

Systeme As-Ge-Te

I. Diagramme de phase du systeme As_2Te_3 -GeTe. Phases stables et metastables

HAN WAN SHU, S. JAULMES, R. OLLITRAULT-FICHET,
ET J. FLAHAUT

*Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, Laboratoire associé au CNRS
UA 200, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de
Paris-Luxembourg, 4, Avenue de l'Observatoire 75270,
Paris Cedex 06, France*

Received July 7, 1986

Ce système comprend, en fonction des compositions x croissantes ($x = \text{at. Ge/at. Ge} + \text{at. As}$): une phase située vers $x = 0.08$, se décomposant à l'état solide à 356°C; une série de phases $As_2Ge_nTe_{3+n}$, étroitement apparentées au plan structural, dont les 4 premières présentent des décompositions péritectiques, et les suivantes (jusque vers $n = 15$), des décompositions à l'état solide; une phase de composition probable $As_2Ge_{38}Te_{41}$, décomposée à l'état solide vers 372°C; une solution solide cubique type NaCl formée à partir de la variété β -GeTe, stable uniquement à haute température. De plus, des matériaux métastables sont obtenus, par refroidissement suffisamment rapide à partir des liquides pour les compositions As_2Te_3 et As_4GeTe_7 ; ces phases se décomposent à l'ATD par un phénomène exothermique. L'eutectique est à $x = 0.12$ et $T = 370^\circ\text{C}$. © 1987 Academic Press, Inc.

The following phases are observed, as a function of increasing x values ($x = \text{at. Ge/at. Ge} + \text{at. As}$): a phase near $x = 0.08$, which is decomposed in the solid state at 356°C; a series of structurally related $As_2Ge_nTe_{3+n}$ phases, the first four of which have peritectic decompositions and the following ones (to about $n = 15$) have decompositions in the solid state; a phase of probable composition $As_2Ge_{38}Te_{41}$, which is decomposed in the solid state at about 372°C; and a NaCl-type solid solution formed from the β variety of GeTe which is only stable at high temperature. Moreover metastable phases are obtained, by sufficiently fast coolings from the liquid, for the As_2Te_3 and As_4GeTe_7 compositions; these phases are decomposed by heating in a DTA apparatus, with an exothermic effect. The eutectic is at $x = 0.12$ and $T = 370^\circ\text{C}$. © 1987 Academic Press, Inc.

Introduction

Nous avons entrepris l'étude du système ternaire Ge-As-Te, afin de mieux comprendre les caractéristiques thermiques du très large domaine formateur de verre qu'on y observe et sur lesquelles nous reviendrons ultérieurement.

Ce système ternaire comprend une section quasi-binaire essentielle: As_2Te_3 -GeTe, à laquelle est consacré ce mémoire.

Le diagramme de phase de ce système binaire a été précédemment décrit par Abrikosov *et al.* (1). Nous en donnons, figure 1, une représentation qui utilise en abscisses le rapport atomique Ge/Ge + As et non le rapport moléculaire des constituants, comme le faisaient les précédents auteurs. On y observe une solution solide formée à partir de As_2Te_3 , 3 combinaisons As_4GeTe_7 , $As_2Ge_2Te_5$ et $As_2Ge_4Te_7$ et un domaine d'homogénéité depuis la variété

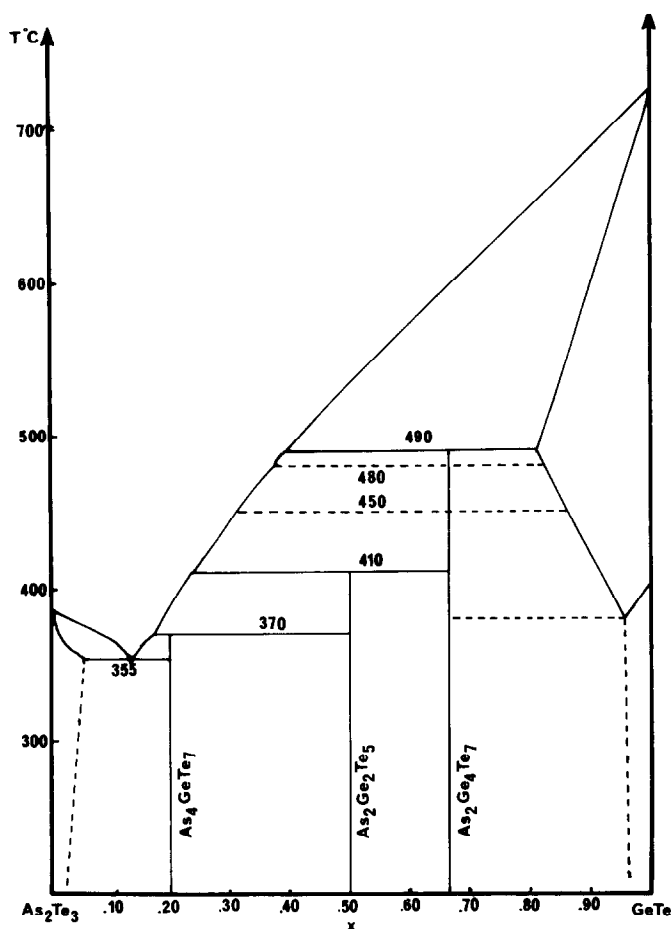


FIG. 1. Diagramme de phase du système As_2Te_3 -GeTe d'après Abrikosov *et al.* (1). Les concentrations sont données ici par le rapport atomique $x = \text{Ge}/(\text{Ge} + \text{As})$.

stable à haute température de GeTe, cubique type NaCl.

Au cours de notre étude, nous avons constaté l'existence d'un nombre élevé de phases intermédiaires, dont la plupart se rattachent à une même famille structurale, de composition $\text{As}_2\text{Ge}_n\text{Te}_{3+n}$. L'étude de la structure de ces composés a été réalisée (Han Wan Shu *et al.* (2, 3)) et nous ne décrivons ici que leur comportement thermique.

Nous avons de plus observé la formation de phases métastables, obtenues par trempe des produits fondus, pour les com-

positions riches en As_2Te_3 , dont les structures se rattachent aux précédentes. Bien qu'elles n'appartiennent pas au diagramme de phase, nous décrivons pour commencer leurs conditions de formation et leur comportement thermique en raison des interférences qu'elles présentent avec les phases normalement présentes dans le diagramme. Leurs structures seront décrites avec celles des différents termes de la famille $\text{As}_2\text{Ge}_n\text{Te}_{3+n}$ (Han Wan Shu *et al.* (3, 9)).

Dans ce qui suit, les compositions seront définies par le rapport atomique $x = \text{at. Ge}/\text{at. Ge} + \text{at. As}$.

I. Phases métastables

Nous avons montré, au cours de l'étude du diagramme binaire As-Te (4), que le composé As_2Te_3 , lorsqu'il est refroidi depuis l'état liquide, donne, suivant les conditions de refroidissement, l'une des trois phases suivantes:

refroidissement très rapide: verre;

refroidissement moins rapide: phase β - As_2Te_3 rhomboédrique;

refroidissement lent ($5^\circ\text{C}/\text{mn}$ ou plus lent): α - As_2Te_3 monoclinique.

Seule la phase α - As_2Te_3 monoclinique appartient au diagramme de phase As-Te. La phase β rhomboédrique est métastable à toute température de l'état solide.

De façon parallèle, une phase métastable de formule As_4GeTe_7 peut être obtenue dans le système As_2Te_3 -GeTe. Lorsqu'un produit fondu, de composition $x = 0.20$, est soumis à un refroidissement très rapide (ampoule scellée de petit diamètre: 6 mm; masse peu importante: 0.5 g; trempe dans l'eau froide depuis 450° - 500°C), on obtient un verre. Lorsque le refroidissement est lent, inférieur à $5^\circ\text{C}/\text{mn}$, il apparaît les phases caractéristiques du diagramme de phases: α - As_2Te_3 monoclinique et As_2GeTe_4 . Lorsqu'enfin le refroidissement est effectué à vitesse intermédiaire (5° ou $10^\circ\text{C}/\text{mn}$) la phase As_4GeTe_7 prend naissance.

La phase As_4GeTe_7 est métastable car, d'une part, elle ne peut être obtenue que par refroidissement suffisamment rapide du liquide d'autre part, elle se décompose lorsqu'on la chauffe progressivement en analyse thermique différentielle (ATD) à la vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{mn}$, avec un phénomène exothermique, vers 240°C , en donnant un mélange de α - As_2Te_3 monoclinique et de As_2GeTe_4 . Cette phase n'appartient donc pas au diagramme d'équilibre de phases du système As_2Te_3 -GeTe.

Le caractère remarquable de ce composé est que son diffractogramme de rayons X

présente les mêmes caractéristiques que ceux des phases $\text{As}_2\text{Ge}_n\text{Te}_{3+n}$ (3). En utilisant la même approche structurale que pour les composés $\text{As}_2\text{Ge}_n\text{Te}_{3+n}$, le contenu de la maille trigonale de As_4GeTe_7 est fait de deux motifs As_2Te_3 et d'un motif GeTe superposés. Les intensités des raies de diffraction, calculées à partir de ce modèle conduisent à un diagramme de diffraction sensiblement identique à celui que l'on observe (3).

Ainsi, le composé As_4GeTe_7 , comme β - As_2Te_3 obtenu dans des conditions semblables, ont des structures qui se rattachent à celles de la famille $\text{As}_2\text{Ge}_n\text{Te}_{3+n}$.

II. Diagramme de phase

Les diverses compositions ont été préparées par union directe des trois éléments, en ampoule scellée sous vide; le chauffage est réalisé successivement 5-8 heures à 800°C , 2 heures à 1000°C , et enfin 2 semaines à 350°C . Ce recuit prolongé est nécessaire pour obtenir un équilibre thermodynamique convenable. Le diagramme de phase a été construit par analyse thermique différentielle et diffraction de rayons X en températures croissantes puis décroissantes (chambre Guinier-Lenné). La détermination des phases intermédiaires a été réalisée par diffraction de rayons X de tous les produits préparés, recuits ou soumis à l'ATD ou trempés. Leur étude structurale préalable a été nécessaire afin d'en définir les compositions (Han Wan Shu *et al.* (2)).

Le diagramme de phase obtenu est représenté dans la figure 2. Il est assez comparable à celui décrit par Abrikosov *et al.* (1) en ce qui concerne les températures des liquidus et des invariants. La principale différence porte sur l'eutectique que nous situons à 370°C , et non à 355°C , cette dernière température étant en réalité liée à la décomposition à l'état solide d'une nouvelle phase de composition voisine de $x = 0.08$.

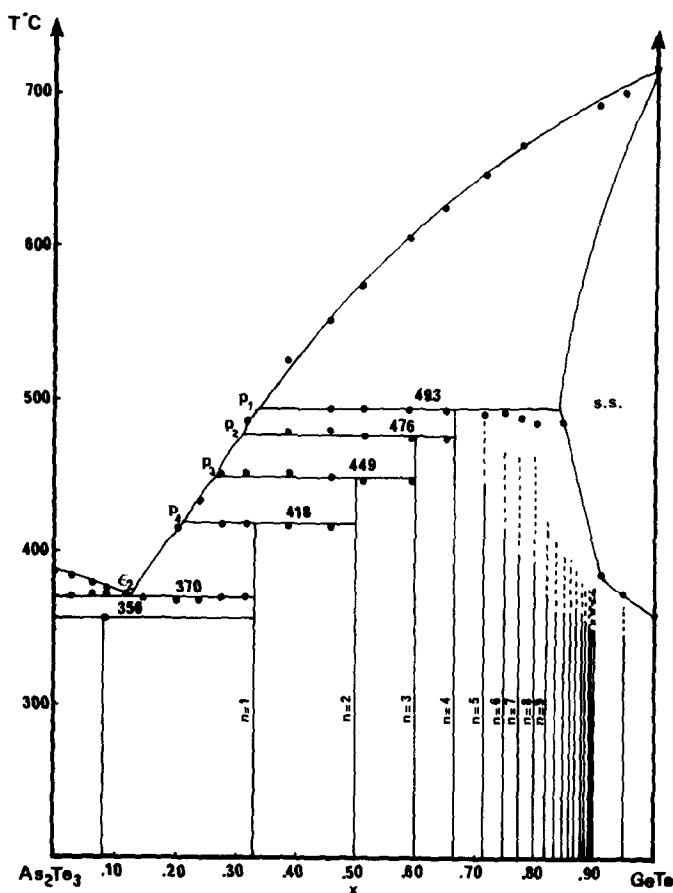


FIG. 2. Diagramme de phase du système $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-GeTe}$ d'après notre étude.

On notera des différences plus importantes relativement aux combinaisons formées. Tandis qu'Abrikosov et al signalent deux séries de pics à 450° et 480°C sans en donner l'origine, nous avons constaté que ces lignes correspondent à la décomposition péritectique de combinaisons intermédiaires. Finalement les 4 lignes invariantes que nous observons à 418°, 449°, 476° et 493°C sont liées à la décomposition peritectique des 4 premiers termes de la famille $\text{As}_2\text{Ge}_n\text{Te}_{3+n}$.

III. Phases cristallisées stables à basse température

Les phases ont été mises en évidence à l'aide de préparations effectuées pour des

valeurs successives de x différent de 0.05.

Nous les diviserons en trois groupes, suivant leurs caractéristiques structurales, qui correspondent à des régions de compositions bien différenciées du système.

III.1. Région de composition $0 < x < 0.20$

Vers $x = 0.08$, une phase apparaît au cours de refroidissements très lents ($0,1^\circ\text{C}/\text{mn}$) de produits initialement fondus vers 450°C, ou au cours de recuits prolongés, vers 320°–350°C, de produits préparés à plus haute température.

La cinétique de formation de ce composé est relativement lente. On ne l'obtient pas, par exemple, lorsque des produits fondus vers 450°C sont refroidis à la vitesse de

10°C/mn: il se forme alors le mélange des phases métastables As_4GeTe_7 et $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ rhomboédrique.

De la même façon le mélange des phases métastables As_4GeTe_7 et $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ rhomboédrique (voir section 1), lorsqu'il est soumis à l'ATD avec une vitesse d'échauffement de 5°C/min, ne se transforme pas en cette phase. Bien qu'un phénomène exothermique ait lieu vers 225°C, et corresponde à un retour à l'équilibre, c'est un mélange de $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ monoclinique et de As_2GeTe_4 qui est obtenu.

Cette phase, soumise à l'analyse thermique, subit une transformation endothermique à 356°C, correspondant à sa décomposition. Celle-ci se produit à l'état solide, puisque cette température est inférieure à celle de l'eutectique.

III.2. Région de compositions $0.20 < x < 0.85$ —Phases $\text{As}_2\text{Ge}_n\text{Te}_{3+n}$

Rappelons qu'Abrikosov *et al.* (1) décrivent trois combinaisons intermédiaires pour $x = 0.20$ (As_4GeTe_7), $x = 0.50$ ($\text{As}_2\text{Ge}_2\text{Te}_3$) et $x = 0.666$ ($\text{As}_2\text{Ge}_4\text{Te}_7$).

Pour notre part, nous avons constaté l'existence d'une série de phases répondant à la formule générale $\text{As}_2\text{Ge}_n\text{Te}_{3+n}$, et dont tous les termes allant de $n = 1$ à 8 ont été identifiés avec certitude, tandis que les termes suivants jusqu'à $n \approx 15$ (soit $x \approx 0.88$) paraissent exister, sans qu'il ait été possible de caractériser individuellement leurs réseaux cristallins, en raison de la proximité des compositions des phases successives.

Les diffractogrammes de rayons X de toutes ces phases présentent des analogies remarquables dans la disposition relative des réflexions les plus intenses, qui de plus montrent une évolution régulière dans les angles de Bragg en fonction de la composition. Seules les réflexions faibles diffèrent, souvent profondément, d'une phase à l'autre. Les études structurales que nous avons entreprises à leur sujet sont développées

dans d'autres mémoires (Han Wan Shu *et al.* (3, 9)). Il résulte de ces travaux que les composés $\text{As}_2\text{Ge}_n\text{Te}_{3+n}$ sont tous formés des mêmes motifs structuraux, constitués de feuillets As_2Te_3 alternant avec n feuillets GeTe. Tous les atomes ont des environnements pseudo-octaédriques. Les mailles sont trigonales de groupe spatial $P\bar{3}m1$ (pour $n = 2, 5, 8, \dots$) ou rhomboédriques de groupe spatial $R\bar{3}m$ (pour $n = 1, 3, 4, 6, 7, \dots$).

Le comportement thermique de ces phases diffère suivant la valeur de n . Pour $n = 1$ à 4, les composés présentent une décomposition péritectique, à des températures croissant de 418°C pour $n = 1$ à 493°C pour $n = 4$. Pour $5 \leq x \leq 8$ on n'observe plus de palier de décomposition péritectique, et il semble que ces phases se décomposent à l'état solide vers 490°C. Enfin pour $n > 8$, les phases se transforment à des températures comprises entre 400° et 380°C en la solution solide cubique à faces centrées, qui n'existe qu'à température élevée. Ces dernières transformations ont été suivies par diffraction de rayons X en température croissante; le passage des phases $\text{As}_2\text{Ge}_n\text{Te}_{3+n}$ à la solution solide type NaCl est très rapide; les domaines diphasés qui normalement doivent les séparer ne sont pas perceptibles et sont probablement très étroits.

III.3. Région de compositions $0.85 < x < 1$

Dans cette région de compositions une seule phase est présente au voisinage de $x = 0.95$. Son diagramme de rayons X, bien qu'il conserve l'allure générale des précédents pour les réflexions les plus intenses, s'en distingue par des réflexions supplémentaires dont les intensités ne sont pas faibles.

Ce diagramme présente par contre toujours d'assez grandes analogies avec la variété non stoechiométrique $\gamma\text{-GeTe}_{1+x}$, déficiente en germanium, dont la composition

s'étend entre 50.7 et 51.8 at Te p. cent vers 300°C (Legendre *et al.* (5, 6)) ou entre 50.3 et 50.9 at Te p. cent (Bigvava *et al.* (7)), sans qu'il y ait de variations appréciables des paramètres (Bigvava *et al.* (7)). La structure, décrite sous une symétrie orthorhombique sans preuves certaines, est jusqu'ici inconnue. Les paramètres publiés par Bigvava *et al.* (7) sont:

$$a = 11.77 \text{ \AA}, \quad b = 4.152 \text{ \AA}, \quad c = 4.352 \text{ \AA}$$

soit approximativement $a = 2a_0$, $b \approx c \approx a_0\sqrt{2}/2$, a_0 étant le paramètre du réseau cubique type NaCl de $\beta\text{-GeTe}$.

Il est possible que le domaine d'homogénéité de $\gamma\text{-GeTe}_{1+x}$ s'étende à l'intérieur du ternaire As-Ge-Te et atteigne la section $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-GeTe}$ au voisinage de $x = 0.95$.

Pour les compositions comprises entre cette phase et GeTe, on n'obtient que des mélanges de ces deux composés, GeTe étant alors sous sa forme stable à basse température, rhomboédrique $\alpha\text{-GeTe}$.

Cette phase se décompose vers 372°C , température voisine de la décomposition de $\gamma\text{-GeTe}_{1+x}$ (365°C d'après Legendre *et al.* (5, 6)).

IV. Phase cristalline stable à haute température—Solution solide type NaCl

Le composé GeTe présente un dimorphisme, avec passage vers 400°C d'une phase α , rhomboédrique, stable à basse température, à une phase β , cubique type NaCl, stable à haute température. Tandis que la phase rhomboédrique ne forme qu'un étroit domaine d'homogénéité (entre $z = 0.501$ et $z = 0.505$ avec $z = \text{Te}/(\text{Ge} + \text{Te})$ exprimé en atomes) vers 300°C , la phase cubique présente un très large domaine dont l'étendue maximale observée vers 500°C va de $z = 0.495$ à 0.519 (Legendre *et al.* (5, 6)). Seule cette phase cubique donne naissance, dans le système $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-GeTe}$, à un domaine d'homogénéité de même structure. Mais, tout comme pour la

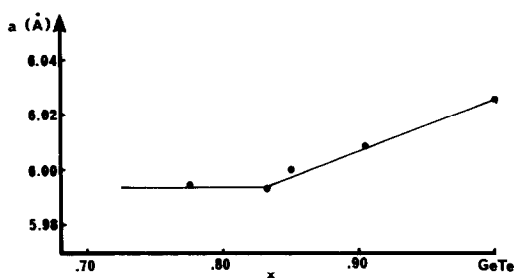


FIG. 3. Evolution du paramètre a de la solution solide β , type NaCl, mesurée à 500°C , en fonction de la composition.

forme $\beta\text{-GeTe}$, stable à haute température, ce domaine ne peut être trempé sans subir des transformations.

La phase type NaCl non altérée ne peut être observée que sur les diagrammes de rayons X réalisés à température suffisamment élevée. Nous avons signalé au section III.2 que le diagramme de rayons X en température croissante montre nettement sa formation rapide à partir des phases de basse température, à des températures variant de 380° à 400°C lorsque x décroît depuis GeTe à 0,85.

L'étendue en composition du domaine d'homogénéité a été établie de deux façons différentes:

(1) Par diffraction de rayons X en chambre chauffante Guinier-Lenné. La variation du paramètre a de la solution solide, en fonction de la composition x , mesurée à la température de 500°C , montre que la décroissance du paramètre a lorsque la teneur en As_2Te_3 augmente, cesse pour une composition voisine de $x = 0,83$ (fig. 3).

(2) Par analyse thermique différentielle. Le pic endothermique relatif à la décomposition péritectique de la phase $\text{As}_2\text{Ge}_4\text{Te}_7$, à 493°C , cesse d'être observé entre $x = 0,775$ et $x = 0,83$, au moment où le point figuratif du système pénètre dans le domaine de la solution solide. A cette température, le domaine présente son étendue maximale.

L'étendue en température du domaine

d'homogénéité a été établie également de deux façons:

(1) Par l'examen des diagrammes de Guinier-Lenné. Le passage des phases cristallisées stables à basse température à la phase type NaCl de haute température se produit brutalement à une température qu'il est cependant difficile d'évaluer exactement en raison de la géométrie du faisceau de rayons X qui conduit à une superposition partielle des phases au moment de la transition. La température de transition est déterminée en un point où les premières phases n'ont pas encore complètement disparu, et où la phase type NaCl n'a pas encore atteint sa pleine intensité. Elle est en bon accord avec la détermination suivante.

(2) Par l'examen des pics observés *par ATD à l'échauffement* (mais pas au refroidissement). Ils indiquent soit la limite supérieure d'existence des phases cristallisées stables à basse température, soit la limite inférieure du domaine type NaCl, soit les deux phénomènes superposés. En réalité les deux séries de températures sont probablement très proches les unes des autres et nous fournissent avec une bonne approximation la forme du domaine vers les basses températures. On note que la limite inférieure de celui-ci se déplace vers des températures d'autant plus élevées que la teneur en As_2Te_3 augmente. Les pics ne sont plus observés en deçà de $x = 0,85$, bien que le domaine existe encore pour cette composition, en raison de la forte pente de la limite du domaine.

La limite supérieure du domaine type NaCl n'a pas été observée à l'ATD.

Conclusion

Le diagramme que nous décrivons est présenté comme un quasi-binaire, ce qui implique que les composés As_2Te_3 et GeTe

aient des fusions congruentes. Or les diagrammes de phases As-Te et Ge-Te publiés par les différents auteurs (voir Han Wan Shu *et al.* (8)) ont des positions divergentes sur le caractère congruent ou non de ces deux composés. Cependant, lorsqu'une non congruence est envisagée, elle est chaque fois à la limite d'une véritable congruence.

Au cours de notre étude du système ternaire As-Ge-Te (Han Wan Shu *et al.* (8)), la vallée eutectique située au voisinage de As_2Te_3 et qui correspond à l'eutectique du système As_2Te_3 -GeTe, est en forme de selle, ce qui nous confirme le caractère congruent de As_2Te_3 . Par contre nous ne disposons pas d'informations aussi nettes relativement à GeTe, la description du diagramme ternaire étant également compatible avec une fusion congruente comme avec une fusion non congruente, peu éloignée de la congruence.

References

1. N. KH. ABRIKOSOV, T. P. KOZHARINA, G. M. ORLOVA, ET V. R. PANUS, *Vestn. Leningr. Univ., Fiz., Khim.* **1**, 146 (1977).
2. HAN WAN SHU, S. JAULMES, A. MAZURIER, ET R. OLLITRAULT-FICHET, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. II* **302**, 557 (1986).
3. HAN WAN SHU, S. JAULMES, ET J. FLAHAUT, *J. Solid State Chem.*, à paraître.
4. HAN WAN SHU, S. JAULMES, ET J. FLAHAUT, *Mater. Res. Bull.* **21**, 1509 (1986).
5. B. LEGENDRE ET C. SOULEAU, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C* **284**, 315 (1977).
6. B. LEGENDRE, Thèse de Doctorat ès Sciences Physique, Paris (1976).
7. A. D. BIGVAVA, A. A. GABEDAVA, E. D. KUNCHULIYA, ET R. R. SHVANGIRADZE, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **17**, 2162 (1981).
8. HAN WAN SHU, R. OLLITRAULT-FICHET, ET J. FLAHAUT, *J. Solid State Chem.* **69**, 55 (1987).
9. S. JAULMES, HAN WAN SHU, ET A. MAZURIER, *Acta Crystallogr.*, sous presse.