

Mémoire / Full paper

# Propriétés thermiques et optiques des verres du système $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—As}_2\text{S}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$

N'dri Kouamé<sup>a,\*</sup>, Joseph Sei<sup>a</sup>, Denise Houphouët-Boigny<sup>a</sup>, Gabrielle Kra<sup>a</sup>,  
Jean-Claude Jumas<sup>b</sup>, Josette Olivier-Fourcade<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de chimie des matériaux inorganiques, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire

<sup>b</sup> Laboratoire des agrégats moléculaires et des matériaux inorganiques (LAMMI), UMR 5072, université Montpellier-2,  
2, place Eugène-Bataillon, case courrier 015, 34095 Montpellier cedex 5, France

Reçu le 29 septembre 2006 ; accepté après révision le 23 février 2007

Available online 8 April 2007

## Résumé

La zone de formation des verres du système  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—As}_2\text{S}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$  est très étendue. Le composé  $\text{As}_2\text{S}_3$  favorise la formation des verres préparés et leur stabilité. Ces derniers présentent une seule température de transition vitreuse ( $T_g$ ), qui varie globalement de 167 à 214 °C. Elle baisse quand la teneur en  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  augmente. Ce composé semi-métallique favorise la cristallisation des verres en plusieurs étapes. Alors que le gap optique ( $E_g$ ) augmente avec la teneur en  $\text{As}_2\text{S}_3$  dans les systèmes binaires  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—As}_2\text{S}_3$  et  $\text{As}_2\text{S}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ , il est pratiquement constant dans le ternaire sur la coupe à 20% de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , et vaut en moyenne 1,04 eV. **Pour citer cet article :** N. Kouamé et al., *C. R. Chimie* 10 (2007).

© 2007 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

## Abstract

**Thermal and optical properties of glasses of the  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—As}_2\text{S}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$  system.** The glass-forming region of  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—As}_2\text{S}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$  is very wide. The  $\text{As}_2\text{S}_3$  compound supports the formation of prepared glasses and their stability. They have only one glass-transition temperature ( $T_g$ ), which varies from 167 to 214 °C. It drops when the content of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  increases. This semi-metal compound supports the crystallization of glasses in several stages. Whereas the optical gap ( $E_g$ ) increases with the content of  $\text{As}_2\text{S}_3$  in the  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—As}_2\text{S}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{—As}_2\text{S}_3$  binary systems, it is practically constant in the ternary one on the cut with 20% of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , and is worth on average 1.04 eV. **To cite this article:** N. Kouamé et al., *C. R. Chimie* 10 (2007).

© 2007 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

*Mots-clés :* Verres ; Transition vitreuse ; Cristallisation ; Stabilité ; Gap optique ; Seuil d'absorption optique

*Keywords:* Glasses; Glass transition; Crystallization; Stability; Optical gap; Optical absorption edge

## 1. Introduction

Cette étude concerne les propriétés thermiques et optiques des verres du système  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—As}_2\text{S}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ .

\* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : [ezekmk@yahoo.fr](mailto:ezekmk@yahoo.fr) (N'dri Kouamé).

Il s'agit d'étudier l'effet, sur les propriétés thermiques et optiques des verres du système binaire  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ – $\text{As}_2\text{S}_3$  déjà étudiées [1–4] et [5,6], de l'addition du composé  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , qui ne forme pas de verre en raison de son caractère semi-métallique.

## 2. Synthèse des verres

Les échantillons ont été préparés par union directe de l'arsenic, de l'antimoine, du tellure et du soufre de pureté garantie (99,999%), pris en proportions stœchiométriques, dans des tubes de silice scellés, sous un vide primaire ( $10^{-3}$  torr). Les tubes sont portés progressivement ( $1^\circ\text{C}/\text{mn}$ ) à  $900^\circ\text{C}$  dans un four programmable. Maintenus pendant 24 h à cette température, ils sont ensuite soumis à une trempe énergique dans un mélange eau–glace.

L'état vitreux des échantillons issus de la trempe a été déterminé grâce à la diffraction des rayons X sur poudres. En effet, les diffractogrammes des verres ne présentent aucune raie de diffraction, mais des halos caractéristiques de l'état vitreux.

## 3. Caractérisation des verres

### 3.1. Propriétés thermiques

Les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) et les températures de cristallisation ( $T_c$ ) des verres ont été déterminées à partir des thermogrammes obtenus, grâce à la calorimétrie différentielle (appareil du type Setaram DSC 121), à une vitesse de chauffe de  $5^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$ , dans un domaine de température variant de 25 à  $650^\circ\text{C}$ . La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) se manifeste par un décrochement de la ligne de base des thermogrammes dans le sens endothermique. Ce décrochement est suivi par un ou plusieurs pics exothermiques de cristallisation.

### 3.2. Propriétés optiques

Les mesures d'absorption optique ont été réalisées sur des verres obtenus par trempe et stabilisés par recuit à des températures inférieures à  $T_g$  pendant 24 h. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Beckman Acta Miv à double faisceau, opérant à la température ambiante entre l'ultraviolet et l'infrarouge, de 0,2 à  $2,5\ \mu\text{m}$ . Les échantillons utilisés pour les mesures se présentent sous la forme de pastilles compactées, obtenues à partir de la poudre du verre à étudier, mélangée à du KBr, dans une proportion de 1 à 2% en poids. Les spectres d'absorption obtenus ont permis de déterminer les valeurs du gap optique  $E_g$  et de calculer le seuil d'absorption optique  $\lambda_g$  par la relation  $\lambda_g = 1240/E_g$  ( $\lambda_g$  en nm et  $E_g$  en eV).

## 4. Résultats et discussion

### 4.1. Zone de formation des verres

La présente étude montre que, dans le système ternaire  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ – $\text{As}_2\text{S}_3$ – $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , la zone de formation des verres s'appuie sur les limites des domaines de formation de verres des systèmes binaires  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ – $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ – $\text{As}_2\text{S}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ – $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (Fig. 1). Elle est contiguë à une zone, plus étroite, de formation de verres partiellement cristallisés.

La zone de formation des verres, déterminée sur le système binaire  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ – $\text{As}_2\text{S}_3$ , est plus étendue que celle observée sur le système binaire  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ – $\text{As}_2\text{S}_3$ , elle-même étant plus large que celle observée sur le système binaire  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ – $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Ainsi, la substitution du soufre par le tellure, d'une part, et celle de l'arsenic par l'antimoine, d'autre part, inhibent la vitrification. Le composé  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  est celui au voisinage duquel la cristallisation est favorisée. En effet deux zones A et B de formation de compositions cristallisées sont observées : la zone A, dans la région riche en  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  et la zone B, plus étendue, dans la région riche en  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

### 4.2. Propriétés thermiques des verres

#### 4.2.1. Températures de transition vitreuse ( $T_g$ )

Tous les verres étudiés présentent une seule température de transition vitreuse  $T_g$  (Fig. 2). Dans le système binaire  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ – $\text{As}_2\text{S}_3$ , l'augmentation de la teneur en  $\text{As}_2\text{S}_3$  affecte peu  $T_g$  et la rigidité des verres, car une très légère variation des valeurs (de  $220^\circ\text{C}$  à  $214^\circ\text{C}$ ) est observée pour l'ensemble des compositions étudiées. De plus, les valeurs obtenues dans la présente

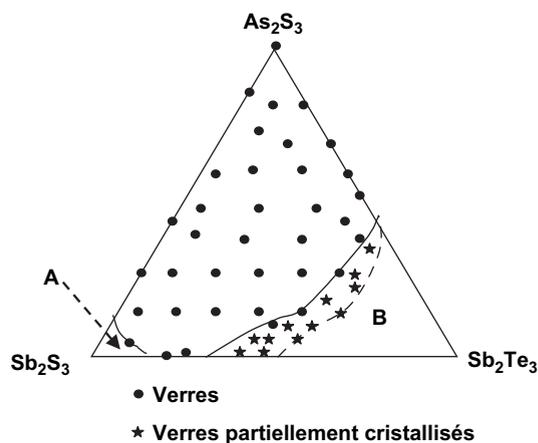


Fig. 1. Zone de formation des verres dans le système  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ – $\text{As}_2\text{S}_3$ – $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

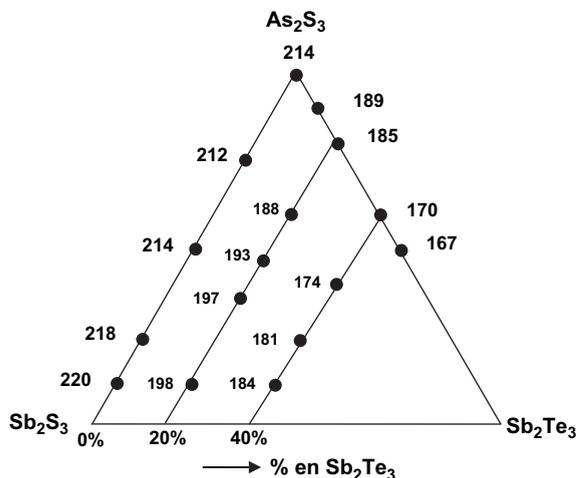


Fig. 2. Températures de transition vitreuse  $T_g$  (°C).

étude sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par J.-M. Durand et al. [6] et A. Bouaza et al. [7].

Dans le système binaire  $Sb_2Te_3-As_2S_3$ ,  $T_g$  croît de 167 °C à 214 °C lorsque la teneur en  $As_2S_3$  varie de 50% à 100%, indiquant que les verres deviennent de plus en plus rigides. Ceci provient du renforcement de leur structure, dû au remplacement des liaisons longues Sb–Te, de longueur 3,01 Å, par des liaisons courtes Sb–S et As–S, de longueurs 2,64 et 2,42 Å.

Les valeurs de  $T_g$  obtenues pour les verres du système  $Sb_2S_3-As_2S_3$  sont plus élevées que celles des verres du système  $Sb_2Te_3-As_2S_3$  (Fig. 2). Dépendant de la nature du composé associé à  $As_2S_3$ ,  $T_g$  est plus ou moins élevé quand le composé associé à  $As_2S_3$  est covalent ( $Sb_2S_3$ ) ou semi-métallique ( $Sb_2Te_3$ ).

Les valeurs de  $T_g$  obtenues sur les coupes du système ternaire  $Sb_2S_3-As_2S_3-Sb_2Te_3$  contenant 0%, 20% et 40% de  $Sb_2Te_3$  (Fig. 2) baissent quand la teneur en  $Sb_2Te_3$  augmente, confirmant l'effet de ce composé semi-métallique sur la rigidité des verres.

#### 4.2.2. Températures de cristallisation ( $T_c$ )

La Fig. 3 indique que les verres des systèmes binaires  $Sb_2S_3-As_2S_3$  et  $Sb_2Te_3-As_2S_3$  présentent une seule température de cristallisation ( $T_{c1}$ ), à l'exception du verre contenant 60% de  $As_2S_3$  du système  $Sb_2Te_3-As_2S_3$ , qui en présente deux ( $T_{c1} = 208$  °C et  $T_{c2} = 237$  °C).

La première température de cristallisation,  $T_{c1}$ , croît lorsque la teneur en  $As_2S_3$  augmente (Fig. 3). Elle n'est plus observée pour les verres du système binaire  $Sb_2S_3-As_2S_3$  contenant plus de 75% de  $As_2S_3$  et ceux du système binaire  $Sb_2Te_3-As_2S_3$  contenant plus de 90% de  $As_2S_3$ . L'augmentation de la teneur en  $As_2S_3$  renforce ainsi la stabilité des verres obtenus. L'accroissement de la valeur de la température de cristallisation et son

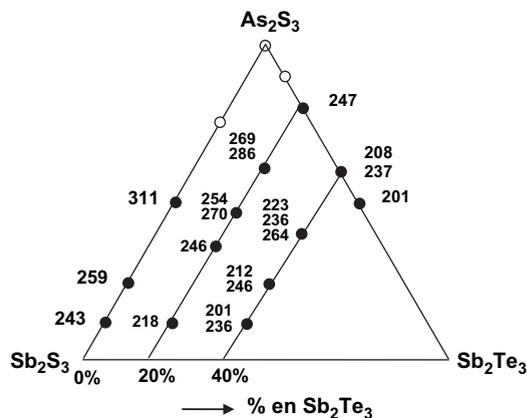


Fig. 3. Températures de cristallisation  $T_c$  (°C). ○ Absence de température de cristallisation ( $T_c$ ).

absence lorsque la teneur en arsenic augmente ont été observés par plusieurs auteurs [1,6,8–11], respectivement sur les systèmes  $Sb_2S_3-As_2S_3$ ,  $(As,Sb)_{40}Se_{60}$  et  $As_xSb_{15}Se_{85-x}$ , As–Ge–Te, As–Te et  $As_ySe_{100-y}$ .

Dans le système  $Sb_2S_3-As_2S_3-Sb_2Te_3$  (Fig. 3), certains verres de la coupe contenant 20% de  $Sb_2Te_3$  et ceux de la coupe à 40% de  $Sb_2Te_3$  présentent plusieurs températures de cristallisation. Ces verres ternaires cristallisent en plusieurs étapes quand la teneur en  $Sb_2Te_3$  augmente.

#### 4.3. Propriétés optiques des verres

La valeur du gap optique  $E_g$  rend compte de la force des liaisons covalentes et dépend de la composition du matériau [2,12]. Une diminution de la covalence globale du réseau entraîne une diminution de la valeur de  $E_g$ .

La valeur de  $E_g$  déterminée pour le verre  $As_2S_3$  dans la présente étude (2,15 eV) est voisine de celle signalée dans la bibliographie, et qui varie de 2,1 à 2,5 eV, selon les auteurs [12–16].

Dans le système binaire  $Sb_2S_3-As_2S_3$ , la croissance linéaire des valeurs de  $E_g$  de 1,61 à 2,15 eV lorsque la teneur en  $As_2S_3$  augmente de 10% à 100% (Fig. 4) est aussi observée par P.-E. Lippens et al. [5] sur le même système.

Dans le système binaire  $Sb_2Te_3-As_2S_3$  les valeurs de  $E_g$  varient de 0,82 à 2,15 eV. Le changement de pente observé dans la représentation des valeurs de  $E_g$  sur ce système pour la composition contenant 88% de  $As_2S_3$  peut être attribué à un changement de structure au niveau des motifs de base [10].

Dans les deux systèmes binaires,  $E_g$  croît avec l'augmentation de la teneur en  $As_2S_3$ , que le composé associé à  $As_2S_3$  soit covalent ( $Sb_2S_3$ ) ou semi-métallique ( $Sb_2Te_3$ ), indiquant le renforcement de la covalence des liaisons entre les motifs de base produits par ce composé.

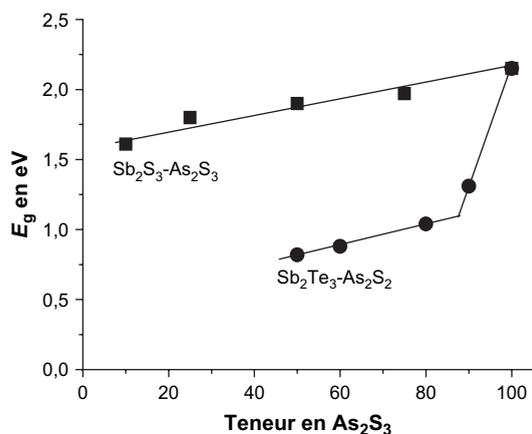


Fig. 4. Variation du gap optique  $E_g$  en fonction de la teneur en As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sur les systèmes binaires Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Les valeurs de  $E_g$  observées pour les verres du système binaire Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, plus basses que celles des verres du système binaire Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, indiquent une baisse de la covalence des liaisons, due à la présence de liaisons longues établies par le tellure.

Sur la coupe du système ternaire Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> contenant 20% de Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, la valeur de  $E_g$  est constante et vaut en moyenne 1,04 eV lorsque la teneur en As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> croît de 10 à 80% (Fig. 5). La covalence des liaisons entre les motifs de base, dans ce cas, ne dépend pas de la teneur en As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Le seuil d'absorption optique  $\lambda_g$  des verres du système Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, qui varie de 577 à 770 nm, appartient au domaine du visible (400–800 nm), celui des verres du système Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> variant de 577 à 1512 nm. Ces derniers absorbent dans le visible lorsque leur teneur en As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> est strictement supérieure à 90%, et dans le proche infrarouge (750–2500 nm) quand leur teneur en As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> est comprise entre 50 et 90%.

Dans le système ternaire Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Fig. 5), l'ajout d'une teneur constante en Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> égale à 20% au système de référence Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (0% Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) provoque une baisse de  $E_g$  et une augmentation de  $\lambda_g$ . Le composé Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> provoque ainsi le déplacement de la limite inférieure de la « fenêtre optique » dans le proche infrarouge. En effet, le seuil d'absorption optique  $\lambda_g$  passe du visible, pour les verres du système Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ( $570 \leq \lambda_g \leq 770$  nm), au proche infrarouge ( $\lambda_g = 1192$  nm) pour ces verres.

## 5. Conclusion

L'étude de l'évolution de chacune des caractéristiques thermiques ( $T_g$  et  $T_{c1}$ ) et optiques ( $E_g$ ) a révélé que celles-

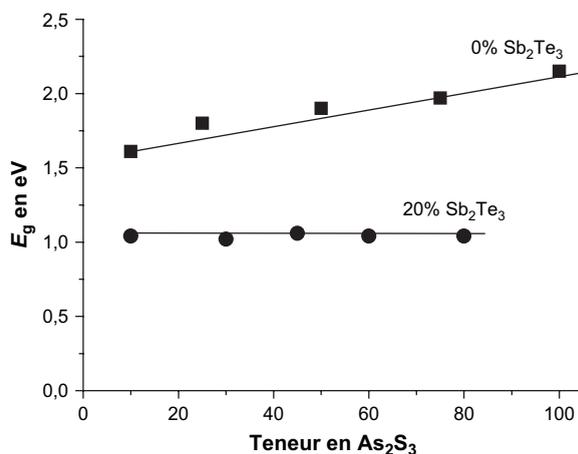


Fig. 5. Évolution du gap optique  $E_g$  en fonction de la teneur en As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> dans le système Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (0% Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) et sur la coupe à 20% Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

ci baissent de façon globale lors du passage du système Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (0% Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) aux verres situés sur les coupes contenant 20% et 40% de Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> dans le système ternaire Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Le composé Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> provoque ainsi une baisse de la rigidité, de la stabilité et de la covalence des liaisons entre les motifs de base des verres, en raison de son caractère semi-métallique.

## Références

- [1] K. White, R.L. Crane, J.A. Snide, *J. Non-Cryst. Solids* 103 (1988) 210.
- [2] L. Tichy, A. Triska, M. Frumar, H. Ticha, J. Klikorka, *J. Non-Cryst. Solids* 50 (1982) 371.
- [3] M.A. El Idrissi-Raghni, P.E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, *J. Non-Cryst. Solids* 192–193 (1995) 191.
- [4] E. Bychkov, G. Wortmann, *J. Non-Cryst. Solids* 159 (1993) 162.
- [5] P.-E. Lippens, M.A. El Idrissi Raghni, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, *J. Alloys Compd.* 298 (2000) 47.
- [6] J.-M. Durand, P.-E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, *J. Non-Cryst. Solids* 192–193 (1995) 364.
- [7] A. Bouaza, A. Ibanez, J. Olivier-Fourcade, E. Philippot, M. Maurin, *Mater. Res. Bull.* 22 (1987) 973.
- [8] S. Mahadevan, A. Giridmar, A.K. Singh, *J. Non-Cryst. Solids* 88 (1986) 11.
- [9] M. Sugi, S. Izima, M. Kikuchi, *J. Non-Cryst. Solids* 5 (1971) 358.
- [10] J. Cornet, D. Rossier, *J. Non-Cryst. Solids* 12 (1973) 61.
- [11] Y. Hamméi, W. Weizhong, M. Szukwei, *J. Non-Cryst. Solids* 80 (1986) 503.
- [12] K. Shimakawa, *J. Non-Cryst. Solids* 43 (1981) 229.
- [13] K. Murayama, H. Suzuki, T. Ninomiya, *J. Non-Cryst. Solids* 35–36 (1980) 915.
- [14] K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* 26 (1975) 243.
- [15] K. Tanaka, *Solid State Commun.* 34 (1980) 201.
- [16] M.-L. Belle, B.T. Kolomiets, B.V. Pavlov, *Soviet Phys. Semi-Cond.* 2 (1969) 1210.