

Propriétés Thermiques des Verres du Système Ternaire Sb₂Se₃-As₂Se₃-Sb₂Te₃.

Mathurin Leh Deli^{*}, Kouamé N'Dri, Denise Houphouet Boigny et Gabrielle Kra

*Laboratoire de chimie des matériaux inorganiques, Université de Cocody
22 Bp 582 Abidjan 22, Côte D'Ivoire*

(Reçu le 08/08/2007 – Accepté après corrections le 23/11/2008)

Résumé

La zone de formation des verres délimitée dans le système ternaire Sb₂Se₃-As₂Se₃-Sb₂Te₃ s'appuie sur celle des systèmes binaires Sb₂Se₃-As₂Se₃ et Sb₂Te₃-As₂Se₃.

Les verres obtenus ont une température de transition vitreuse (T_g) comprise entre 153°C et 185°C.

L'étude comparative réalisée montre que les verres du système Sb₂Se₃-As₂Se₃-Sb₂Te₃ sont moins rigides et moins stables que ceux du système Sb₂S₃-As₂S₃-Sb₂Te₃.

La stabilité des verres préparés est défavorisée par la présence du sélénium et celle du composé semi-métallique Sb₂Te₃.

Mots-clés : système ternaire ; verre ; transition vitreuse ; cristallisation ; stabilité

Summary

Glass forming region of Sb₂Se₃-As₂Se₃-Sb₂Te₃ rests on the binary systems Sb₂Se₃-As₂Se₃ and Sb₂Te₃-As₂Se₃. Prepared glasses have glass transition temperature (T_g) which varies from 153°C to 185°C.

The comparative study carried out shows that glasses of the Sb₂Se₃-As₂Se₃-Sb₂Te₃ system are less rigid and less stable than those of the Sb₂S₃-As₂S₃-Sb₂Te₃ system.

The stability of glasses is disadvantaged by selenium and the semi-metal compound Sb₂Te₃.

Keywords: ternary system; glasses; glass transition; crystallization; stability

* Auteur correspondant ; Adresse e-mail: lehdeli@netcourrier.com

1-Introduction

La présente étude consiste à délimiter la zone de formation des verres dans le système ternaire $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-As}_2\text{Se}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ et à étudier l'influence de l'addition de teneurs constantes en Sb_2Te_3 (10%, 20% et 30%), sur les propriétés thermiques des verres du système binaire $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$.

La comparaison de ces propriétés thermiques avec celles des verres du système $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-As}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ déjà étudiés, montre que le sélénium inhibe la formation et la stabilité des verres préparés.

2-Synthèse et caractérisation des verres

2-1 Synthèse des verres

Les échantillons ont été préparés par union de l'arsenic, du sélénium, du tellure et de l'antimoine de pureté garantie (99,999%), introduits en proportions stœchiométriques dans des ampoules de silice scellées sous vide (10^{-3} Torr). Celles-ci sont portées à 130°C pendant 24 heures, puis progressivement à 900°C (à une vitesse de $3^\circ\text{C}/\text{mn}$ environ) et maintenues à cette température pendant 24 heures. Elles sont enfin, trempées brutalement dans un mélange eau-glace.

Les diffractogrammes de rayons X sur poudres ont permis d'établir l'état vitreux des échantillons quand ils ne présentent aucune raie, mais les halos caractéristiques de l'état vitreux.

2-2 Mesures des propriétés thermiques des verres préparés

Les températures de transition vitreuse (T_g) et de première cristallisation (T_{c1}) des verres préparés ont été déterminées à partir des thermogrammes obtenus, par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) grâce à un appareil D.S.C 121 de type SETARAM (Société d'Etude d'Automatisation et de Régulation d'Appareil de Mesures). La température de transition vitreuse (T_g) se manifeste par un décrochement dans le sens endothermique de la ligne de base des thermogrammes,

tandis que la cristallisation qui s'ensuit est enregistrée par un ou plusieurs pics exothermiques.

3-Résultats et discussions

3.1 Etude de la zone de formation des verres

L'étude réalisée permet de délimiter trois zones dans le système ternaire $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-As}_2\text{Se}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ (figure 1) :

- une zone A de formation des verres dans la région riche en As_2Se_3 avec comme limite les compositions comprenant 50% de As_2Se_3 dans le système binaire $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$ et 65% de As_2Se_3 dans le système binaire $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$;

- une zone B, de faible étendue, de formation de matériaux partiellement cristallisés (mélange de verres et de cristaux), longeant la zone de formation des verres, limitée par une composition contenant 35% de As_2Se_3 dans le système binaire $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$ et par une autre contenant 60% de As_2Se_3 dans le système binaire $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$;

- une zone C constituée de matériaux cristallisés.

La zone de formation des verres dans le système binaire $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$ est plus étendue que celle du système binaire $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$ en raison du fait que le composé Sb_2Se_3 est covalent tandis que le composé Sb_2Te_3 est semi-métallique et défavorise la formation des verres.

3-2 Comparaison avec le système ternaire $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-As}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$

La figure 2 montre que la zone de formation des verres du système ternaire $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-As}_2\text{Se}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ est moins étendue que celle du système ternaire $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-As}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ délimitée dans une étude précédente^[1], prouvant que la substitution du soufre par le sélénium inhibe la formation des verres.

3-3 Etude des propriétés thermiques des verres du système ternaire $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-As}_2\text{Se}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$

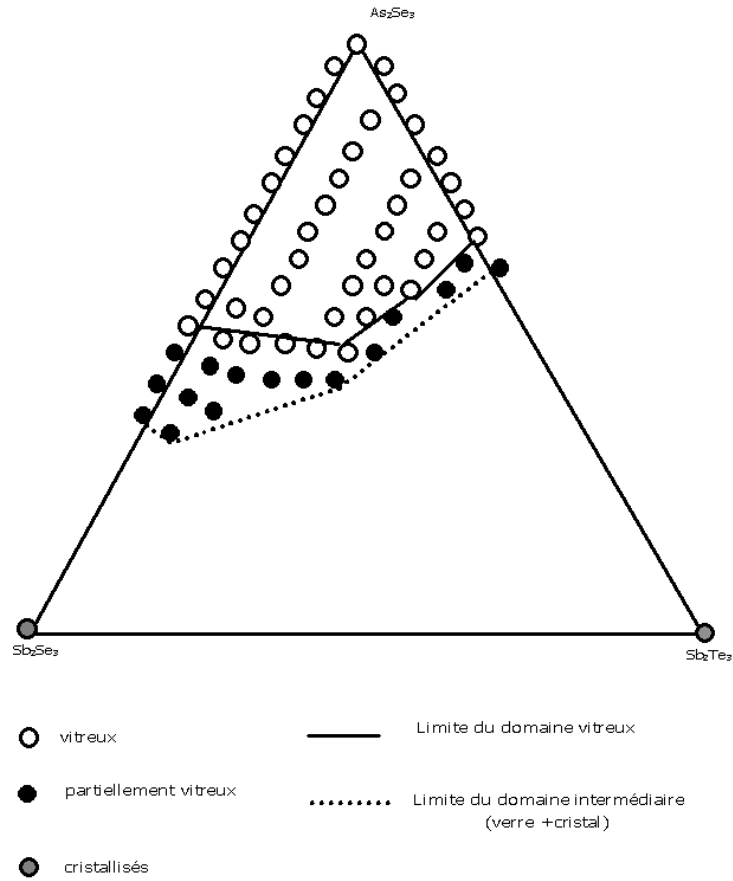


Figure 1 : Etendu de la zone de formation des verres dans le système ternaire Sb_2Se_3 - As_2Se_3 - Sb_2Te_3

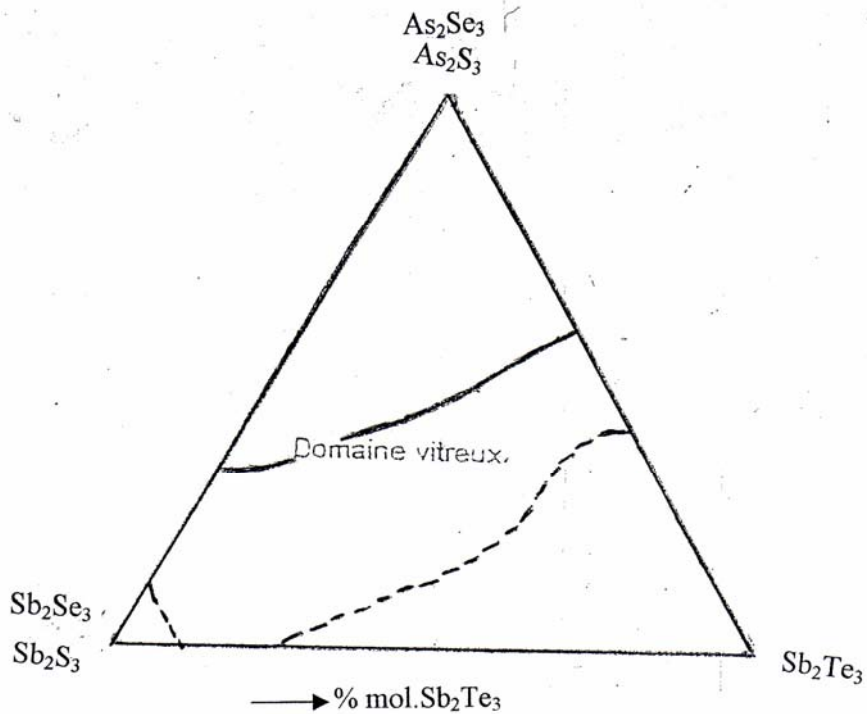


Figure 2 : Limites de la zone de formation des verres dans les systèmes ternaires
 — Sb_2Se_3 - As_2Se_3 - Sb_2Te_3 (notre étude),

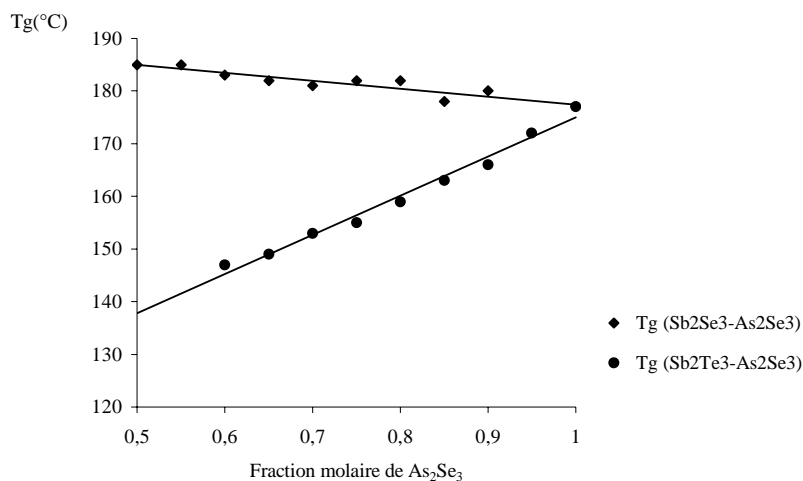


Figure 3: Evolution de T_g dans les systèmes binaires $Sb_2Se_3-As_2Se_3$ et $Sb_2Te_3-As_2Se_3$

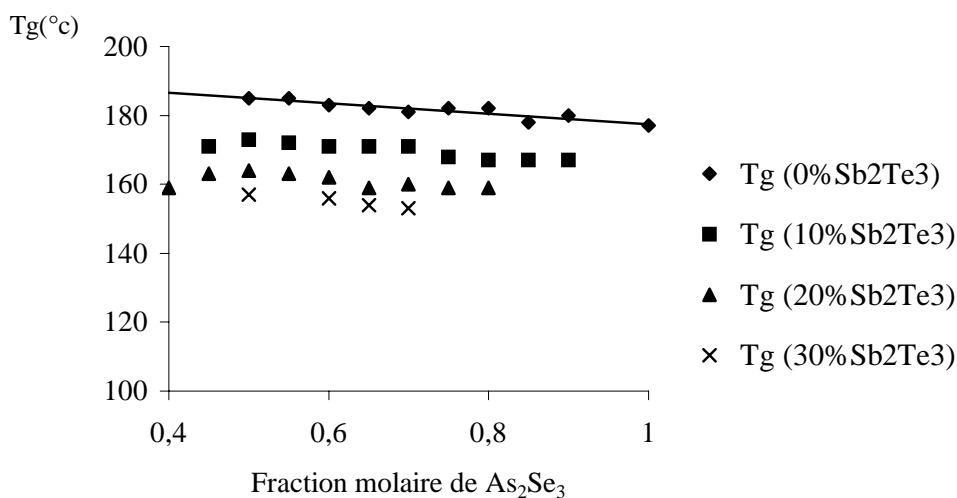


Figure 4: Evolution de T_g sur les lignes du système ternaire $Sb_2Se_3-As_2Se_3-Sb_2Te_3$

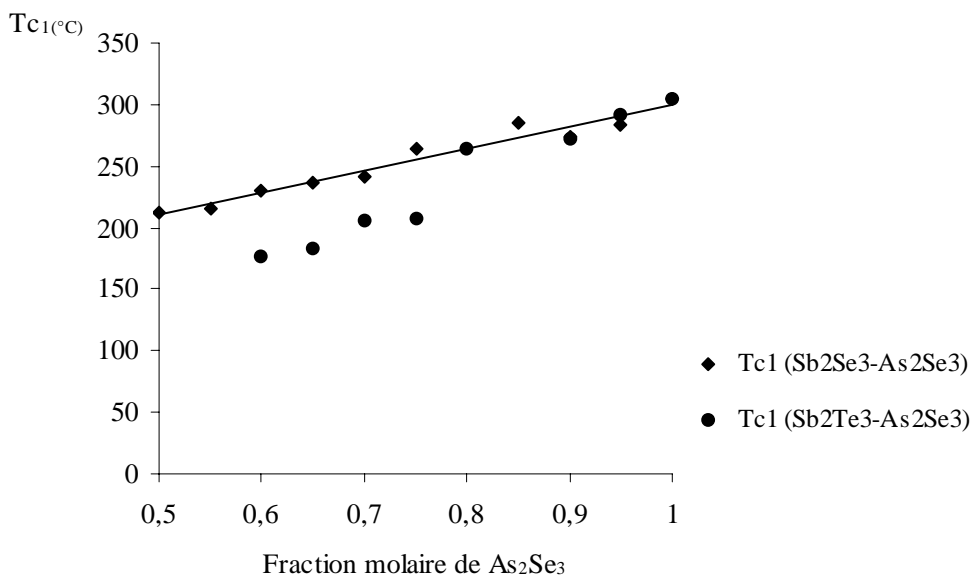


Figure 5 : Evolution de T_{c1} dans les systèmes binaires $Sb_2Se_3-As_2Se_3$ et $Sb_2Te_3-As_2Se_3$

3-3-1 Evolution des températures de transition vitreuse (T_g)

a) Cas des verres des systèmes binaires Sb₂Se₃-As₂Se₃ et Sb₂Te₃-As₂Se₃

Dans le système binaire Sb₂Se₃-As₂Se₃, T_g décroît faiblement de 185°C à 177°C tandis que dans le système binaire Sb₂Te₃-As₂Se₃ on observe une évolution croissante et linéaire des valeurs de 147°C à 177°C. La comparaison des valeurs de T_g de ces deux binaires montre que les valeurs de T_g des verres du binaire Sb₂Se₃-As₂Se₃ sont plus élevées que celles des verres du binaire Sb₂Te₃-As₂Se₃ (figure 3).

b) Cas des verres du système ternaire

Tous les verres étudiés ne présentent qu'un seul T_g indiquant l'absence de séparation de phase. Sur la coupe contenant 10% de Sb₂Te₃ les valeurs de T_g sont voisines de 168°C, sur celle contenant 20% de Sb₂Te₃ T_g reste autour de 162 °C, tandis que sur la coupe contenant 30% de Sb₂Te₃, T_g diminue faiblement de 157°C à 153°C quand la teneur en As₂Se₃ augmente. Ainsi La substitution de l'antimoine par l'arsenic a peu d'influence sur la valeur de T_g.

Cependant, les valeurs de T_g des compositions vitreuses diminuent d'une coupe à l'autre quand la proportion en Sb₂Te₃ augmente de 0% à 30% (figure 4). Ce composé semi- métallique rend les verres moins rigides et moins stables.

c) Comparaison avec les valeurs obtenues dans le système Sb₂S₃-As₂S₃-Sb₂Te₃^[1]

Le tableau 1 permet de comparer les valeurs obtenues avec celles du système Sb₂S₃-As₂S₃-Sb₂Te₃^[1]

Lorsqu'on remplace le soufre par le sélénium dans le système ternaire Sb₂S₃-As₂S₃-Sb₂Te₃, les valeurs de la température de transition vitreuse (T_g) évoluent dans le même sens lorsque les teneurs en As₂Se₃ ou As₂S₃ augmentent, mais elles sont moins élevées dans le système Sb₂Se₃-As₂Se₃-Sb₂Te₃, prouvant que les verres de ce système sont moins

stables que ceux du système Sb₂S₃-As₂S₃-Sb₂Te₃.

3-3-2 Evolution des premières températures de cristallisation (T_{c1})

a) Cas des verres des systèmes binaires Sb₂Se₃-As₂Se₃ et Sb₂Te₃-As₂Se₃

La première température de cristallisation T_{c1} croît dans les deux systèmes binaires Sb₂Se₃-As₂Se₃ et Sb₂Te₃-As₂Se₃, indiquant la croissance de la stabilité des verres avec la teneur en As₂Se₃. Ce résultat a été obtenu par plusieurs auteurs^[2,1,3,4,5-8].

Les valeurs de T_{c1} obtenues dans le cas des verres du système binaire Sb₂Se₃-As₂Se₃ sont plus élevées que celles des verres du système binaire Sb₂Te₃-As₂Se₃ (figure 5).

b) Cas des verres du système ternaire

Sur l'ensemble des quatre coupes la première température de cristallisation T_{c1} croît lorsque la teneur en As₂Se₃ augmente (figure 6) et les droites obtenues ont des pentes voisines. Ainsi, la présence de As₂Se₃ stabilise les verres et l'introduction du tellure dans ces différentes compositions se fait par le même mécanisme.

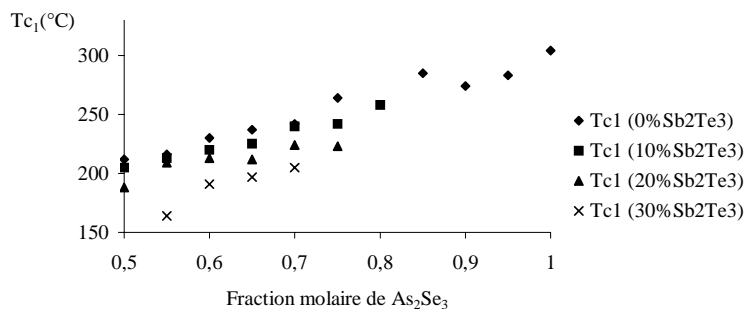


Figure 6: Evolution de T_{c1} sur les coupes du système ternaire Sb₂Se₃-As₂Se₃-Sb₂Te₃

c) Comparaison avec les valeurs obtenues dans le système Sb₂S₃-As₂S₃-Sb₂Te₃^[1]

Le tableau II permet de comparer les valeurs obtenues avec celles du système Sb₂S₃-As₂S₃-Sb₂Te₃.

Lorsque l'on remplace le sélénium par le soufre dans le système ternaire

Tableau I : Températures de transition vitreuse (Tg) dans les systèmes Sb₂Se₃-As₂Se₃-Sb₂Te₃ (notre étude) et Sb₂S₃-As₂S₃-Sb₂Te₃ ^[1].

	Compositions en As ₂ Se ₃ ou As ₂ S ₃ (%)						
	45	50	60	75	80	90	100
Sb ₂ Se ₃ -As ₂ Se ₃		185		182			177
Sb ₂ S ₃ -As ₂ S ₃		214		212			214
Sb ₂ Te ₃ -As ₂ Se ₃			147		159	166	177
Sb ₂ Te ₃ -As ₂ S ₃			170		185	189	214
20%Sb ₂ Te ₃ dans Sb ₂ Se ₃ -As ₂ Se ₃ -Sb ₂ Te ₃	163		162		159		
20%Sb ₂ Te ₃ dans Sb ₂ S ₃ -As ₂ S ₃ -Sb ₂ Te ₃	193		188		185		

Tableau II : Température de cristallisation (Tc₁) et résistance cinétique à la cristallisation (Tc₁-Tg) des systèmes Sb₂Se₃-As₂Se₃-Sb₂Te₃ (notre étude) et Sb₂S₃-As₂S₃-Sb₂Te₃ ^[1]

	Compositions en As ₂ Se ₃ ou As ₂ S ₃ (%)						
	45	50	60	75	80	90	100
Sb ₂ Se ₃ -As ₂ Se ₃ Tc ₁		212		286			304
Tc ₁ -Tg		27		104			127
Sb ₂ S ₃ -As ₂ S ₃ Tc ₁		311		---			---
Tc ₁ -Tg		97		---			---
Sb ₂ Te ₃ -As ₂ Se ₃ Tc ₁			177		264	272	304
Tc ₁ -Tg			30		105	106	127
Sb ₂ Te ₃ -As ₂ S ₃ Tc ₁			208		247	---	---
Tc ₁ -Tg			38		62	---	---
20%Sb ₂ Te ₃ dans Sb ₂ Se ₃ -As ₂ Se ₃ -Sb ₂ Te ₃ Tc ₁	192		213		264		
Tc ₁ -Tg	29		51		105		
20%Sb ₂ Te ₃ dans Sb ₂ S ₃ -As ₂ S ₃ -Sb ₂ Te ₃ Tc ₁	254		269		247		
Tc ₁ -Tg	61		81		62		

$Sb_2Se_3-As_2Se_3-Sb_2Te_3$, les valeurs des premières températures de cristallisation (T_{c1}) deviennent plus élevées, tout en évoluant dans le même sens lorsque les teneurs en As_2Se_3 ou As_2S_3 augmentent (tableau II)

Les verres du système $Sb_2S_3-As_2S_3-Sb_2Te_3$ sont plus stables comme l'indiquent les valeurs de la résistance cinétique à la cristallisation $T_{c1}-T_g$.

4. Conclusion

Les valeurs de T_g , de T_{c1} et celles de $T_{c1}-T_g$ des verres préparés baissent lorsque l'on passe du système binaire $Sb_2Se_3-As_2Se_3$ aux coupes contenant 10%, 20% et 30% de Sb_2Te_3 dans le système ternaire $Sb_2Se_3-As_2Se_3-Sb_2Te_3$. Le composé Sb_2Te_3 provoque la baisse de la rigidité et de la stabilité des verres en raison de son caractère semi-métallique, tandis que le soufre favorise la formation et la stabilité des verres, contrairement au sélénium plus métallique.

Bibliographie

- [1] Kouamé N., Sei J., Houphouët-Boigny D., Kra G., Jumas J.-C. et Olivier-Foucarde J. C.R. Chimie (2007) 10, 498-501 ;
- [2] Mahadevan S.; Giridhar A. et Singh A. K. J. Non-crystalline solids, (1986) 88, 11-34 ;
- [3] Durand J.M., Lippens P.E., Olivier-Foucarde J. et Jumas J.-C. J. Non-crystalline solids (1995) 364, 192-193 ;
- [4] Bouaza A., Ibanez A., Olivier-Foucarde J., Philippot E., Maurin M., Mater. Res. Bull ; (1987) 22, 973 ;
- [5] White K.; Crane R.L. et Snide J.A. J.Non-cryst. solids, (1988) 103, 210 ;
- [6] Sugi M.; Izima S. et Kikuchi M. J.Non-cryst. solids, (1971) 5, 358 ;
- [7] Cornet J. et Rossier D. J. Non-Crystalline Solids (1973) 12, 61
- [8] Hanmei Y.; Weizhong W. et Szukwei M. Journal of Non Crystalline Solids (1986) 80, 503-508.