

Etude Radiocristallographique et calorimétrique des transitions de phase de Ag_8GeTe_6

A. KATTY ET O. GOROCHOV

Laboratoire de Physique des Solides, CNRS, 1, Place A. Briand, 92190 Meudon Bellevue, France

ET J. M. LETOFFE

Laboratoire de Thermochimie Minérale, associé au CNRS N° 116, Bât. 401, INSA, 20, Avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex, France

Received October 6, 1980; in final form December 11, 1980

De la poudre et des monocristaux de la phase Ag_8GeTe_6 ont été préparés respectivement par synthèse directe et par transport chimique en phase vapeur (agent de transport I_2). Les transitions de phase à basse température dans ce matériau ont été étudiées par analyse calorimétrique différentielle et diffraction des rayons X. Les transitions de phase sont interprétées comme une mise en ordre à basse température des ions Ag^+ .

Powder and single crystals of the Ag_8GeTe_6 phase have been prepared by direct synthesis and chemical vapor transport reaction (iodine), respectively. The low-temperature phase of this material has been investigated by differential scanning calorimetry analysis and X-ray diffraction. The phase transitions are interpreted as a result of low-temperature ordering of the Ag^+ ions.

Introduction

Dans les composés ioniques, comme AgI (1) le réseau constitué par des ions d'iode, de dimensions considérables par rapport à celles des ions argent, réalise une cage dans laquelle les ions Ag^+ peuvent se déplacer créant ainsi une conduction ionique. Pour d'autres composés comme Ag_2Te (2), la conduction ionique existe parallèlement à une conduction d'origine électronique qui provient du caractère semiconducteur de ce matériau à largeur de bande interdite moyenne. Dans les deux matériaux la conduction ionique n'est élevée que dans une phase allotropique dite de haute température. Dans les deux cas, cette phase de

haute température est caractérisée par un désordre important des ions Ag^+ distribués sur un nombre élevé de sites avec un taux moyen d'occupation de ces sites qui reste toujours fractionnaire et faible. Une étude (3-5) des composés de formule générale Ag_8MX_6 , où M est un atome de Si, Ge ou Sn et où X représente S, Se ou Te, a permis d'établir qu'il existe dans ces composés des transitions structurales à des températures comprises entre 250 et 220 K. Une étude plus récente (6) sur un monocristal de l'un des composés Ag_8GeTe_6 a permis de réaliser la structure de la phase γ de haute température de ce composé. Il est observé, comme dans d'autres conducteurs ioniques de l'argent, que les ions Ag^+ occupent un

nombre élevé de sites avec un taux d'occupation faible de ces sites. Les mesures récentes qui ont été effectuées, confirment que ce matériau présente une conductivité ionique élevée. Le rôle joué par l'atome de Ge dans Ag_8GeTe_8 par rapport à Ag_2Te est analogue à celui joué par l'atome de Rb dans Ag_4RbI_5 par rapport à AgI. Ils stabilisent à température ambiante la forme désordonnée à haute conductivité ionique qui existe au-dessus de 147 et de 145°C respectivement dans AgI et Ag_2Te (7) et (8).

Préparation

Le composé Ag_8GeTe_8 présente une fusion non congruente à 645°C (3). Les monocristaux sont obtenus par la méthode de transport en phase gazeuse avec l'iode comme agent de transport.

Les préparations par fusion Bridgman donnent des lingots polycristallins. A partir d'éléments de haute pureté le mélange $8\text{Ag} + 1\text{Ge} + 6\text{Te}$ est placé dans un tube de silice préalablement nettoyé suivant une procédure habituelle. Ce tube est ensuite scellé sous un vide poussé. Il est chauffé progressivement jusqu'à 700°C. Après 3 jours de recuit à cette température il est refroidi lentement jusqu'à la température ambiante. On obtient une masse pulvérulente qui est finement broyée et mise dans un tube de silice de 12 mm de diamètre intérieur et 200 mm de long avec de l'iode comme agent de transport. Ce tube scellé sous vide est placé dans un four multizones et porté en une semaine à la température de 500°C. Après un recuit de 15 heures à cette température on procède à l'établissement progressif (15 jours) dans le four d'un gradient de 60°C.

Après un recuit d'une semaine le four est refroidi lentement jusqu'à la température ambiante. On obtient alors dans la masse du produit des monocristaux de Ag_8GeTe_8 alors que dans la zone froide se forme un

agglomérat de cristaux plus brillants de tellurures de Ge et d'Ag.

Caractérisation des monocristaux

Pour caractériser les monocristaux de Ag_8GeTe_8 nous avons utilisé l'analyse cristallographique, la détermination du paramètre de réseau ainsi que les mesures de densité.

Les différents clichés d'oscillation, de Weissenberg et de précession indiquent que Ag_8GeTe_8 cristallise sous forme d'une maille cubique d'arête $a = 11,56(6)$ Å et de groupe spatial $F\bar{4}3m$. Les monocristaux et les poudres étudiés ont tous confirmé cette valeur du paramètre à la précision près des mesures.

Des mesures de densité ont été réalisées selon la méthode hydrostatique avec le perfluoro (1-méthyl décalin) comme liquide de densité ce dernier étant étalonné à partir d'un cristal de Si. Les résultats trouvés (densité de $\text{Ag}_8\text{GeTe}_8 = 7,22 \text{ g cm}^{-3}$) confirment la densité calculée à partir du paramètre cristallographique ($d_{\text{calc}} = 7,31(7) \text{ g cm}^{-3}$).

Etude calorimétrique des transitions de phase

Ag_8GeTe_8 présente trois transitions distinctes proches d'un changement de premier ordre. Ces transitions ont été observées par des mesures de résistivité électrique (à paraître), par analyse radio-cristallographique et par analyse calorimétrique différentielle. L'existence de telles transitions (structurales) permet d'envisager l'apparition d'un ordre dans la répartition des sites initialement occupés par les atomes d'argent.

Les mesures d'analyse calorimétrique différentielle sur poudre ont été effectuées sur un calorimètre différentiel programmé METTLER TA 2000B fonctionnant de 100 à 800 K. Les échantillons sont placés dans

des nacelles en aluminium qui sont ensuite rendues étanches par sertissage. Après des essais préliminaires à des vitesses de chauffe et de refroidissement de $3,5 \text{ K min}^{-1}$, une vitesse de 1 K min^{-1} a été adoptée. Un étalonnage préalable du calorimètre en température et en quantité de chaleur ayant été réalisé (9), l'aspect quantitatif des effets thermiques observés a pu être effectué. La précision des températures est de $\pm 0,2 \text{ K}$ dans le domaine de températures étudié (300–180 K), celle des enthalpies de transition est de $\pm 3\%$.

Au refroidissement, vers 237 K, apparaît un effet exothermique net qui s'étale ensuite jusqu'à 228 K puis à 223 K se manifeste un effet très net (Fig. 1). A plus basse température (175 K) a lieu un troisième effet d'amplitude beaucoup plus faible que les deux effets précédents.

Au chauffage, vers 173 K, apparaît le pic dû à la première transition, à 223 K se manifeste une deuxième transition puis la troisième à 245 K (Fig. 2). Ceci est parfaitement reproductible. D'un point de vue quantitatif, les températures de transition ainsi que les enthalpies et entropies des transitions II et III sont portées dans le Tableau I.

Ag_8GeTe_6 présente trois transitions distinctes proches d'un changement de premier ordre au sens thermodynamique. L'étalement de la transition observé au refroidissement n'est pas dû à deux effets distincts puisqu'au chauffage un seul pic est observé sans ambiguïté.

Lorsque la transition débute les niveaux

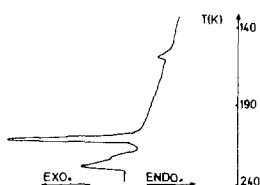


FIG. 1. Enregistrement d'A.C.D. observé au refroidissement de Ag_8GeTe_6 poudre (76 mg) à la vitesse de refroidissement de $3,5 \text{ K/min}$.

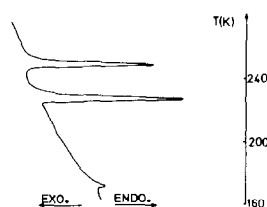


FIG. 2. Enregistrement d'A.C.D. observé au réchauffement de Ag_8GeTe_6 poudre (76 mg) à la vitesse de chauffe de $3,5 \text{ K/min}$.

d'énergie se dépeuplent brutalement (retard au changement de phase) et atteignent des niveaux énergétiques trop bas; ensuite a lieu un rééquilibrage avec une occupation statistique (étalement du phénomène jusqu'à 228 K).

Par contre au chauffage il n'y a aucun retard au changement de phase et les occupations des niveaux d'énergie se font normalement d'où l'effet net observé. Une confirmation de ceci est apportée par le calcul des enthalpies de transition qui sont les mêmes à la montée et à la descente bien que la forme du pic observé soit très différente. Dans la suite du texte nous appellerons γ la phase stable à $T > 245 \text{ K}$, β celle dont le domaine d'existence est $224 < T < 245 \text{ K}$, α celle dont le domaine d'existence est $174 < T < 224 \text{ K}$ enfin α' la phase stable à $T < 174 \text{ K}$.

Etude radiocristallographique à basse température

Les clichés de cristal tournant et ceux de Weissenberg sur une chambre munie d'un système de refroidissement permettant de descendre à la température de l'azote liquide ont permis de confirmer l'existence des transitions observées par A.C.D. Ils ont également indiqué que la phase β se distingue de la phase stable à température ambiante par une interstrate supplémentaire (Fig. 3a), la phase α par 2 interstrates (Fig. 3b) alors que la phase α' qui existe à plus basse température possède une inter-

TABLEAU I

	Transition I	Transition II	Transition III
Température (K) ^a	173,3	223,6 ± 0,2	245,3
ΔH_{TRANS} (J · mole ⁻¹)	— ^b	2730 ± 100	1740
ΔS_{TRANS} (J · mole ⁻¹ · K ⁻¹)	— ^b	12,21	7,09

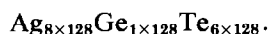
^a Deux essais ont été réalisés sur une masse de produit de 76,05 mg ($M = 1071.15$).

^b Valeurs de ΔH et ΔS environ 30 fois plus faibles que pour la transition II.

strate sous forme de trainée diffuse [Fig. 3c] pour laquelle nous n'observons plus de réflexions ponctuelles.

La phase β qui montre une interstrate a une multiplicité de 2 du paramètre de rotation $a' = 2a$. L'enregistrement des strates $0kl$ et $1kl$ de surstructure montre que l'on est en présence d'une maille quadratique avec les paramètres a' et b' en relation avec le paramètre a de la maille cubique: $a' = 2a$ et $b' = 4a$.

Aucune condition d'extinction systématique portant sur hkl n'est relevée ce qui indique pour ce réseau quadratique un groupe spatial de type primitif P. La formule de la maille élémentaire serait:



Pour les deux autres phases α et α' nous n'avons pas poussé plus loin l'identification cristallographique vue leur complexité.

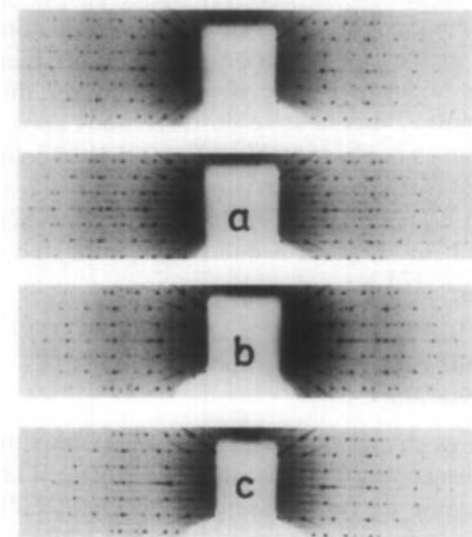


FIG. 3. (a) Interstrate de la phase β ; (b) interstrate de la phase α ; (c) interstrate de la phase α' . La lère figure représente les strates observées à température ambiante. N.B. La reproduction photographique du cliché original n'a pas permis de rendre compte des réflexions d'intensités faibles, néanmoins sur le cliché original 3b les auteurs observent très clairement trois interstrates ainsi qu'une seule trainée diffuse en ce qui concerne le cliché 3c.

Interpretation et conclusion

Ag_8GeTe_6 présente au moins trois variétés allotropiques γ , β , α . Une étude cristallographique détaillée de la phase γ a permis de mettre en évidence un désordre important des ions Ag^+ dans ce matériau. Les ions Ag^+ seraient mobiles (conductivité ionique élevée) et leur déplacement s'effectuerait entre les positions tétraédriques nombreuses formées par le réseau des ions Te^{2-} . Au refroidissement nous observons plusieurs mises en ordre successives des ions Ag^+ sous la forme de transitions de phases proche d'un changement du premier ordre. La variation d'entropie élevée qui caractérise ces transitions est compatible avec l'idée d'une mise en ordre des ions Ag^+ qui, de part leur concentration importante (8 Ag par formule molaire) et la masse atomique élevée de l'atome Ag, contribuent beaucoup à l'entropie de réseau.

L'étude radiocristallographique effectuée à basse température confirme l'existence au refroidissement d'un changement de struc-

ture qui serait lié à une mise en ordre des ions Ag^+ .

La maille de la phase β (quadratique) se décrit suivant une relation simple par rapport à la maille γ [$a' = 2a$ et $b' = 4a$]. Pour les phases β et α , toutes les réflexions, même celles d'intensités faibles conservent leur aspect relativement ponctuel. Il y a apparemment conservation de l'état de bloc cohérent des cristaux étudiés lors de la transition $\gamma \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$.

Par contre en ce qui concerne la phase α' alors que les réflexions intenses conservent l'aspect relativement ponctuel de diffractions de Bragg, les réflexions d'intensités plus faibles prennent l'aspect de traînées diffuses. On peut penser que le cristal a perdu son caractère de bloc cohérent lors de la répartition, au refroidissement, des atomes sur les sites statistiquement occupés dans la phase γ à haute température.

Le désordre important lié à mobilité des ions Ag^+ qui existe dans la phase γ disparaîtrait lors des transitions $\gamma \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \alpha$ et $\alpha \rightarrow \alpha'$, la localisation des ions Ag^+ ayant pour effet d'induire des distorsions entre les blocs (ou domaines) du cristal dont la structure locale serait ordonnée. L'étude de la

conductivité ionique (10) confirme la diminution de la mobilité ionique qui décroît lors des transitions observées au refroidissement.

En conclusion Ag_8GeTe_8 est un matériau qui montre un désordre important des ions Ag^+ à température ambiante et présente à basse température plusieurs transitions, mais cette mise en ordre semble corroborer avec l'apparition d'un désordre important entre les domaines du monocristal.

Références

1. L. W. STROCK, *Z. Phys. Chem. B* **25**, 441 (1934).
2. R. RAHLFS, *Z. Phys. Chem. B* **31**, 157 (1936).
3. O. GOROCHOV, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **266**, 1054 (1968).
4. O. GOROCHOV, *Bull. Soc. Chim. France* **6**, 2663 (1968).
5. C. W. F. T. PISTORIUS *et al.*, *High Temp.-High Pres.* **2**, 31 (1970).
6. N. RYSANEK, P. LARUELLE, ET A. KATTY, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 692 (1976).
7. C. A. TUBANDT ET E. LORENZ, *Z. Phys. Chem.* **87**, 513 (1914).
8. F. C. KRASECK ET J. DROWART, *J. Phys. Chem.* **68**, 428 (1964).
9. P. CLAUDY, B. BONNETOT, G. CHAHINE, ET J. M. LETOFFE, *Thermochim. Acta* **38**, 75 (1980).
10. A. KATTY ET O. GOROCHOV à paraître.