

Système pseudo-ternaire $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$: Diagramme de phases—Domaine vitreux

Noura Chbani, Anne-Marie Loireau-Lozac'h,¹ Jacques Rivet, et Jérôme Dugué

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de l'Université René Descartes, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France

Received August 4, 1994; in revised form December 5, 1994; accepted December 8, 1994

The phase diagram of the $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$ pseudo-ternary system has been studied using DTA and XRD experiments. Only one quaternary compound was observed: AgGaGeS_4 , which presents a binary peritectic-type decomposition at 840°C . Four ternary invariants were found: two eutectics and two peritectics. The phase diagrams of the following systems are described: $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$, $\text{AgGaS}_2-\text{GeS}_2$, $\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{AgGaGeS}_4$, $\text{AgGaGeS}_4-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$, and $\text{Ag}_9\text{GaS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$. The system shows a large-sized glassy domain resulting from glasses of the $\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ and $\text{GeS}_2-\text{Ag}_2\text{S}$ binary systems, which does not reach the $\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Ag}_2\text{S}$ quasi binary system. Glass transition T_g and crystallization T_c temperatures decreased as silver content increased. © 1995 Academic Press, Inc.

1. INTRODUCTION

Les verres du système Ga–Ge–S sont connus pour posséder des propriétés de photosensibilité applicables en microélectronique ou en photoélectronique (1). Sachant que dans les systèmes quasi binaires $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ et $\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$, il existe de larges zones formatrices de verre, nous avons entrepris l'étude du système pseudo-ternaire $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$ dont on pouvait attendre qu'il présente un vaste domaine vitreux.

Ce système a pour particularité d'associer le cation mobile Ag^+ aux deux éléments formateurs de réseau Ga et Ge qui sont semblables d'un point de vue cristallochimique, puisque l'un et l'autre n'admettent dans leurs verres de sulfures (comme à l'état cristallisé) que des environnements tétraédriques d'atomes de soufre.

Notre premier objectif a donc été la construction du diagramme de phases, étape nécessaire pour interpréter le comportement thermique des différentes phases ternaires ou quaternaires, délimiter le domaine formateur de verre et définir les caractères physico-chimiques essentiels de ces matériaux.

Des travaux antérieurs ont déjà été réalisés sur les trois quasi binaires $\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ (2), $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ (3), et $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ (4–6).

¹ Auteur à qui toute correspondance doit être adressée.

Remarque. Pour étudier plus facilement la substitution du gallium ou de l'argent par le germanium, nous utiliserons la formulation Ge_2S_4 pour le sulfure de germanium, nous aurons ainsi le même nombre de cations métalliques pour les trois sulfures constituants. Dans les diagrammes de phases il apparaît donc Ge_2S_4 et non GeS_2 .

2. MÉTHODES DE PRÉPARATION ET TECHNIQUES D'ÉTUDE

Nous distinguerons plusieurs modes de préparation selon qu'il s'agit de matières premières ou de combinaisons ternaires ou quaternaires.

Le sulfure de gallium Ga_2S_3 est obtenu par action du sulfure d'hydrogène H_2S soit sur l'hydroxyde de gallium $\text{GaO}(\text{OH})$ soit sur le gallium métallique Ga en utilisant un four à chauffage par induction. Dans le premier procédé, l'hydroxyde, contenu dans une nacelle en carbone vitreux, est chauffé à 750°C . Quatre heures de chauffage sont nécessaires pour éliminer l'oxygène. On ne peut pas dépasser cette température car, à plus haute température, il se produit un entraînement du sulfure de gallium par le sulfure d'hydrogène. Le sulfure de gallium ainsi obtenu est la forme α' monoclinique. Dans la deuxième méthode, la sulfuration du gallium métallique débute à 750°C et devient très rapidement totale à 1200°C ; c'est alors $\text{Ga}_2\text{S}_3 \alpha'$ qui se forme en majorité en présence de GaS. Ce mélange est ensuite resulfuré à 750°C et on obtient pure la forme monoclinique α' de Ga_2S_3 .

Le sulfure de germanium GeS_2 est obtenu par union directe des éléments. Le mélange pesé en proportions convenables est introduit dans une ampoule de silice scellée sous vide ($1,31 \times 10^{-3}$ hPa) puis porté progressivement à la température de 900°C en 4 ou 5 jours. Au bout de deux jours de chauffage à cette température une trempe rapide dans l'eau est effectuée. Ce palier de deux jours à 900°C est nécessaire pour obtenir un verre homogène de couleur jaune clair, transparent dans le visible.

Le sulfure d'argent Ag_2S est obtenu par action du sulfure d'hydrogène sur le carbonate d'argent Ag_2CO_3 dans

un four à chauffage par induction à 400°C. Le refroidissement se fait lentement. Le composé obtenu se présente sous la forme d'une poudre grossière.

Pour étudier le ternaire nous avons effectué environ deux cents préparations (Fig. 1). Les sulfures ternaires et quaternaires sont préparés dans des ampoules de silice scellées sous vide et chauffées dans un four à moufle, en général jusqu'à 1100 ou 1200°C. Selon les méthodes d'étude qui seront utilisées ensuite le chauffage sera suivi soit d'une trempe rapide à l'eau, soit d'un refroidissement lent, soit encore d'un recuit à température constante afin de mettre en évidence des phases stables dans un domaine restreint de température ou d'étudier le comportement des verres avant leur cristallisation.

L'établissement du diagramme de phases a été réalisé par ATD et diffraction des rayons X. La courbe de montée en température obtenue par analyse thermique différentielle (ATD) est étalonnée à l'aide des températures de fusion de l'argent (961°C) ou de l'étain (232°C). La précision sur la mesure de la température est de l'ordre de 4°C jusqu'à 350°C environ et de 8 à 10°C au-delà.

L'analyse cristallographique des différents mélanges est faite avant et après passage à l'ATD sur un diffractomètre C.G.R. équipé d'un monochromateur à lame de quartz courbée permettant d'isoler la radiation $K\alpha$ du cuivre. Les transitions de phases ont été étudiées par diffraction des rayons X en température variable sur une chambre de Guinier-Lenné utilisant le montage Guinier-Seeman-Bohlin.

3. SYSTÈMES QUASI BINAIRES

3.1. Système GeS_2 - Ga_2S_3

Ce système a été étudié par Loireau-Lozac'h et Guitard (2). Il ne comporte aucune phase intermédiaire stable et on ne note qu'un eutectique ε_1 à 740°C pour la composition $n_1 = 0,25$ ($n_1 = \text{Ga}/(\text{Ga} + \text{Ge})$). Une vaste zone formatrice de verre, s'appuyant sur GeS_2 et s'étendant jusqu'à la composition $n_1 = 0,55$, a été mise en évidence.

3.2. Système Ag_2S - GeS_2 (Fig. 2, Tableau 1)

Cette section, qui présente les caractères typiques d'une ligne quasi binaire (3), ne renferme qu'un seul composé Ag_8GeS_6 , à fusion congruente (955°C), et deux eutectiques ε_2 et ε'_2 , correspondant respectivement aux compositions $n_2 = 0,42$ et $0,97$ ($n_2 = \text{Ag}/(\text{Ag} + \text{Ge})$). Le composé Ag_8GeS_6 , qui appartient à la famille de composés isostructuraux Ag_8MX_6 ($M = \text{Si}, \text{Ge}; X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), présente une transition de phases (7). La forme β de haute température, non trempable, est cubique à faces centrées tandis que la forme α de basse température cristallise dans le système orthorhombique (8).

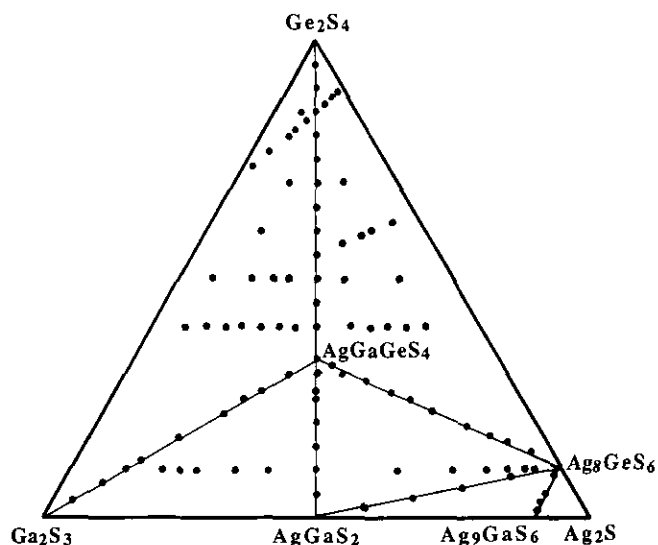


FIG. 1. Préparations effectuées dans le système Ag_2S - Ga_2S_3 - Ge_2S_4 .

Dans ce système, nous avons délimité une zone formatrice de verre qui s'étend dans le domaine de composition compris entre 0 et 67% en atomes d'argent. Ces verres synthétisés par trempe du liquide depuis 1200°C ont des T_g de l'ordre de 250°C et cristallisent vers 320°C.

3.3 Système Ag_2S - Ga_2S_3

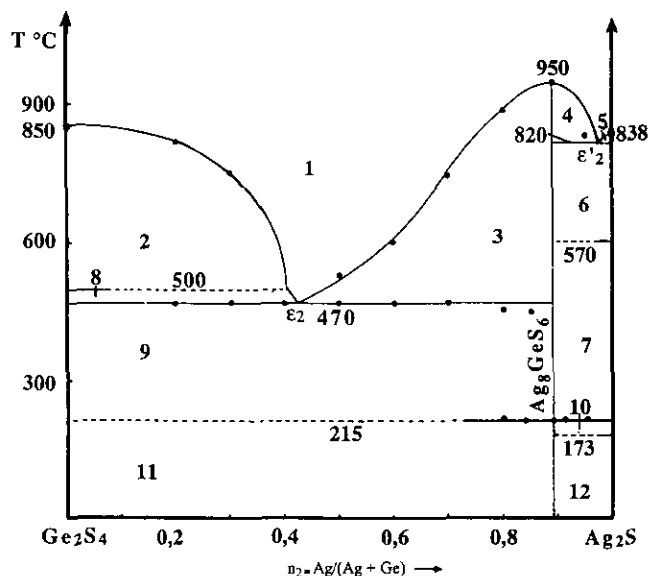
3.3.1. Bibliographie

Ce système a été étudié par plusieurs auteurs:

—Brandt et Kramer (4) décrivent trois composés intermédiaires: $\text{AgGa}_{20}\text{S}_{31}$ de type blende, à décomposition péritectique; AgGaS_2 quadratique de type chalcopyrite; Ag_9GaS_6 qui présente une transition de phases réversible à 35°C, la variété β de haute température étant cubique à faces centrées et la forme α de basse température

TABLEAU 1
Phases en équilibre dans les domaines traversés
par la section quasi binaire Ag_2S - GeS_2

Numéro des domaines	Phases en équilibre
1	L
2	$L + \text{GeS}_2 \alpha$
3	$L + \text{Ag}_8\text{GeS}_6 \beta$
4	$L + \text{Ag}_8\text{GeS}_6 \beta$
5	$L + \text{Ag}_2\text{S} \gamma$
6	$\text{Ag}_2\text{S} \gamma + \text{Ag}_8\text{GeS}_6 \beta$
7	$\text{Ag}_2\text{S} \beta + \text{Ag}_8\text{GeS}_6 \beta$
8	$L + \text{GeS}_2 \beta$
9	$\text{GeS}_2 \beta + \text{Ag}_8\text{GeS}_6 \beta$
10	$\text{Ag}_8\text{GeS}_6 \alpha + \text{Ag}_2\text{S} \beta$
11	$\text{GeS}_2 \beta + \text{Ag}_8\text{GeS}_6 \alpha$
12	$\text{Ag}_8\text{GeS}_6 \alpha + \text{Ag}_2\text{S} \alpha$


 FIG. 2. Diagramme de phases du système $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ge}_2\text{S}_4$ (Tableau 1).

orthorhombique. Les deux derniers composés sont à fusion congruente.

—Nenasheva et Finyakova (5) décrivent en plus des composés AgGaS_2 , Ag_9GaS_6 , et $\text{AgGa}_{20}\text{S}_{31}$, un composé de formule Ag_5GaS_4 qui est à fusion incongruente.

—Guittard *et al.* (6) retrouvent les deux phases AgGaS_2 et Ag_9GaS_6 mais montrent que cette dernière subit une décomposition péritectique. Ces auteurs, d'autre part, mettent en évidence, du côté de Ga_2S_3 , des solutions solides de type blende ou wurtzite mais n'observent pas la phase $\text{AgGa}_{20}\text{S}_{31}$. Ils signalent une petite zone formatrice de verre dans la région riche en Ga_2S_3 .

Nous avons repris l'étude de ce système dans le but de connaître la nature exacte de la fusion de Ag_9GaS_6 , de rechercher la phase $\text{AgGa}_{20}\text{S}_{31}$ et de nous assurer de l'existence d'une zone formatrice de verre. Pour cela nous avons étudié succinctement le ternaire $\text{Ag}-\text{Ga}-\text{S}$.

3.3.2. Etude du ternaire $\text{Ag}-\text{Ga}-\text{S}$

3.3.2.1. Systèmes binaires. Le système $\text{Ag}-\text{S}$ (9) renferme un seul composé intermédiaire Ag_2S , à fusion congruente à 838°C , présentant deux transitions de phases, l'une à 178°C , l'autre à 600°C . Il y a deux eutectiques: l'un est dégénéré du côté du soufre, l'autre correspond à la composition de 32,05% en atomes de soufre. Deux lacunes de miscibilité sont observées: l'une va de l'eutectique dégénéré à la composition de 64% en atomes d'argent et l'autre de la composition de 70% à celle de 95% en atomes d'argent; les invariants monotectiques se situent respectivement à 740 et 906°C .

Le système $\text{Ag}-\text{Ga}$ (10) est assez complexe. On note la

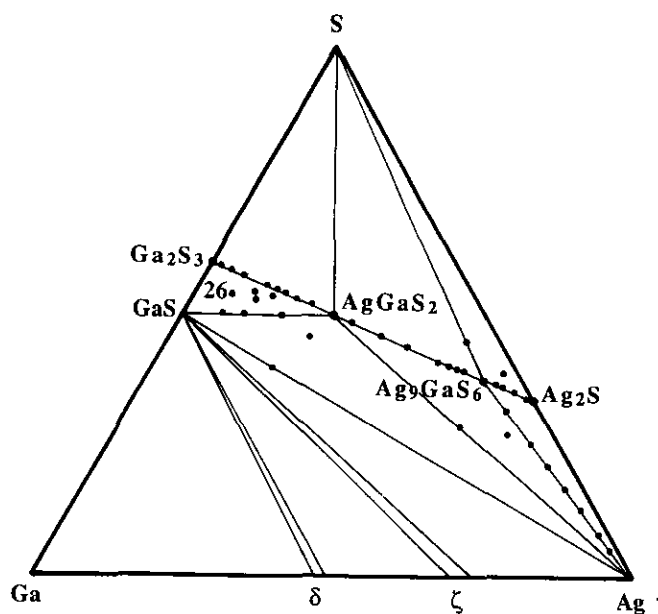
présence de deux phases à décomposition péritectique ζ et δ qui, toutes deux, ont un domaine d'homogénéité. La première, ζ , possède une transition de phases vers $375-380^\circ\text{C}$. Il existe un eutectique qui est dégénéré du côté du gallium. Enfin on observe une solution solide partielle au voisinage de l'argent.

Le système $\text{Ga}-\text{S}$ (11) comporte deux phases, GaS et Ga_2S_3 , qui sont stables de la température ambiante à la fusion, et deux autres phases, α et γ , qui ne le sont que dans un étroit intervalle de température. Trois eutectiques, deux péritectiques et une lacune de miscibilité avec un invariant monotectique à 993°C complètent la description du diagramme.

3.3.2.2. Triangulation de ternaire $\text{Ag}-\text{Ga}-\text{S}$ (Fig. 3). Les domaines de stabilité en température des différentes phases binaires et ternaires sont tels qu'il n'existe aucune température qui leur soit commune à tous. Nous avons donc choisi de faire une triangulation à une température inférieure à 326°C , température de décomposition péritectique de la phase δ ; les phases γ et α du binaire $\text{Ga}-\text{S}$ n'apparaissent pas alors.

Le découpage du ternaire a été établi par examen des diffractogrammes de produits situés à l'intersection des diverses lignes d'équilibre a priori possibles. Par cette méthode, nous avons montré que les coupes qui existent sont: $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$, $\text{AgGaS}_2-\text{GaS}$, $\text{Ag}-\text{GaS}$, $\text{GaS}-\zeta$, $\text{GaS}-\delta$, $\text{Ag}-\text{AgGaS}_2$, AgGaS_2-S , $\text{Ag}_9\text{GaS}_6-\text{S}$, et $\text{Ag}-\text{Ag}_9\text{GaS}_6$.

Aucune ligne d'invariance liée à l'existence de la phase $\text{AgGa}_{20}\text{S}_{31}$ n'ayant pu être mise en évidence, nous en concluons que cette phase n'existe pas.


 FIG. 3. Triangulation du système ternaire $\text{Ag}-\text{Ga}-\text{S}$ ($T < 326^\circ\text{C}$).

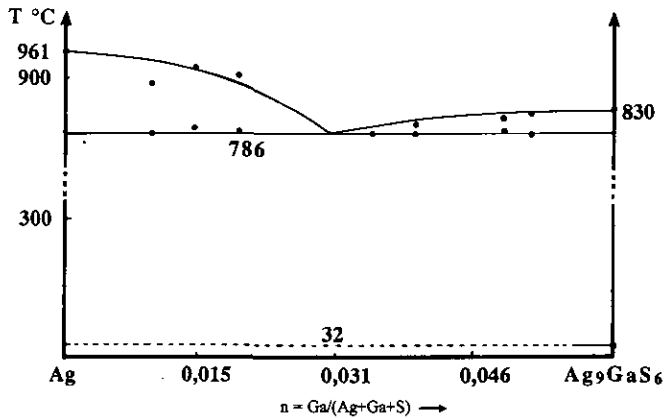


FIG. 4. Diagramme de phases du système Ag-Ag₉GaS₆.

3.3.2.3. *Etude de la section Ag-Ag₉GaS₆ (Fig. 4).*
 Cette section a été examinée afin d'établir la nature exacte de la fusion de Ag₉GaS₆. Elle ne met en évidence que deux invariants: à 786°C l'invariant correspondant à l'eutectique en "selle" et à 32°C l'invariant correspondant à la transition de phases de Ag₉GaS₆. Cette section est donc une ligne quasi binaire, ce qui confirme que Ag₉GaS₆ est un composé à fusion congruente comme l'ont montré Brandt et Kramer (4).

3.3.3. *Etude de la section Ag₂S-Ga₂S₃ (Fig. 5, Tableau 2)*

Cette section présente les caractères typiques d'une ligne quasi binaire. Nous y avons retrouvé les deux combinaisons ternaires à fusion congruente AgGaS₂ et

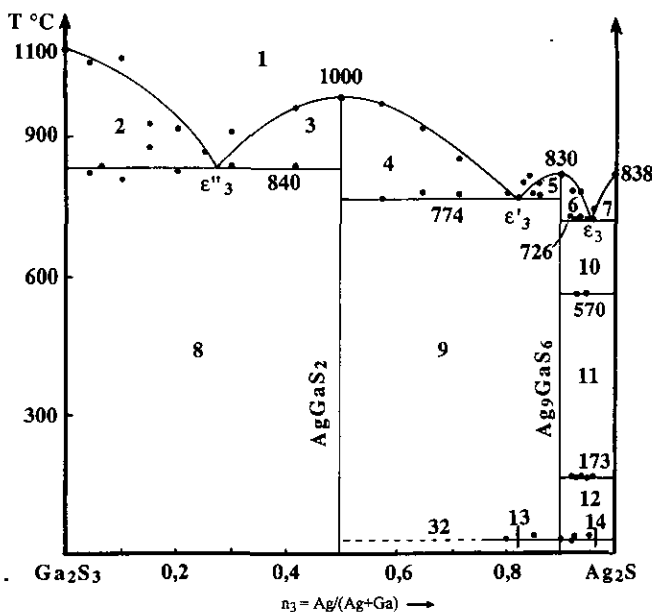


FIG. 5. Diagramme de phases du système Ag₂S-Ga₂S₃ (Tableau 2).

TABLEAU 2
 Phases en équilibre dans les domaines traversés par la section quasi binaire Ag₂S-Ga₂S₃

Numéro des domaines	Phases en équilibre
1	L
2	L + Ga ₂ S ₃
3	L + AgGaS ₂
4	L + AgGaS ₂
5	L + Ag ₉ GaS ₆ β
6	L + Ag ₉ GaS ₆ β
7	L + Ag ₂ S γ
8	Ga ₂ S ₃ + AgGaS ₂
9	AgGaS ₂ + Ag ₉ GaS ₆ β
10	Ag ₉ GaS ₆ β + Ag ₂ S γ
11	Ag ₉ GaS ₆ β + Ag ₂ S β
12	Ag ₉ GaS ₆ β + Ag ₂ S α
13	AgGaS ₂ + Ag ₉ GaS ₆ α
14	Ag ₉ GaS ₆ α + Ag ₂ S α

Ag₉GaS₆, cette dernière présentant une transition de phases à 32°C. On note la présence de trois eutectiques: à 726°C, ε₃ pour n₃ = 0,95; à 774°C, ε'₃ pour n₃ = 0,82; à 840°C, ε''₃ pour n₃ = 0,27 (n₃ = Ag/(Ag + Ga)).

Dans la région riche en Ga₂S₃ des trempes depuis 800°C suivies de recuits à 600°C conduisent toujours à l'obtention de mélanges composés de Ga₂S₃ α' et AgGaS₂. Aucune solution solide ne peut être mise en évidence. Nous pensons que l'apparition de telles solutions solides signalées par Guittard *et al.* (6) pourrait être liée à l'utilisation de Ga₂S₃ α légèrement déficitaire en soufre, les travaux de ces auteurs étant antérieurs à ceux de Pardo *et al.* (11) qui ont montré que seule la forme α' est stoechiométrique.

D'autre part, malgré de nombreux essais de trempes nous n'avons pas réussi à former des verres dans ce binaire. En revanche, pour des mélanges dont la composition est située, dans le ternaire Ag-Ga-S, sous la ligne Ag₂S-Ga₂S₃, nous obtenons des verres par trempes des liquides depuis 1200°C. L'obtention de verres par Guittard *et al.* s'explique peut-être par le fait qu'à 1200°C Ga₂S₃, même stoechiométrique, perd du soufre en raison de sa forte tension de vapeur de dissociation.

4. TRIANGULATION DU SYSTÈME TERNAIRE
 Ag₂S-Ga₂S₃-GeS₂

Ce système (Fig. 1) renferme d'une part les trois phases ternaires Ag₈GeS₆ dans le système Ag₂S-GeS₂, Ag₉GaS₆, et AgGaS₂ dans le système Ag₂S-Ga₂S₃, et d'autre part une phase quaternaire AgGaGeS₄.

La triangulation fait apparaître l'existence d'une ligne quasi binaire AgGaS₂-Ge₂S₄ qui divise le quasi-ternaire en deux sous-ternaires AgGaS₂-Ga₂S₃-Ge₂S₄ et AgGaS₂-Ag₂S-Ge₂S₄. Le composé quaternaire se situe

sur cette ligne. Par l'application de la règle de "l'alliage crucial" (12), le premier sous-ternaire $\text{AgGaS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Ge}_2\text{S}_4$ est décomposé en deux triangles par la section $\text{AgGaGeS}_4-\text{Ga}_2\text{S}_3$. Le second sous-ternaire est divisé lui en quatre triangles adjacents par les sections $\text{AgGaGeS}_4-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{AgGaS}_2-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$, et $\text{Ag}_9\text{GaS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$.

L'étude du diagramme ternaire montre qu'en dépit de la congruence de AgGaS_2 , de Ag_9GaS_6 , et de Ag_8GeS_6 , seule la section $\text{AgGaS}_2-\text{Ge}_2\text{S}_4$ est quasi binaire. C'est la seule en effet qui présente un eutectique en "selle" engendrant deux eutectiques ternaires: l'un dans le triangle $\text{AgGaGeS}_4-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Ge}_2\text{S}_4$ et le second dans le triangle $\text{AgGaGeS}_4-\text{Ag}_8\text{GeS}_6-\text{Ge}_2\text{S}_4$.

4.1. Etude de la section quasi-binaire $\text{AgGaS}_2-\text{Ge}_2\text{S}_4$ (Fig. 6, Tableau 3)

La ligne $\text{AgGaS}_2-\text{Ge}_2\text{S}_4$ partageant le triangle $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Ge}_2\text{S}_4$ en deux triangles égaux, tous les échantillons de cette ligne ont même teneur en gallium et en argent. Cette section présente les caractères typiques d'une ligne quasi binaire puisqu'elle s'appuie sur deux composés à fusion congruente, AgGaS_2 et Ge_2S_4 , et que l'eutectique ε_0 est bien en "selle". L'étude complète du système ternaire montre en effet que la vallée eutectique $E_0^1E_0^2$ traverse cette section en passant par un maximum de température (Section 4.6).

À côté de la combinaison quaternaire AgGaGeS_4 , à décomposition péritectique de type binaire (13), nous avons mis en évidence, par trempe depuis 1000°C d'échantillons à l'état liquide, un large domaine d'homogénéité qui s'étend depuis AgGaS_2 jusqu'à la

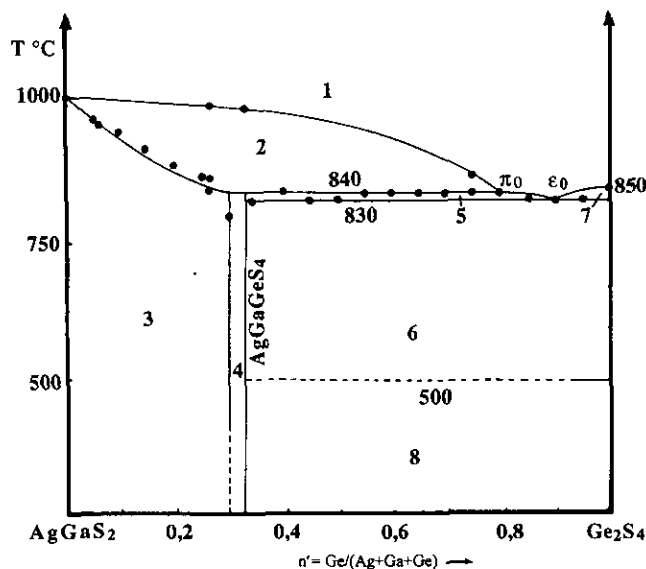


FIG. 6. Diagramme de phases du système $\text{AgGaS}_2-\text{Ge}_2\text{S}_4$ (Tableau 3).

TABLEAU 3
Phases en équilibre dans les domaines traversés par la section quasi binaire $\text{AgGaS}_2-\text{Ge}_2\text{S}_4$

Numéro des domaines	Phases en équilibre
1	L
2	L + (AgGaS_2)
3	(AgGaS_2)
4	(AgGaS_2) + AgGaGeS_4
5	L + AgGaGeS_4
6	AgGaGeS_4 + $\text{GeS}_2 \alpha$
7	L + $\text{GeS}_2 \alpha$
8	AgGaGeS_4 + $\text{GeS}_2 \beta$

composition $n' = 0,30$ ($n' = \text{Ge}/(\text{Ag} + \text{Ga} + \text{Ge})$). Les paramètres de la solution solide $\text{Ag}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_2$ ($0 \leq x \leq 0,46$) de type chalcopirite (quadratique, de groupe d'espace $I\bar{4}2d$) décroissent quand la teneur en GeS_2 augmente. La solution solide est notée (AgGaS_2). On peut remarquer que la contraction du paramètre c (3,4%) est plus importante que celle du paramètre a (0,8%) (Fig. 7). En dessous de 840°C , température de décomposition péritectique de AgGaGeS_4 , l'étendue de ce domaine reste constante.

Dans AgGaS_2 les environnements de l'argent et du gallium sont tétraédriques. Le germanium ayant lui aussi la coordination tétraédrique, il peut se mettre soit sur le site de l'argent, soit sur celui du gallium. Pour connaître le site occupé préférentiellement par le germanium une étude cristallographique sur des monocristaux de plusieurs termes de la solution solide aurait été nécessaire, mais nous n'avons pu préparer de cristaux de taille suffisante.

Dans le diagramme se manifestent trois lignes invariantes:

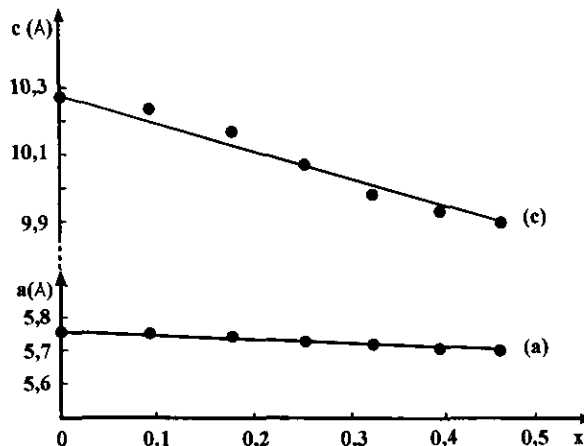
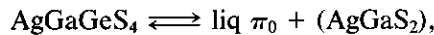


FIG. 7. Variation des paramètres de la solution solide de type chalcopirite $\text{Ag}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_2$ en fonction de x .

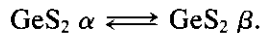
—à 840°C, celle correspondant à la fusion non congruente de la phase AgGaGeS_4 qui subit une décomposition péritectique de type binaire selon la réaction



—à 830°C, celle correspondant à l'eutectique binaire ε_0 qui se traduit par l'équilibre



—à 500°C, celle correspondant à la transition de GeS_2



4.2. Etude de la section AgGaGeS_4 – Ga_2S_3 (Fig. 8, Tableau 4)

Cette ligne s'appuie sur un composé à fusion congruente, Ga_2S_3 , et un composé à décomposition péritectique, AgGaGeS_4 . Ce n'est donc pas une ligne quasi binaire, mais une simple coupe dans le ternaire. Elle permet de localiser la position du point *a*, passage de la vallée eutectique issue de ε_3'' à 840°C et se dirigeant vers le péritectique ternaire P_0^1 à 690°C. On note deux lignes horizontales: à 750°C il s'agit de la trace horizontale du conoïde issue de Ga_2S_3 et qui s'appuie sur $\varepsilon_3' P_0^1$ et à 690°C du péritectique ternaire P_0^1 . Nous avons représenté (Fig. 9) trois surfaces réglées ou conoïdes qui sont des surfaces décrites par une droite toujours horizontale qui s'appuie, à une extrémité, sur la courbe spatiale intersection de deux nappes liquidus et à l'autre extrémité sur la verti-

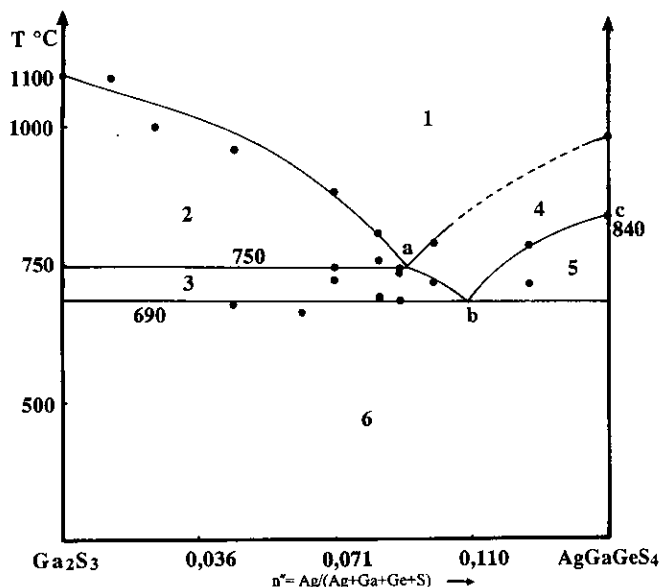


FIG. 8. Diagramme de phases du système AgGaGeS_4 – Ga_2S_3 (Tableau 4).

TABLEAU 4
Phases en équilibre dans les domaines traversés par la section AgGaGeS_4 – Ga_2S_3

Numéro des domaines	Phases en équilibre
1	<i>L</i>
2	<i>L</i> + Ga_2S_3
3	<i>L</i> + Ga_2S_3 + (AgGaS_2)
4	<i>L</i> + (AgGaS_2)
5	<i>L</i> + AgGaGeS_4 + (AgGaS_2)
6	Ga_2S_3 + AgGaGeS_4

cale qui représente la phase stoechiométrique Ga_2S_3 ou AgGaS_2 , correspondant à l'une des deux nappes en cause. Entre ces conoïdes et le plan de péritectie ternaire on observe donc deux domaines à trois phases (domaines 3 et 5 de la Fig. 8). La ligne à 750°C représente la section du conoïde 1 par le plan vertical. La section du conoïde 2 donne le tracé *ab*, et la section du conoïde 3 le tracé *bc*.

La Fig. 9 donne une représentation en perspective cavalière du sous-ternaire AgGaS_2 – Ga_2S_3 – Ge_2S_4 , l'axe des températures étant vertical on distingue les différentes vallées issues respectivement de ε_1 , ε_3'' , ε_0 , et π_0 . Ces vallées plongent jusqu'au point de l'eutectie ternaire E_0^1 . On retrouve bien les trois conoïdes tracés précédemment.

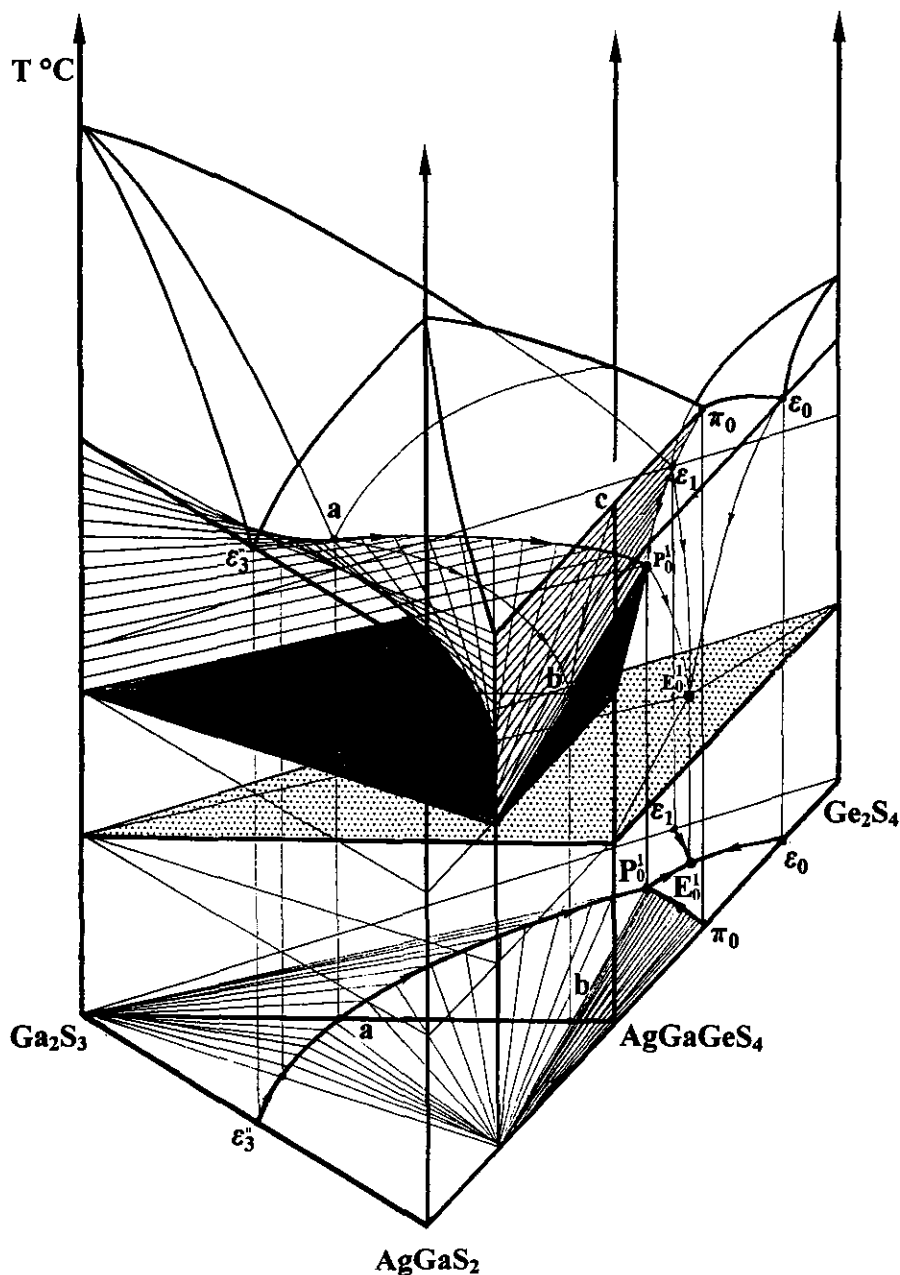
4.3. Etude de la section AgGaGeS_4 – Ag_8GeS_6 (Fig. 10, Tableau 5)

Comme la section précédente, cette ligne s'appuie sur un composé à fusion congruente, Ag_8GeS_6 , et sur un composé à décomposition péritectique, AgGaGeS_4 . Ce n'est pas une ligne quasi binaire mais une coupe dans le ternaire qui précise la position du point *d*, passage de la vallée eutectique issue de ε_1' à 774°C et se dirigeant vers le péritectique ternaire P_0^2 correspondant au triangle AgGaGeS_4 – AgGaS_2 – Ag_8GeS_6 .

La ligne à 622°C correspond à la traversée du conoïde issue de Ag_8GeS_6 et s'appuyant sur $\varepsilon_3' P_0^2$. L'invariant à

TABLEAU 5
Phases en équilibre dans les domaines traversés par la section AgGaGeS_4 – Ag_8GeS_6

Numéro des domaines	Phases en équilibre
1	<i>L</i>
2	<i>L</i> + (AgGaS_2)
3	<i>L</i> + (AgGaS_2) + AgGaGeS_4
4	<i>L</i> + $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 \beta$
5	<i>L</i> + $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 \beta$ + (AgGaS_2)
6	AgGaGeS_4 + $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 \beta$
7	AgGaGeS_4 + $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 \alpha$


 FIG. 9. Représentation en perspective du sous-ternaire $\text{AgGaS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Ge}_2\text{S}_4$.

562°C est attribué au péritectique ternaire P_0^2 et celui à 450°C est la trace de l'eutectique ternaire E_0^2 . L'invariant à 215°C correspond à la transition de phases du composé Ag_8GeS_6 .

4.4 Etude de la section $\text{AgGaS}_2-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ (Fig. 11, Tableau 6)

Cette section s'appuie sur deux composés à fusion congruente, AgGaS_2 et Ag_8GeS_6 et présente un eutectique qui n'est pas en "selle". Elle n'est donc pas quasi binaire. Elle met en évidence deux invariants: à 768°C l'in-

variant correspondant à l'eutectique et à 215°C l'invariant correspondant à la transition de Ag_8GeS_6 .

4.5. Etude de la section $\text{Ag}_9\text{GaS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ (Fig. 12, Tableau 7)

Rappelons d'abord que ces deux composés sont à fusion congruente et qu'ils présentent chacun une transformation de phases : à 32°C pour Ag_9GaS_6 et à 215°C pour Ag_8GeS_6 . Les variétés α de basse température sont stables à la température ambiante, tandis que les formes β de haute température ne peuvent être trempées.

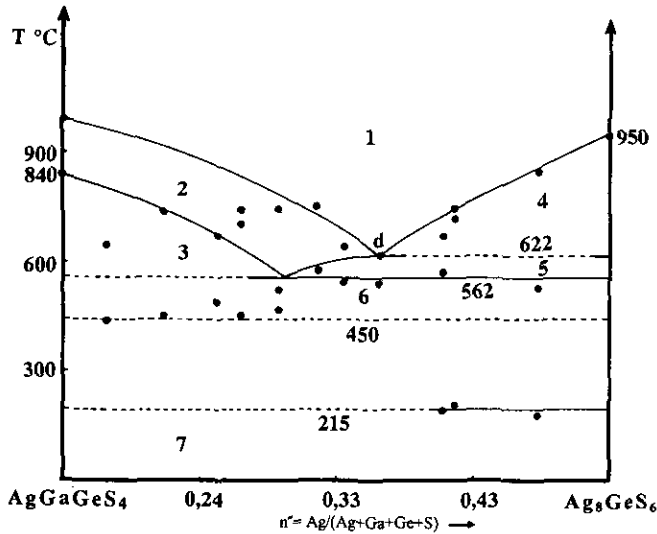


FIG. 10. Diagramme de phases du système $\text{AgGaGeS}_4\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$ (Tableau 5).

L'analyse radiocristallographique de cette section montre un domaine d'homogénéité entre les deux composés Ag_9GaS_6 et Ag_8GeS_6 , aussi bien à haute qu'à basse température. L'étude par ATD de cette section confirme l'analyse radiocristallographique puisqu'on n'y observe ni eutectique ni péritectique, mais seulement d'une part les pics qui correspondent à la traversée du fuseau formé

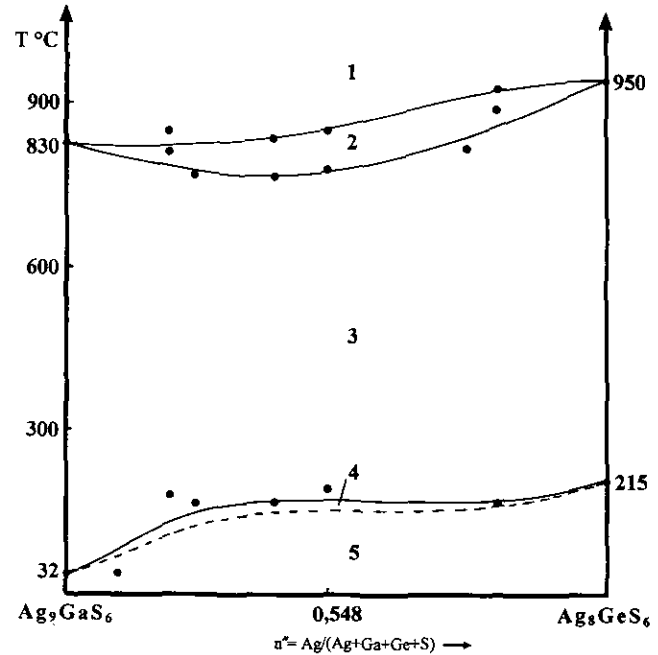


FIG. 12. Diagramme de phases du système $\text{Ag}_9\text{GaS}_6\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$ (Tableau 7).

par la région d'équilibre liquide-solide et d'autre part une série de pics situés entre 32 et 215°C correspondant à la transition de phases de la solution solide.

4.6 Evolution des équilibres solide-liquide et tracé des vallées eutectiques

Les Tableaux 8 et 9 permettent de suivre l'évolution des équilibres solide-liquide dans les triangles $\text{AgGaS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Ge}_2\text{S}_4$ et $\text{AgGaS}_2\text{-Ag}_2\text{S-Ag}_2\text{S-Ge}_2\text{S}_4$. La Fig. 13 donne le tracé des vallées eutectiques et péritectiques dans le pseudo-ternaire $\text{Ag}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3\text{-Ge}_2\text{S}_4$. On peut remarquer une répartition relativement symétrique par rapport à la section quasi binaire $\text{AgGaS}_2\text{-Ge}_2\text{S}_4$ sur laquelle se trouve le composé quaternaire AgGaGeS_4 . On peut également signaler que le triangle $\text{Ag}_9\text{GaS}_6\text{-Ag}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}_2\text{S}$ n'engendre pas d'eutectique ternaire bien que les

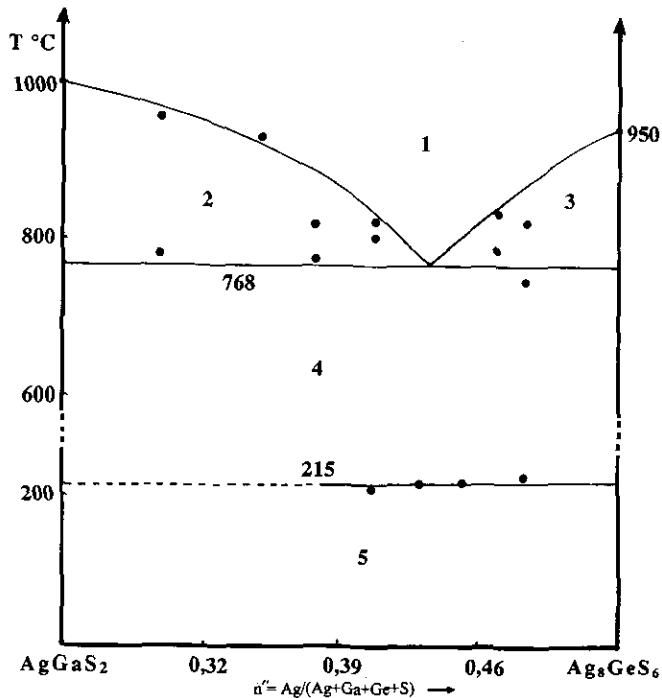


FIG. 11. Diagramme de phases du système $\text{AgGaS}_2\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$ (Tableau 6).

TABLEAU 6
Phases en équilibre dans les domaines traversés par la section $\text{AgGaS}_2\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$

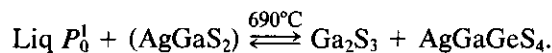
Numéro des domaines	Phases en équilibre
1	L
2	L + (AgGaS ₂)
3	L + Ag ₈ GeS ₆ β
4	AgGaS ₂ + Ag ₈ GeS ₆ β
5	AgGaS ₂ + Ag ₈ GeS ₆ α

TABEAU 7
Phases en équilibre dans les domaines traversés par la section $\text{Ag}_9\text{GaS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$

Numéro des domaines	Phases en équilibre
1	L
2	$L + \text{solution solide } \beta$
3	Solution solide β
4	Solution solide $\beta + \text{solution solide } \alpha$
5	Solution solide α

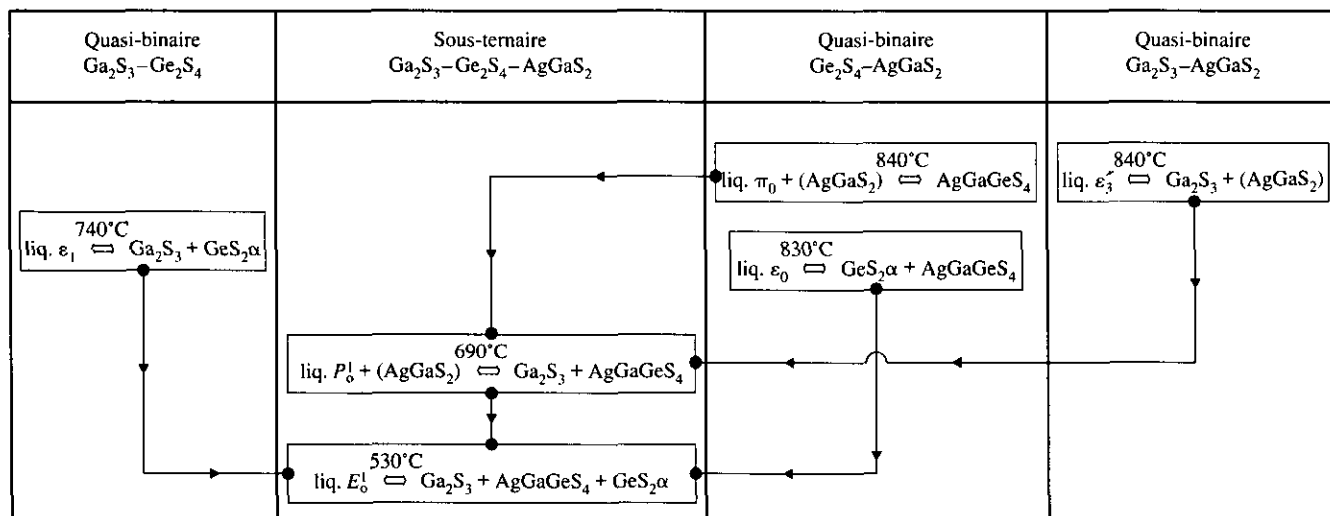
trois composés le constituant soient à fusion congruente. Ceci s'explique par la présence d'une solution solide continue entre Ag_9GaS_6 et Ag_8GeS_6 .

La vallée eutectique issue de ϵ_3'' , à 840°C , décroît progressivement, traverse au point a la section $\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{AgGaGeS}_4$ et rencontre en P_0^I , à 690°C , la vallée issue du péritectique π_0 , à 840°C , du système $\text{Ge}_2\text{S}_4-(\text{AgGaS}_2)$. L'équilibre ternaire est alors

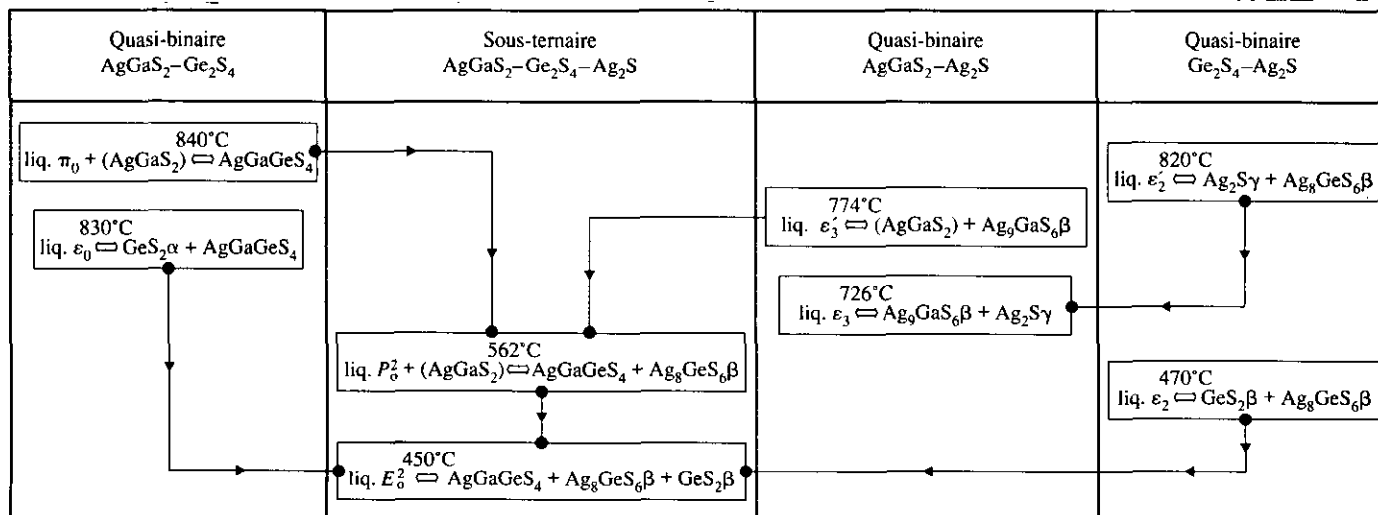


La vallée issue de P_0^I rencontre en E_0^I deux vallées, l'une issue de l'eutectique quasi binaire ϵ_0 à 830°C , du système $\text{Ge}_2\text{S}_4-(\text{AgGaS}_2)$ et l'autre issue de l'eutectique quasi bi-

TABEAU 8
Evolution des équilibres solide-liquide dans le triangle $\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Ge}_2\text{S}_4-\text{AgGaS}_2$



TABEAU 9
Evolution des équilibres solide-liquide dans le triangle $\text{AgGaS}_2-\text{Ge}_2\text{S}_4-\text{Ag}_2\text{S}$



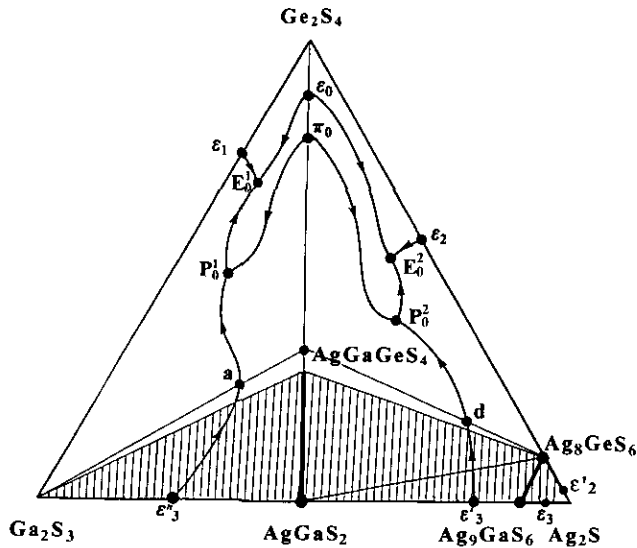
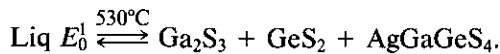
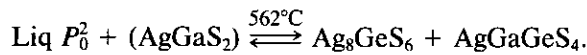


FIG. 13. Système pseudo-ternaire $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Ge}_2\text{S}_4$.

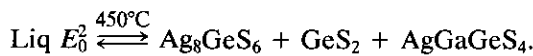
naire ε_1 , à 740°C , du système $\text{Ge}_2\text{S}_4-\text{Ga}_2\text{S}_3$. L'équilibre ternaire est alors



De même, la vallée issue de l'eutectique ε'_3 , à 774°C , traverse au point d la section $\text{Ag}_8\text{GeS}_6-\text{AgGaGeS}_4$ et rencontre en P_0^2 , à 562°C une vallée issue de π_0 . L'équilibre ternaire est alors



La vallée issue de P_0^2 rencontre en E_0^2 deux vallées, l'une issue de l'eutectique ε_0 et l'autre de l'eutectique quasi binaire ε_2 , à 470°C , du système $\text{Ge}_2\text{S}_4-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$. L'équilibre ternaire est alors



On notera la forme particulière du domaine de cristallisation du composé quaternaire à décomposition péritectique de type binaire AgGaGeS_4 .

Enfin on constatera que les deux solutions solides mises en évidence ne s'étendent pas dans le ternaire et restent limitées aux sections sur lesquelles elles se trouvent et donnent naissance à des domaines à deux phases.

5. ETUDE DES VERRES DU PSEUDO-TERNAIRE

$\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$

A notre connaissance, aucune étude n'a été publiée sur les verres de ce système.

Nous avons vu que dans le système $\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$ étudié par Loireau-Lozac'h et Guittard (2) il existe une zone

formatrice de verre dans le domaine de composition $0 \leq n_1 \leq 0,55$ ($n_1 = \text{Ga}/(\text{Ga} + \text{Ge})$). On peut imaginer, dans ces conditions, en passant dans le pseudo-ternaire $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$, que la zone formatrice de verre sera étendue, puisque le germanium et le gallium sont de bons formateurs. De plus, le désordre local introduit par la substitution du gallium par le germanium devrait conduire à l'obtention de verres plus stables et plus aisément préparés en pièces. Connaissant le diagramme de phases on pouvait envisager d'aborder avec plus de sûreté les conditions de formation des verres, et expliquer la particulière stabilité de certains d'entre eux (en relation, par exemple, avec les vallées eutectiques et les eutectiques ternaires).

Pour préparer ces verres les trois sulfures Ag_2S , Ga_2S_3 , GeS_2 sont mélangés, en proportions convenables, et introduits dans des ampoules de silice scellées sous un vide secondaire de 10^{-3} hPa. Les ampoules sont alors chauffées à 1200°C ; les chauffes sont terminées par une trempe rapide dans l'eau. Les verres obtenus sont transparents dans le visible. Ils sont jaunes lorsqu'ils contiennent peu de Ag_2S et deviennent orange et même rouges dans la région riche en Ag_2S .

Pour localiser les frontières de la zone formatrice de verre une cinquantaine d'échantillons ont été étudiés. Un vaste domaine vitreux a ainsi été mis en évidence (Fig. 14). Il s'appuie sur les quasi binaires $\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Ge}_2\text{S}_4$ et $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ge}_2\text{S}_4$, mais ne rejoint pas le troisième quasi binaire $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$, dans lequel aucun verre n'a pu être préparé. On constate que ce domaine vitreux s'étend plus dans la région riche en Ag_2S que dans la région riche en Ga_2S_3 .

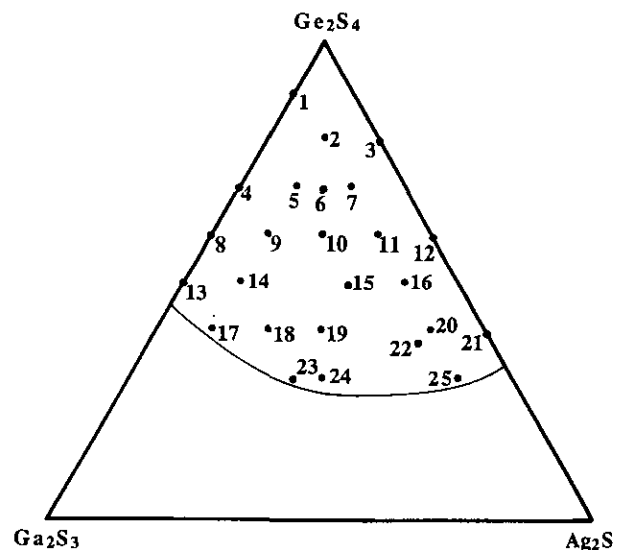


FIG. 14. Localisation de la zone vitreuse dans le pseudo-ternaire $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Ge}_2\text{S}_4$.

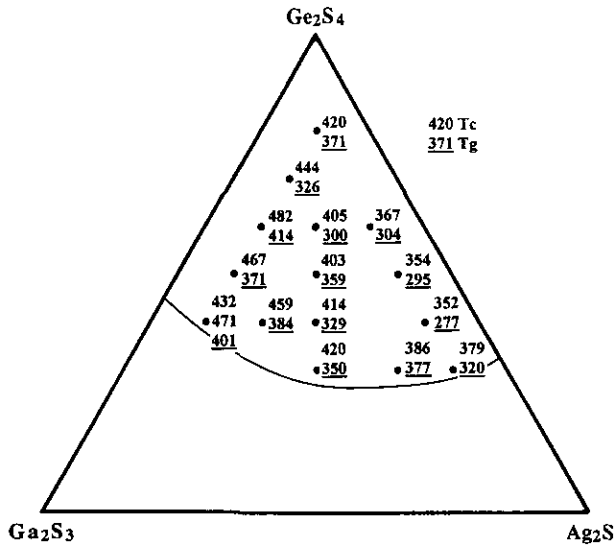


FIG. 15. Températures de transition vitreuse (T_g) et de cristallisation (T_c).

La stabilité thermique des verres a été suivie par ATD. Sur les thermogrammes la cristallisation des verres quaternaires se manifeste toujours par un pic unique exothermique. Sur la Fig. 15 sont représentées les températures de transition vitreuse T_g et de cristallisation T_c . Lors de l'étude par ATD, la transition vitreuse T_g n'apparaît pas toujours clairement. On remarque que lorsque l'on se déplace dans la région de formation vitreuse la plus riche en argent, les T_g et les T_c diminuent.

D'après Hruby (14) les matériaux vitreux de bonne qualité sont caractérisés par une valeur de la constante de formation des verres $k = (T_c - T_g)/(T_f - T_c)$ supérieure à 0,10. C'est effectivement le cas pour les verres quaternaires Ag-Ga-Ge-S que nous avons synthétisés (Tableau 10).

TABLEAU 10

Variation des T_g , T_c , et T_f ($n'' = \text{Ag}/(\text{Ag} + \text{Ga} + \text{Ge} + \text{S})$)

n''	T_g	T_c	T_f	$\Delta T = T_c - T_g$	$(T_c - T_g)/(T_f - T_c)$
0,035	371	420	839	49	0,12
0,036	326	444	770	118	0,36
0,037	414	482	771	68	0,23
0,038	401	471	751	70	0,25
		432		31	0,097
0,080	384	459	751	75	0,26
0,125	329	414	825	85	0,21
0,227	277	352	617	75	0,28
0,127	393	444	778	51	0,15
0,152	350	420	762	70	0,20
0,293	320	379	617	59	0,25

La mesure de la densité des verres a été réalisée par la détermination de la poussée d'Archimède dans le tétrachlorure de carbone. La Fig. 16 représente la variation de la densité des verres de composition $x\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-(9-x)\text{Ge}_2\text{S}_4$ avec $x = 1, 3, 4, 5$, et 6. A teneur constante en Ga_2S_3 la densité croît lorsque le rapport Ag/Ge augmente. L'étude des propriétés électriques de ces verres montre qu'ils ont un comportement conducteur de type ionique [15].

6. CONCLUSION

Le système pseudo-ternaire $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$ est caractérisé par l'existence d'une seule phase quaternaire AgGaGeS_4 , à décomposition péritectique de type binaire. Deux solutions solides donnent naissance à des domaines à deux phases: l'une est continue de Ag_8GeS_6 à Ag_9GaS_6 , et l'autre ($\text{Ag}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_2$ avec $0 \leq x \leq 0,46$) se trouve sur la section quasi binaire $\text{AgGaS}_2-\text{GeS}_2$.

Les vallées eutectiques ont une disposition relativement symétrique par rapport à cette section.

Quatre invariants ternaires ont été mis en évidence: deux eutexies et deux péritexies. La nappe de cristallisation de la phase AgGaS_2 est très étendue et celle de la phase AgGaGeS_4 est très particulière.

Un vaste domaine vitreux a été déterminé, s'appuyant sur les deux systèmes quasi binaires $\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$ et $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$, mais ne rejoignant pas le système quasi binaire $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$. Les verres sont obtenus par trempe. La préparation aisée de ceux dont les compositions sont situées le long des vallées eutectiques peut s'expliquer par un classique effet de liquidus. Les températures de transition vitreuse T_g et de cristallisation T_c décroissent en allant vers la région riche en Ag_2S . Pour les verres à teneur constante en Ga_2S_3 la densité augmente quand la teneur en Ag_2S croît.

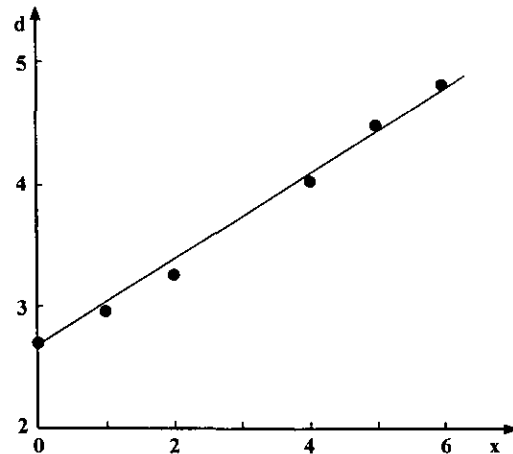


FIG. 16. Variation de la densité des verres de composition $x\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-(9-x)\text{Ge}_2\text{S}_4$ en fonction de la teneur en Ag_2S .

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier Monsieur A. Chilouet de sa collaboration technique pour la préparation et le contrôle des matières premières.

BIBLIOGRAPHIE

1. Z. G. Ivanova, *J. Mol Struct.* **245**, 335 (1991).
2. A. M. Loireau-Lozac'h et M. Guittard, *Ann. Chim.* **10**, 101 (1975).
3. N. Chbani, X. Cai, A. M. Loireau-Lozac'h, et M. Guittard, *Mater. Res. Bull.* **27**, 1355 (1992).
4. G. Brandt et V. Kramer, *Mater. Res. Bull.* **11**, 1381 (1976).
5. S. N. Nenasheva et E. F. Finyakova, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **19**, 1622 (1983).
6. M. Guittard, C. Carcaly, T. S. Kabre, P. H. Fourcroy, et J. Flahaut, *Ann. Chim.* **8**, 215 (1983).
7. O. Gorochov, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **6**, 2263 (1968).
8. G. Eulenberger, *Monatsh. Chem.* **108**, 901 (1977).
9. H. Hansen, "Constitution of Binary Alloys," p. 46. McGraw-Hill, New York, 1958.
10. H. Hansen, "Constitution of Binary Alloys," p. 21. McGraw-Hill, New York, 1958.
11. M. P. Pardo, A. Tomas, et M. Guittard, *Mater. Res. Bull.* **22**, 1677 (1987).
12. W. Guertler, *Met. Erz.* **85**, 192 (1920).
13. E. A. Pobedimskaya, L. L. Alimova, N. V. Belov, et V. V. Badi-kov, *Kristallographia* 611 (1980).
14. A. Hruby, *Czech. J. Phys. Sect. B* **22**, 1187 (1972).
15. N. Chbani, A. Ferhat, A. M. Loireau-Lozac'h, et J. Dugué, à paraître.