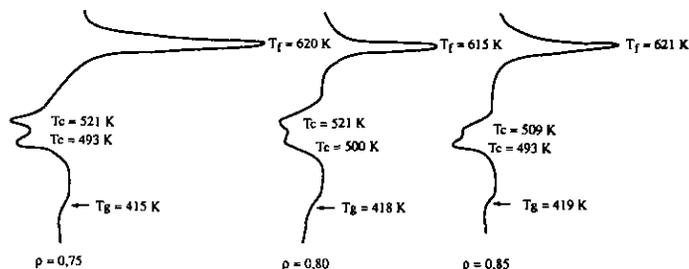
Sur la coupe "As₂Se₅"-Ag₂Se (région I), la température de cristallisation finale variant de 493 à 440 K (Tableau 1), diminue quand la concentration en argent augmente.

Sur les coupes AsSe-Ag et AsSe-Ag₂Se (région II), la température de cristallisation finale augmente avec la teneur en argent et passe de 509 à 573 K. Ainsi, contrairement aux températures de transition vitreuse, les températures de cristallisation finales évoluent de façon opposée dans les régions I et II du ternaire.

IV.1.3. Étude comparative de la stabilité des verres. La valeur de ΔT ($\Delta T =$ température de cristallisation - température de transition vitreuse) a été signalée (8) comme traduisant la difficulté de cristallisation des matériaux: "la résistance cinétique à la cristallisation."

Dans la région I, sur la coupe "As₂Se₅"-Ag₂Se, ΔT varie de 113 à 45 K (Tableau 1) et diminue quand la concentration en argent augmente (Fig. 4c), tandis que dans la région II, ΔT varie de 89 à 158 K sur la coupe AsSe-Ag₂Se (Tableau 1) et de 90 à 149 K sur la coupe AsSe-Ag (Tableau 1). Dans cette région, ΔT augmente avec la teneur en argent (Figs. 4a et 4b). Le paramètre empirique de Hruby (9, 10) K_g défini par la relation $K_g = (T_c - T_g)/(T_f - T_c)$ permet de quantifier l'aptitude de formation du verre. Il diminue de 0,90 à 0,28 pour la coupe As₂Se₅-Ag₂Se alors qu'il augmente de 0,80 à 3,92 et de 0,79 à 4,50 pour les coupes AsSe-Ag et AsSe-Ag₂Se. Ces évolutions permettent de prévoir que du point de vue thermique dans la région I les verres seront peu "stables," tandis que dans la région II les verres seront plus "stables."

La stabilité de ces verres peut également être évaluée par l'étude de la cristallisation en fonction des vitesses de refroidissement. Cette étude est réalisée à partir de matériaux vitreux obtenus par trempe à 1173 K en leur faisant subir un échauffement puis un refroidissement



a) Coupe AsSe - Ag

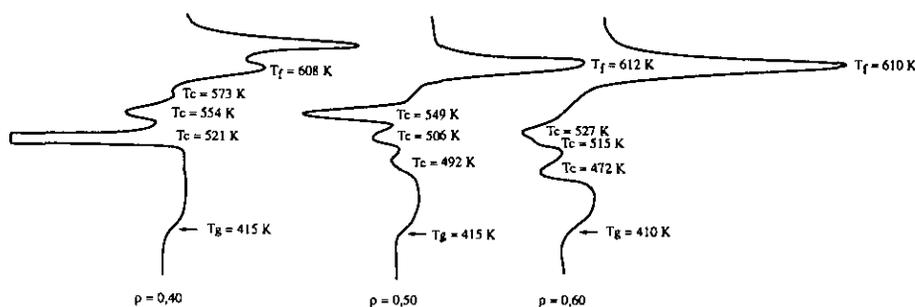
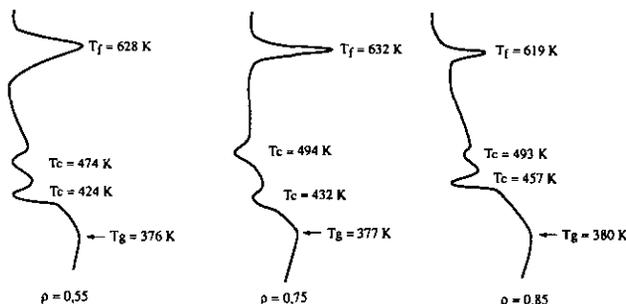
b) Coupe AsSe - Ag₂Sec) Coupe As₂Se₅ - Ag₂Se

FIG. 3. Exemples de thermogrammes obtenus sur les différentes coupes: (a) coupe AsSe-Ag, (b) coupe AsSe-Ag₂Se, et (c) coupe "As₂Se₅"-Ag₂Se.

dans l'appareil d'analyse thermique différentielle à des vitesses 5 K min⁻¹, 2 K min⁻¹ ou 1 K min⁻¹.

Il est désigné par verre "stable," tout verre ne présentant sur les courbes d'analyse thermique aucun pic de cristallisation au refroidissement. Sur la coupe "As₂Se₅"-Ag₂Se (région I), seul le verre de composition $\rho = 0,95$ reste "stable" après un refroidissement à une vitesse de 5 K min⁻¹. Tous les autres verres de cette

coupe cristallisent après un tel refroidissement (Tableau 2).

Dans la région II, les verres de la coupe AsSe-Ag résistent à des vitesses de refroidissement beaucoup plus lentes (2 K min⁻¹, 1 K min⁻¹); c'est ainsi que l'état vitreux persiste pour les compositions $0,95 > \rho > 0,70$ (Tableau 2). Les verres de la coupe AsSe-Ag₂Se ont un comportement remarquable. En effet, la zone des verres très "sta-

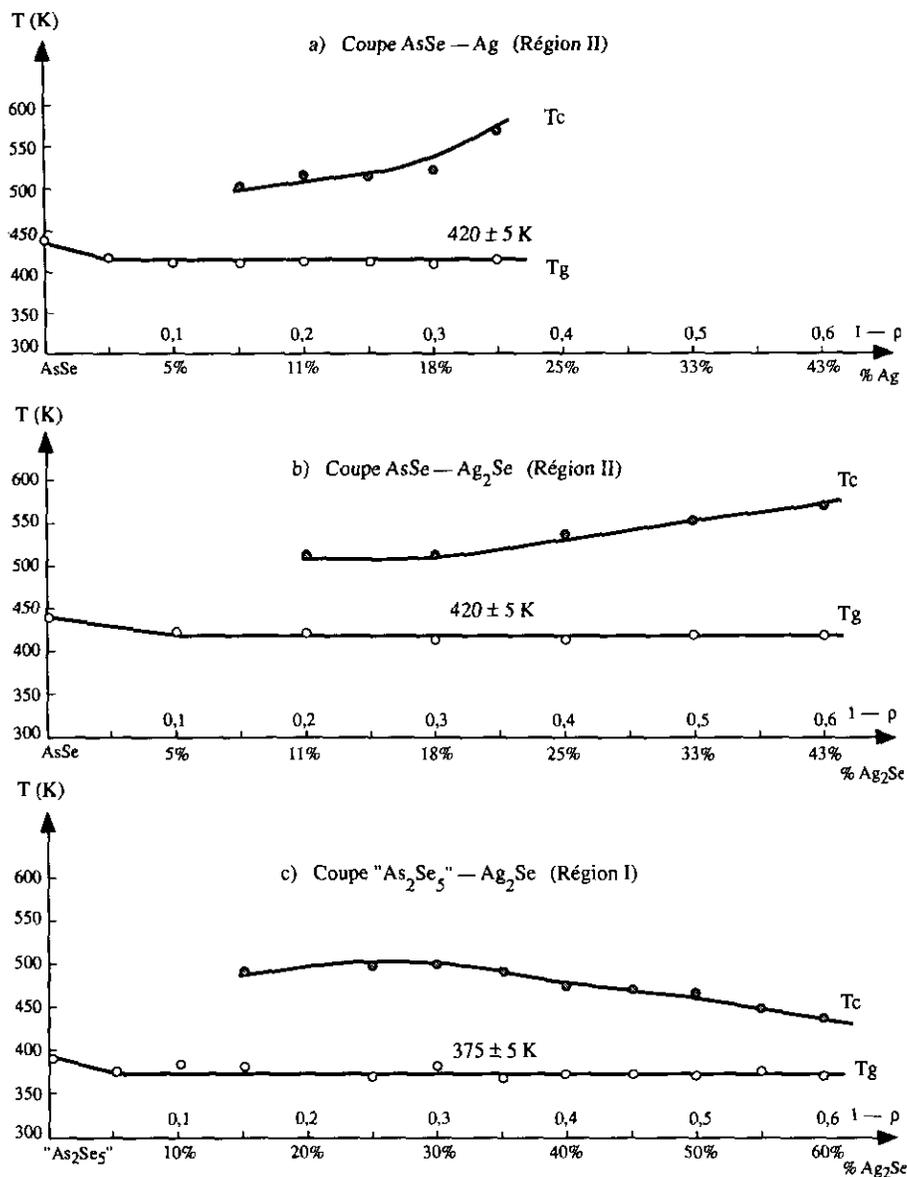


FIG. 4. Variation de T_g et T_c : (a) en fonction de la concentration en argent pour la coupe AsSe-Ag, (b) en fonction de la concentration en Ag₂Se pour la coupe AsSe-Ag₂Se, et (c) en fonction de la concentration en Ag₂Se pour la coupe "As₂Se₅"-Ag₂Se.

bles" (verres ne cristallisant pas même après un refroidissement à la vitesse de 1 K min^{-1}) s'étend sur cette coupe jusqu'à la composition $\rho = 0,45$ (Tableau 2).

Ainsi, pour certains verres de la région II, lorsque l'on effectue des refroidissements à 5 K min^{-1} , 2 K min^{-1} , et même 1 K min^{-1} , la "zone critique" de cristallisation est franchie trop rapidement. Cette zone correspond à celle pendant laquelle les vitesses de germination et de croissance des germes cristallisés sont maximales (11). Ces matériaux peuvent donc subir une trempe à l'air. Ceci n'est pas le cas des verres de la région I, plus riche en sélénium pour lesquels une vitesse de refroidissement de 5 K min^{-1} provoque la cristallisation.

IV.1.4. Mécanisme de cristallisation. L'étude du mécanisme de cristallisation est réalisée par une trempe des différentes compositions étudiées après l'apparition à l'analyse thermique différentielle de chacun des pics de cristallisation. Les échantillons sont ensuite soumis à une étude radiocristallographique qui permet d'identifier les phases cristallisées. Compte tenu de ce qui a été mentionné plus haut à propos des températures de cristallisation, il arrive que les valeurs des T_c obtenues dans cette étude soient quelques fois légèrement différentes de celles rassemblées dans le Tableau 1.

Sur la coupe AsSe-Ag, lorsque le verre cristallise en plusieurs étapes, la phase qui apparaît après le premier

TABLEAU 2
Stabilité des verres du système Ag-As-Se

$\rho = \frac{[\text{at As}]}{[\text{at As}] + [\text{at Ag}]}$	5 K min ⁻¹	2 K min ⁻¹	1 K min ⁻¹
Coupe AsSe-Ag (région II)			
$\rho = 0,95$	Verre	Verre	Verre
$\rho = 0,90$	Verre	Verre	Verre
$\rho = 0,85$	Verre	Verre	Verre
$\rho = 0,80$	Verre	Verre	Verre
$\rho = 0,75$	Verre	Verre	Verre
$\rho = 0,70$	Verre	Verre	Cristallisé
$\rho = 0,65$	Verre	Cristallisé	
$\rho = 0,60$	Cristallisé		
$\rho = 0,55$	Cristallisé		
Coupe AsSe-Ag ₂ Se (région II)			
$\rho = 0,90$	Verre	Verre	Verre
$\rho = 0,85$	Verre	Verre	Verre
$\rho = 0,80$	Verre	Verre	Verre
$\rho = 0,60$	Verre	Verre	Verre
$\rho = 0,55$	Verre	Verre	Verre
$\rho = 0,50$	Verre	Verre	Verre
$\rho = 0,45$	Verre	Verre	Verre
Coupe "As ₂ Se ₅ "-Ag ₂ Se (région I)			
$\rho = 0,95$	Verre		
$\rho = 0,90$	Cristallisé		
$\rho = 0,85$	Cristallisé		
$\rho = 0,80$	Cristallisé		
$\rho = 0,75$	Cristallisé		
$\rho = 0,70$	Cristallisé		
$\rho = 0,65$	Cristallisé		

pic exothermique est ϕ_2 , qui avec ϕ_1 est une des deux formes métastables de AgAsSe₂ précédemment identifiées (12). Sur la coupe AsSe-Ag₂Se la phase ϕ_2 apparaît également après la premier pic exothermique. Sur ces deux coupes de la région II, AgAsSe₂ cristallise après le deuxième et le troisième pic exothermique.

Les mécanismes de cristallisation sur la coupe "As₂Se₅"-Ag₂Se (région I) ont été étudiés précédemment (3). Les résultats concernant les deux compositions $\rho = 0,50$ et $\rho = 0,60$ sont consignés dans le Tableau 3. Ils montrent également l'existence de deux températures de cristallisation. Après la première apparaît un mélange de la phase ϕ_1 (obtenue uniquement par trempe du liquide) et de la phase Ag₇AsSe₆ en faible proportion. La deuxième température de cristallisation correspond à l'apparition de AgAsSe₂.

De l'ensemble de ces trois séries de résultats, on peut déduire qu'après le premier pic exothermique apparaît une des formes métastables: ϕ_1 pour la région I, ϕ_2 pour la région II. Dans les régions I et II, le deuxième ou le troisième pic exothermique correspond à la cristallisation

TABLEAU 3
Mecanisme de cristallisation des verres du système Ag-As-Se

$\rho = \frac{[\text{at As}]}{[\text{at As}] + [\text{at Ag}]}$	T _c (K)	Phases cristallisées
Coupe AsSe-Ag (région II)		
$\rho = 0,95$	Pas de T _c	
$\rho = 0,90$	T _c escamoté difficile à lire	AgAsSe ₂ sur fond de verre
$\rho = 0,85$	487	Verre + ϕ_2
	511	AgAsSe ₂ (mal cristallisée)
$\rho = 0,80$	500	Verre + ϕ_2
	521	AgAsSe ₂ sur fond de verre
$\rho = 0,75$	501	Verre + ϕ_2 (faibles raies)
	523	AgAsSe ₂
$\rho = 0,70$	491	ϕ_2
	519	AgAsSe ₂
	527	AgAsSe ₂
$\rho = 0,65$	561	AgAsSe ₂ (mal cristallisée)
Coupe AsSe-Ag ₂ Se (région II)		
$\rho = 0,90$	Pas de T _c	
$\rho = 0,80$	487	ϕ_2
	517	AgAsSe ₂ (mal cristallisée)
$\rho = 0,70$	486	ϕ_2
	514	AgAsSe ₂ (mal cristallisée)
$\rho = 0,60$	472	ϕ_2
	515	AgAsSe ₂ sur fond de verre
	527	AgAsSe ₂
$\rho = 0,50$	492	ϕ_2
	522	AgAsSe ₂ sur fond de verre
	550	AgAsSe ₂
Coupe "As ₂ Se ₅ "-Ag ₂ Se (région I)		
$\rho = 0,60$	429	$\phi_1 + \text{Ag}_7\text{AsSe}_6$ (faible proportion)
	484	AgAsSe ₂
$\rho = 0,50$	435	$\phi_1 + \text{Ag}_7\text{AsSe}_6$ (faible proportion)
	469	AgAsSe ₂

d'une phase du diagramme d'équilibre qui est ici AgAsSe₂.

Il faut cependant souligner que dans la région II, la phase ϕ_1 n'apparaît jamais tandis qu'elle apparaît dans la région I lors de la cristallisation des verres riches en Se. Dans les régions les moins riches en Se par exemple, pour les compositions AgAsSe_{3,4} et AgAsSe_{3,1} situées sur la coupe Se-AgAsSe₂, ϕ_1 cristallise en présence de ϕ_2 (3). Ainsi, une augmentation de la proportion en Se dans les verres favorise la cristallisation de la phase ϕ_1 , tandis qu'une diminution de la proportion en Se favorise la cris-

tallisation de la phase ϕ_2 . Ceci est en accord avec le fait que la trempe de AgAsSe_2 en présence de As_2Se_3 conduit à la formation de ϕ_1 tandis que l'addition de AsSe à AgAsSe_2 conduit à l'apparition de ϕ_2 après une trempe du mélange à 1173 K (12).

En conclusion, cette étude thermique montre que la température de transition vitreuse T_g n'est pas fonction de la concentration en argent mais qu'elle diminue lorsque la concentration en sélénium augmente.

La température de cristallisation T_c , fonction de la concentration en argent, ne varie pas de façon semblable dans les deux régions. Dans la région II elle augmente avec la concentration en argent alors que dans la région I elle diminue avec cette même concentration.

Le Tableau 2 permet d'évaluer la vitesse critique de trempe au dessous de laquelle une phase cristallisée est observée. Selon les travaux de Sarjeant et Roy (13) cette vitesse est inversement proportionnelle au volume des groupements moléculaires présents dans le verre fondu. On peut donc conclure que la taille de ces groupements diminue lorsque l'on passe de la région II à la région I. Pour la région II ils seraient plus petits pour le système AsSe-Ag que pour le système $\text{AsSe-Ag}_2\text{Se}$.

IV.2. Étude comparative des propriétés électriques

Les verres obtenus par trempe à 1173 K sont réduits en poudre puis compactés. Les mesures de conductivité sont alors effectuées par la méthode des impédances complexes. La conductivité mesurée pour tous les échantillons est la conductivité totale c'est-à-dire la somme de la conductivité ionique et de la conductivité électronique.

IV.2.1. Résultats obtenus sur la coupe AsSe-Ag (région II). Sur la coupe AsSe-Ag , on peut noter un grand écart entre la conductivité de la composition la plus pauvre en argent ($\rho = 0,80$) et les autres compositions. Les courbes $\log \sigma = f(10^3/T)$ sont des droites (Fig. 5) qui permettent de constater que la conductivité augmente avec la teneur en argent et avec la température tout en obéissant à la loi d'Arrhénius qui est du type $\sigma = \sigma_0 e^{-(E_a/kT)}$. Les énergies d'activation E_a déduites des courbes restent voisines de 0,40 eV. Cependant comme pour les conductivités, la plus grande variation est observée entre la composition la plus pauvre en argent ($\rho = 0,80$) et les autres compositions (Tableau 4).

IV.2.2. Résultats obtenus sur la coupe " As_2Se_3 "- Ag_2Se (région I). Les droites obtenues en traçant $\log \sigma = f(10^3/T)$ sont représentées sur la Fig. 6. La composition $\rho = 0,80$ a une conductivité trop faible pour être mesurée dans les conditions expérimentales utilisées. Pour les autres compositions ($0,50 \leq \rho \leq 0,70$), cette conductivité reste faible (Tableau 4) et varie peu avec la teneur en argent. Les énergies d'activation restent voisines de 0,50 eV. Pour $\rho = 0,40$ on constate une augmen-

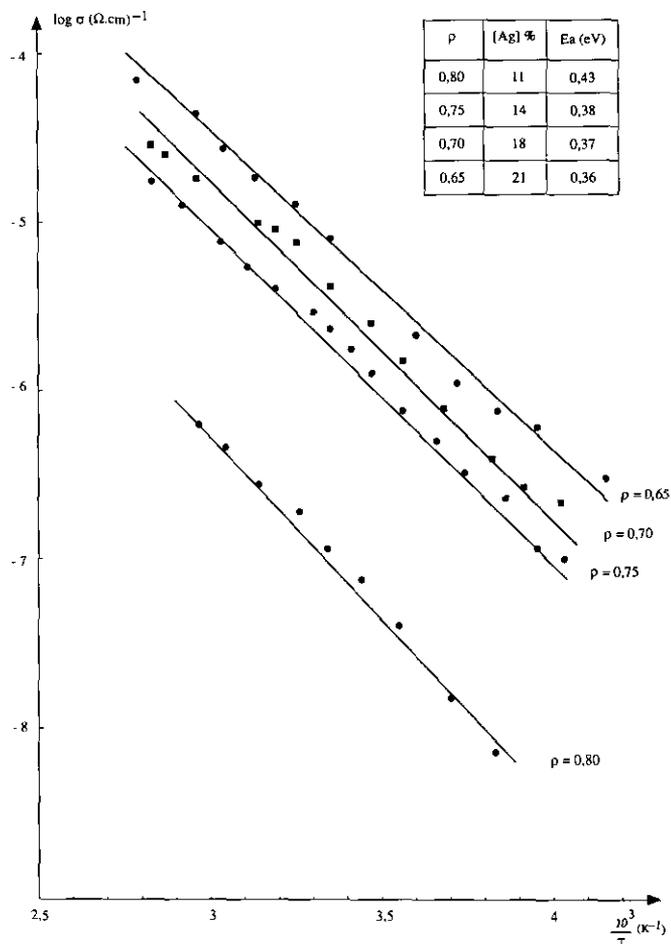


FIG. 5. Courbe représentant $\log \sigma = f(10^3/T)$ sur la coupe AsSe-Ag .

tation nette de la conductivité qui s'accompagne d'une diminution de l'énergie d'activation (Tableau 4). La valeur de l'énergie d'activation étant alors comparable à celle observée pour $\rho = 0,65$ dans le système AsSe-Ag .

L'évolution de la conductivité à 298 K (pour les coupes $\text{AsSe-Ag}_2\text{Se}$ et AsSe-Ag) et à 294 K (pour la coupe " As_2Se_3 "- Ag_2Se) en fonction de $1 - \rho$ et de la concentration en [Ag] a été représentée respectivement sur les Figs. 7 et 8. Dans la région I, la conductivité à l'ambiante est plus faible et l'énergie d'activation plus élevée que dans la région II pour une même valeur de ρ (Fig. 7). Dans la région II, la conductivité augmente quand $1 - \rho$ augmente (Fig. 7) alors que dans la région I, on observe plus nettement deux régimes (Fig. 7). Pour $0,30 \leq 1 - \rho \leq 0,50$, la conductivité reste faible et presque constante pour augmenter quand $1 - \rho = 0,60$.

Ces évolutions peuvent être analysées en tenant compte de la concentration en argent (Fig. 8). Pour la région II, la conductivité augmente avec la teneur en argent. Pour

TABLEAU 4

Resultats des mesures de conductivite pour les coupes AsSe-Ag (région II), AsSe-Ag₂Se (région II), et "As₂Se₅"-Ag₂Se (région I)

$\rho = \frac{[\text{at As}]}{[\text{at As}] + [\text{at Ag}]}$	0,40	0,50	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80
Coupe AsSe-Ag (région II)							
$\sigma_{298\text{ K}}$ ($\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$)				$8,1 \times 10^{-6}$	$4,3 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-7}$
E_g (eV)				0,36	0,37	0,38	0,43
[Ag] (%)				21	18	14	11
Coupe AsSe-Ag ₂ Se (6) (région II)							
$\sigma_{298\text{ K}}$ ($\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$)	$2,8 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-5}$	$8,0 \times 10^{-6}$		$3,8 \times 10^{-6}$		$8,6 \times 10^{-7}$
E_g (eV)	0,32	0,39	0,45		0,45		0,48
[Ag] (%)	35	29	22		16		10,5
Coupe "As ₂ Se ₅ "-Ag ₂ Se (région I)							
$\sigma_{294\text{ K}}$ ($\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$)	$3,5 \times 10^{-6}$	$2,6 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-7}$			$1,5 \times 10^{-8}$	
E_g (eV)	0,35	0,47	0,48		0,49		
[Ag] (%)	26	20	15		10		

la région I, elle reste à peu près constante pour une teneur en argent inférieure à 20%, elle augmente ensuite.

IV.3. Étude comparative des propriétés optiques

Les mesures de gap optique sont réalisées à partir des verres trempés à 1173 K, réduits en poudre, mélangés au KBr puis compactés. Ces mesures opérées dans des conditions rigoureusement identiques sur les trois coupes permettent de comparer l'évolution de E_g dans les régions I et II.

Les sauts d'absorption obtenus dans le domaine infra-rouge-visible (Fig. 9) se manifestent par la présence de points d'inflexion à partir desquels les valeurs de λ_g (longueur d'onde correspondant au saut d'absorption) sont déterminées. Le gap optique E_g est calculé par la relation $E_g = hc/\lambda_g$, où h est la constante de Planck et c la vitesse de la lumière dans le vide. Les résultats obtenus pour les coupes "As₂Se₅"-Ag₂Se (région I), AsSe-Ag et AsSe-Ag₂Se (région II) sont rassemblés dans le Tableau 5 et représentés sur la Fig. 10.

L'examen de ces résultats montre que les trois coupes présentent une évolution similaire des valeurs de λ_g , qui pour toutes les compositions, se situent dans le visible et le proche infrarouge (0,740-0,830 μm). Les valeurs calculées de E_g sont alors comprises entre 1,49 et 1,67 eV.

L'introduction d'une faible quantité d'argent dans les compositions binaires provoque une diminution des valeurs de E_g (Fig. 10). Cette diminution est plus nette dans la région II (Figs. 10a et 10b) que dans la région I (Fig. 10c). Pour des valeurs de $\rho < 0,95$ la faible diminution

des valeurs de E_g est comparable pour les trois systèmes (Fig. 10).

V. DISCUSSION DES RÉSULTATS EN RELATION AVEC L'ORDRE LOCAL

V.1. Informations structurales déduites de la bibliographie

La détermination de la structure d'un verre est un problème complexe puisque celle-ci ne peut être atteinte directement par une mesure expérimentale. Elle ne peut être approchée que par des modèles conçus à partir de l'interprétation de diverses caractérisations.

Dans le cas des verres du système Ag-As-Se, des informations structurales proviennent de la spectroscopie infrarouge et des expériences d'EXAFS.

Les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge (3, 14-16) ont montré que dans le cas des verres ternaires de la région I, les matériaux continuent de présenter les caractères structuraux des verres As_{1-x}Se_{1-x} tandis qu'une grande partie des verres de la région II s'en distingue nettement.

Les expériences d'EXAFS (4, 5) indiquent que dans le système ternaire Ag-As-Se, les unités pyramidales AsX₃ (X = As ou Se car la spectroscopie d'absorption ne permet pas de distinguer ces deux éléments) constituent l'élément de base dans tout le domaine de formation des verres, confirmant le rôle formateur de cette entité quel que soit le binaire ou le ternaire. Sur la coupe AsSe-Ag₂Se, les résultats obtenus au seuil K du sélénium attestent que le

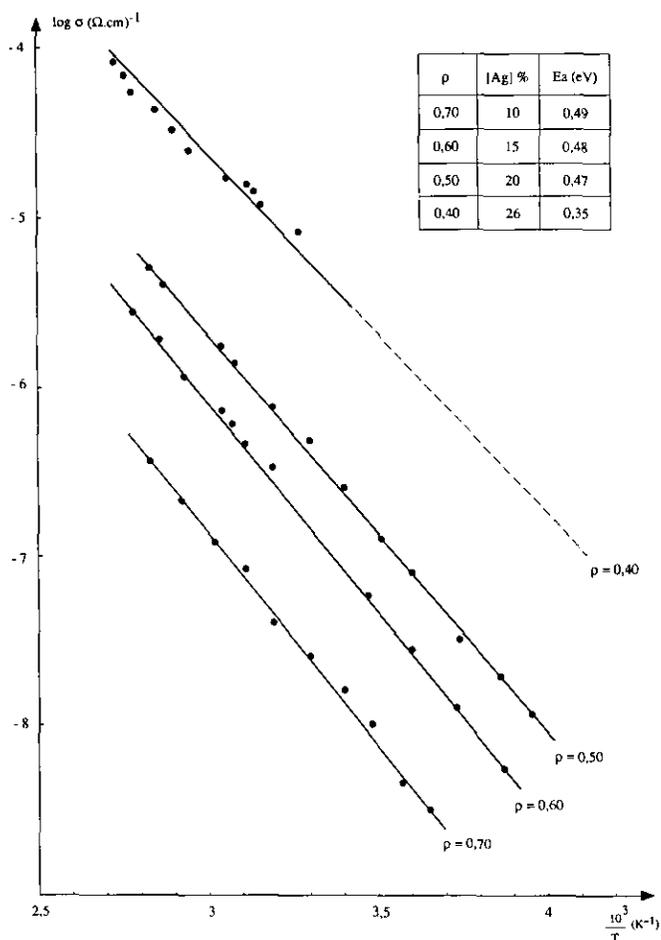


FIG. 6. Courbe représentant $\log \sigma = f(10^3/T)$ sur la coupe "As₂Se₅"-Ag₂Se.

nombre de liaisons Se-As diminue quand la concentration en argent augmente tandis que la longueur moyenne Se-As reste inchangée (2,40 Å). Par contre le nombre de liaisons Se-Ag ainsi que les valeurs de $\Delta\sigma$ augmentent avec la concentration en argent. La longueur moyenne de ces liaisons Se-Ag ne variant pas (2,59 Å), on peut penser à une plus grande distribution autour de cette valeur caractéristique de la covalence (somme des rayons covalents = 2,69 Å). L'augmentation du nombre de liaisons Se-Ag se fait au détriment du nombre de liaisons Se-As quand la concentration en argent augmente. Le sélénium est ainsi l'élément sensible aux changements intervenant dans le verre quand l'argent est introduit. Les changements les plus importants s'opèrent au niveau des verres fortement enrichis en argent.

V.2. Interprétation des propriétés thermiques

La condition de formation des verres réside en l'existence de liaisons fortes à caractère covalent formant des

groupements moléculaires qui subsistent au cours de la transition de l'état solide à l'état liquide. La température de transition vitreuse (T_g) mesure la fluidité de ces groupements les uns par rapport aux autres et correspond à l'étape de rupture des liaisons les plus faibles assurant la rigidité du verre.

Dans les régions I et II on observe une nette diminution des températures de transition vitreuse (T_g) quand on passe des binaires aux compositions ternaires sur un faible domaine de composition ($1 > \rho > 0,90$); ceci permet de penser que l'addition de l'argent aux sélénures d'arsenic affaiblit la rigidité de la matrice vitreuse. Les groupements moléculaires sont liés par des liaisons plus faibles dans la région I ($T_g = 375 \pm 5$ K) que dans la région II ($T_g = 420 \pm 5$ K). Sur les coupes étudiées, l'addition de l'argent pour des valeurs de $\rho < 0,90$ ne modifie pas la rigidité du réseau formateur puisque les températures de transition vitreuse (T_g) sont constantes.

Par ailleurs les verres "stables" et faciles à obtenir sont situés dans la région II la plus riche en arsenic en accord avec le fait que cet élément est considéré comme inhibiteur de cristallisation.

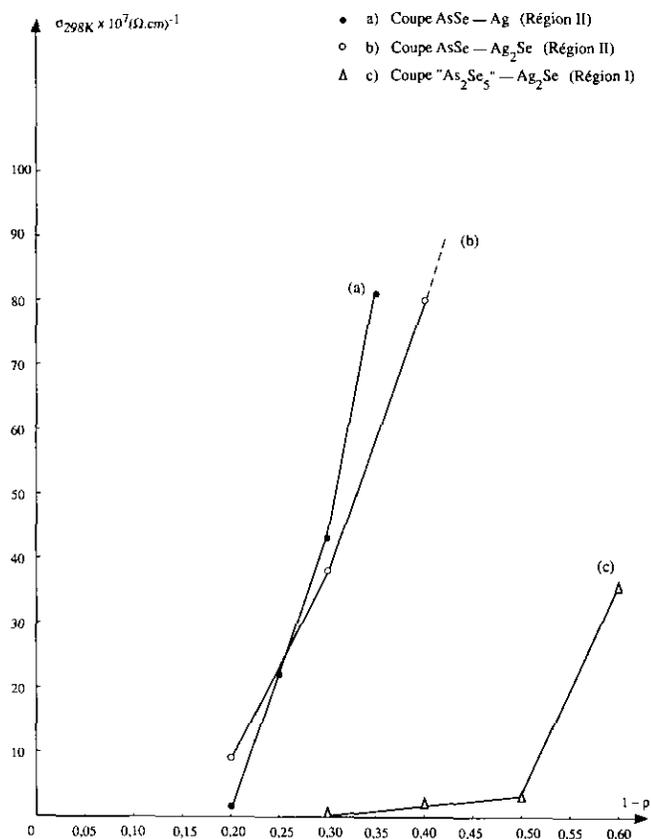


FIG. 7. Variation de la conductivité $\sigma_{298\text{ K}}$ (coupe AsSe-Ag et coupe AsSe-Ag₂Se) et $\sigma_{294\text{ K}}$ (coupe "As₂Se₅"-Ag₂Se) en fonction de $1 - \rho$.

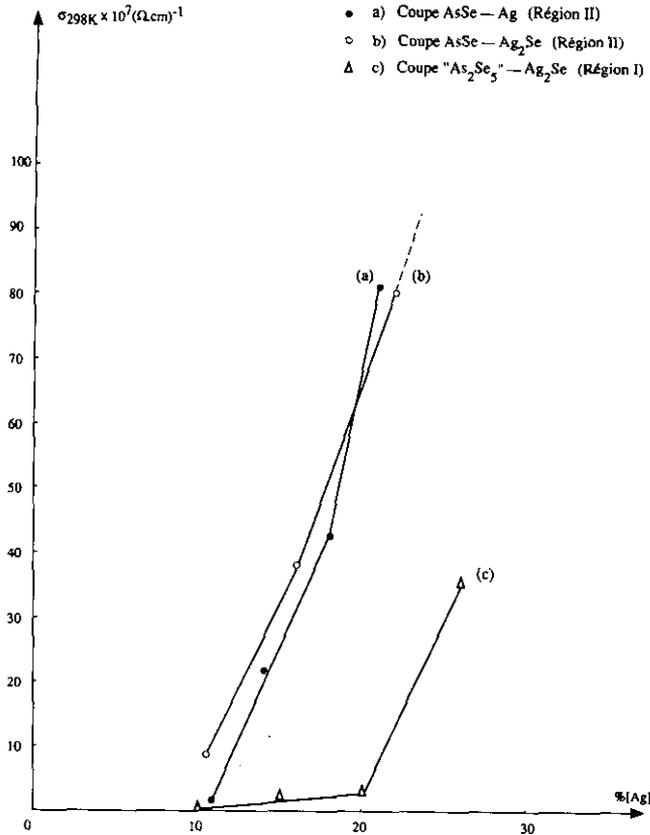


FIG. 8. Variation de la conductivité $\sigma_{298\text{ K}}$ (coupe AsSe-Ag et coupe AsSe-Ag₂Se) et $\sigma_{294\text{ K}}$ (coupe "As₂Se₅"-Ag₂Se) en fonction de la concentration en argent.

V.3. Interprétation des propriétés électriques

La conductivité électrique dépend du nombre de porteurs et de leur mobilité. L'énergie d'activation (énergie nécessaire pour fournir des porteurs ou pour les rendre mobiles) ne peut être reliée au gap optique ($E_a \ll E_g/2$) dans le cas des verres du système Ag-As-Se car ces derniers présentent une forte proportion de conductivité ionique. Ce type de conductivité a été rencontré dans des systèmes comparables mettant en jeu le sulfure d'argent Ag₂S (17). Pour toutes les compositions étudiées, la conductivité augmente avec la concentration en argent.

Les énergies d'activation présentent deux domaines de valeurs en fonction des compositions. Dans le premier domaine ($E_a = 0,5$ eV) la conductivité est faible et varie peu avec la proportion en argent. On pourrait donc penser que ce premier domaine corresponde à la formation des liaisons Ag-Se covalentes et donc à un domaine où l'argent est fortement lié dans le réseau formateur. Dans le deuxième domaine ($E_a = 0,3$ eV) la conductivité s'élève rapidement en fonction du taux d'argent introduit. Ceci laissant prévoir l'existence d'atomes d'argent plus faiblement liés au réseau formateur et donc plus mobiles.

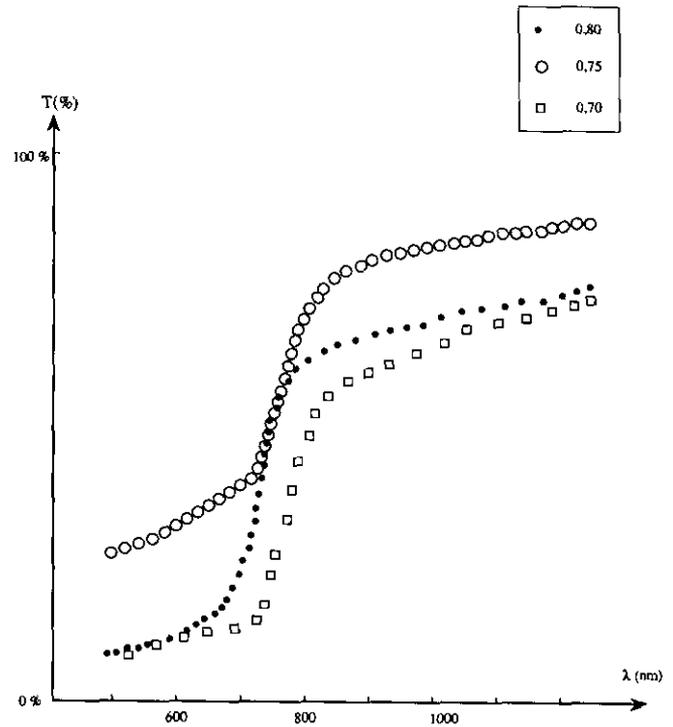


FIG. 9. Variation de la transmission en fonction de la longueur d'onde pour la coupe AsSe-Ag.

V.4. Interprétation des propriétés optiques

Le gap optique est l'image directe de la force de la liaison covalent (18, 19). Dans les motifs de coordination, les liaisons les plus faibles, qui dans les éléments à paires (Sb^{III} ou As^{III}) sont les liaisons longues établies avec les deuxièmes proches voisins, constituent le haut de la bande de valence (20). La mesure du gap est ainsi une mesure

TABLEAU 5
Propriétés optiques des verres des coupes AsSe-Ag (région II), AsSe-Ag₂Se (région II), et "As₂Se₅"-Ag₂Se (région I)

$\rho = \frac{[\text{at As}]}{[\text{at As}] + [\text{at Ag}]}$	Coupe AsSe-Ag (région II)		Coupe AsSe-Ag ₂ Se (région II)		Coupe "As ₂ Se ₅ "-Ag ₂ Se (région I)	
	λ_g (μm)	E_g (eV)	λ_g (μm)	E_g (eV)	λ_g (μm)	E_g (eV)
ρ eq 0,95	0,766	1,62			0,740	1,67
$\rho = 0,90$	0,778	1,59	0,745	1,66	0,760	1,63
$\rho = 0,85$	0,780	1,59			0,758	1,64
$\rho = 0,80$	0,800	1,55	0,780	1,59	0,763	1,62
$\rho = 0,75$	0,818	1,52			0,767	1,62
$\rho = 0,70$	0,822	1,51	0,795	1,55	0,774	1,60
$\rho = 0,65$	0,828	1,50			0,780	1,59
$\rho = 0,60$			0,800	1,55	0,787	1,57
$\rho = 0,55$					0,825	1,50
$\rho = 0,50$			0,825	1,50	0,828	1,50
$\rho = 0,45$					0,822	1,51
$\rho = 0,40$			0,805	1,54	0,830	1,49

PROPRIÉTÉS DU SYSTÈME Ag-As-Se

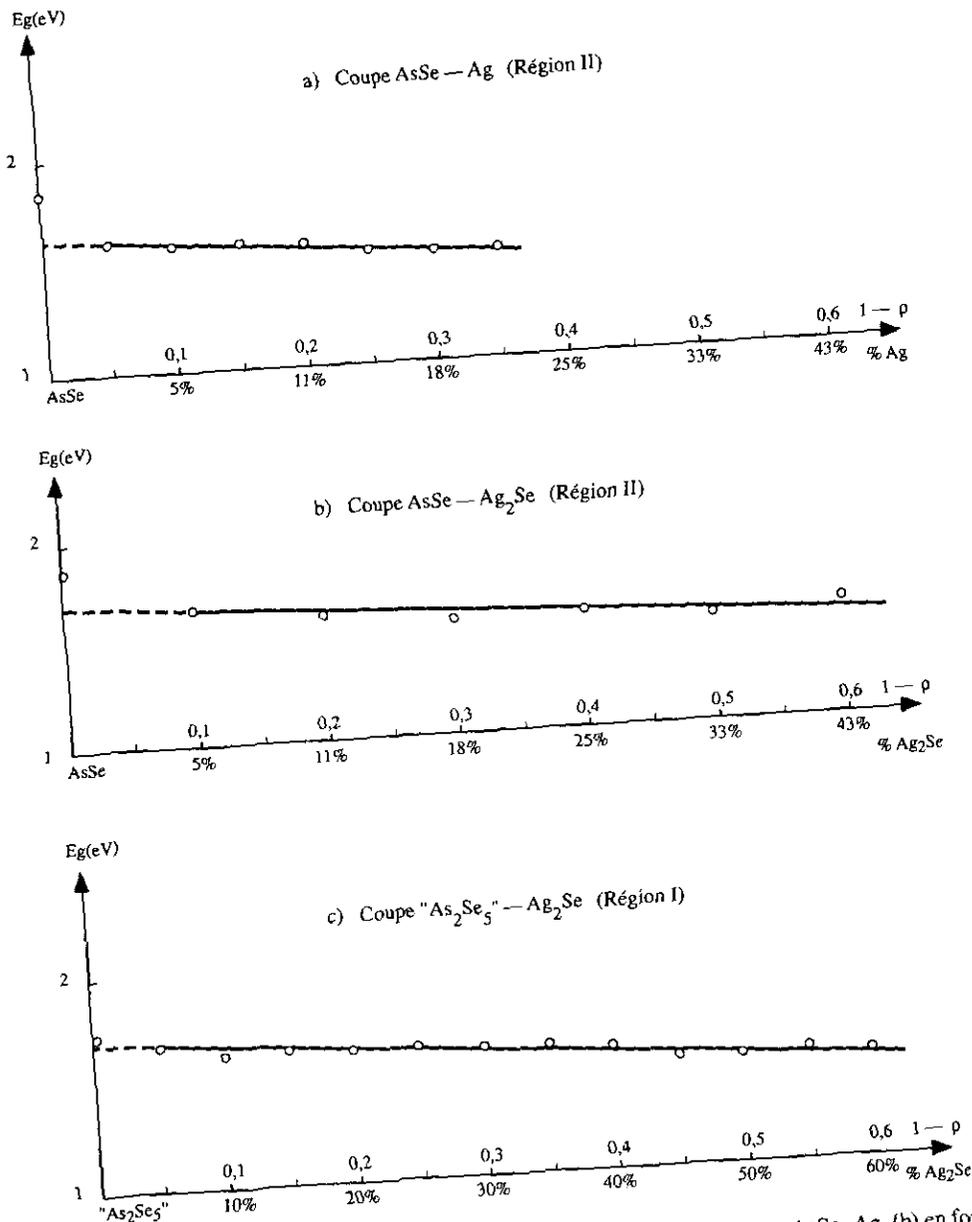


FIG. 10. Variation du gap optique E_g : (a) en fonction de la concentration en argent pour la coupe AsSe-Ag, (b) en fonction de la concentration en Ag₂Se pour la coupe AsSe-Ag₂Se, et (c) en fonction de la concentration en Ag₂Se pour la coupe "As₂Se₅"-Ag₂Se.

du type de liaison existant dans le groupement moléculaire entre les motifs de base (18, 19).

Une diminution du gap optique est observée quand on passe des composés binaires aux ternaires voisins car les premiers atomes d'argent ajoutés, fortement liés aux atomes de sélénium, affaiblissent la covalence des liaisons As-Se par effet concurrentiel. Au delà d'environ 10% en atomes d'argent les gaps optiques mesurés ont le même ordre de grandeur sur les trois coupes étudiées en accord avec les résultats d'EXAFS qui montrent que les motifs AsX₃ (X = As ou Se) constituent l'élément de base dans tout le domaine de formation des verres.

Sur la coupe "As₂Se₅"-Ag₂Se (région I) le passage du binaire au ternaire entraîne une baisse moins brutale du gap optique. Ceci est conforme aux observations déduites de la spectroscopie infrarouge qui ont souligné que les verres de la coupe "As₂Se₅"-Ag₂Se ont une structure plus proche du binaire que ceux de la coupe AsSe-Ag₂Se (3).

VI. CONCLUSION

La comparaison entre les propriétés thermiques des verres de la région I (coupe "As₂Se₅"-Ag₂Se) et celles

des verres de la région II (coupes AsSe–Ag₂Se et AsSe–Ag), permet d'établir que dans le triangle Ag–As–Se les verres de la région I, les plus riches en sélénium, sont caractérisés par des températures de transition vitreuse plus faibles (T_g de l'ordre de 375 ± 5 K) que celles de la région II, les plus riches en arsenic (T_g de l'ordre de 420 ± 5 K). Les verres de la région I se forment plus difficilement et sont beaucoup moins stables que ceux de la région II. Il en résulte que les groupements moléculaires sont liés par des liaisons plus faibles dans la région I que dans la région II. Dans les deux régions, l'addition de l'argent pour des valeurs de $\rho > 0,90$ ne modifie pas la rigidité du réseau formateur puisque les températures de transition vitreuse sont constantes. Les verres des régions I et II recristallisent en donnant naissance, suivant leur composition, aux espèces déjà identifiées dans le diagramme d'équilibre entre phases.

Les propriétés optiques étudiées montrent que les verres du système Ag–As–Se sont des verres à large gap optique ($E_g > 1,4$ eV). Dans la région I les valeurs du gap optique restent proches de celles mesurées pour le composé binaire "As₂Se₅" ($E_g = 1,73$ eV) et diminuent faiblement quand la teneur en argent augmente. Dans la région II les valeurs du gap optique diminuent de façon plus importante par rapport à celle du composé binaire AsSe ($E_g = 1,85$ eV). Elles deviennent comparables à celles de la région I dès l'introduction des premiers atomes d'argent prouvant ainsi le rôle formateur des unités pyramidales AsX₃ (X = As ou Se) qui constituent l'élément de base dans tout le domaine de formation des verres.

En comparant les propriétés électriques, il est à remarquer que sur chaque coupe étudiée, la conductivité augmente et l'énergie d'activation diminue quand la teneur en argent croît. Pour une même teneur en argent la conductivité des verres de la région II est plus forte que celle des verres de la région I. Deux régimes de conductivité sont observés: un premier régime dans lequel la conductivité varie peu avec la teneur en argent et un deuxième régime dans lequel elle varie fortement avec la proportion d'argent. Le domaine de composition pour lequel existe le premier régime s'élargit lorsque l'on passe de la région II à la région I plus riche en sélénium et dans la région II lorsque l'on passe de la coupe AsSe–Ag à la coupe AsSe–Ag₂Se (Tableau 4). Une corrélation entre les données structurales de la littérature et les propriétés électriques permet de penser que dans ces verres peuvent

coexister deux types d'argent: des atomes d'argent fortement liés au réseau formateur par des liaisons Ag–Se covalentes (2,59 Å) et des atomes d'argent plus faiblement liés qui assurent l'essentiel de la conductivité ionique. La première catégorie correspond aux premiers atomes d'argent introduits dans les compositions binaires et contribuent à l'existence du premier régime de conductivité, la deuxième catégorie correspondant à la mise en place du deuxième régime.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé grâce au soutien du Ministère Français de la Coopération dans le cadre d'un accord de Coopération entre les Universités de Montpellier II (France) et d'Abidjan (République de Côte d'Ivoire).

REFERENCES

1. D. Houphouet-Boigny, R. Eholie, R. Ollitrault-Fichet, et J. Flahaut, *J. Less-Common Met.* **98**, 11 (1984).
2. D. Houphouet-Boigny, R. Eholie, R. Ollitrault-Fichet, et J. Flahaut, *J. Less-Common Met.* **105**, 13 (1985).
3. D. Houphouet-Boigny, R. Eholie, R. Ollitrault-Fichet, et J. Flahaut, *Mater. Res. Bull.* **22**, 169 (1987).
4. V. Mastelaro, H. Dexpert, S. Benazeth, et R. Ollitrault-Fichet, *J. Solid State Chem.* **96**, 301 (1992).
5. V. Mastelaro, S. Benazeth, H. Dexpert, A. Ibanez, et R. Ollitrault-Fichet, *J. Solid State Chem.*, in press (1993).
6. C. Carcaly et D. Houphouet-Boigny, *J. Non-Cryst. Solids* **86**, 271 (1986).
7. D. Ravaine et J. L. Souquet, *J. Chem. Phys.* **71**(5), 693 (1974).
8. S. Mahadevan, A. Giridmar, et A. K. Singh, *J. Non-Cryst. Solid* **88**, 11 (1986).
9. D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids* **38**, 693 (1975).
10. A. Zaluska, L. Zaluski, et M. Lasocka, *J. Thermal Anal.* **19**, 257 (1980).
11. J. Zarzycki, "Les verres et l'état vitreux," Masson, Paris, 1982.
12. D. Houphouet-Boigny, R. Eholie, R. Ollitrault-Fichet, et J. Flahaut, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. II* **292**, 513 (1981).
13. P. T. Sarjeant et R. Roy, *Mater. Res. Bull.* **3**, 265 (1968).
14. T. Mori, S. Onari, et T. Arai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 1027 (1980).
15. S. Onari, O. Sugino, M. Kato, et T. Arai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, 418 (1982).
16. S. Onari, H. Kataura, et T. Arai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, 1566 (1982).
17. Y. Kawamoto et M. Nishida, *J. Non-Cryst. Solids* **20**, 393 (1976).
18. A. Bouaza, Doctorat, Montpellier, 1988.
19. J. Olivier-Fourcade, A. Bouaza, J. C. Jumas, et M. Maurin, *J. Non-Cryst. Solids* **111**, 277 (1989).
20. J. Olivier-Fourcade, A. Ibanez, J. C. Jumas, M. Maurin, I. Le-febvre, P. E. Lippens, M. Lannoo, et G. Allan, *J. Solid State Chem.* **87**, 366 (1990).