

# **Titre de thèse: “ Pnictogen modified Ge-Ga-Se(Te)-based glasses for optoelectronic devices”**

Jakub Szlęzak

## **Introduction**

Les verres de chalcogénure (ChG) sont des matériaux incontournables, fonctionnels, faciles d'utilisation et économique pour la photonique moderne. En effet leur synthèse est bien maîtrisée et reproductible, leur mise en forme aisée grâce à leur état vitreux, et surtout, d'un point de vue fonctionnel, ils présentent une large transparence dans le moyen infrarouge. Cette dernière propriété est surtout vraie pour les verres à base de sélénium (Se) et/ou tellure (Te). Ces verres sont ainsi à la base du développement de systèmes optiques (guides planaires, fibres optiques) utilisés pour le filtrage spatial, les capteurs chimiques et biologiques, ou encore pour les systèmes de stockage à base de matériaux à changement de phase ou encore pour la thermoélectricité.

Aujourd'hui, les applications en photonique sont de plus en plus riches et variées et nécessitent le développement de compositions de verre de plus en plus complexes faisant intervenir de plus en plus d'éléments. Ce constat est conforme à ce que nous avons observé pour les verres d'oxydes dont les compositions couramment produites à l'échelle industrielle peuvent contenir plus d'une dizaine d'éléments. Les cahiers des charges se complexifient pour faire face à des contraintes nouvelles par exemple en termes de viscosité à haute température ou de coefficient de dilatation thermique.

Sans atteindre ce niveau de sophistication, il est maintenant très courant d'avoir recours à 3 ou plus constituants dans la composition d'un verre de chalcogénure. Ceci est devenu indispensable pour améliorer simultanément des propriétés divers, mécanique, électronique, optique, magnétique, etc... Concomitamment ceci complique énormément la compréhension de leur comportement et propriétés. Ces compositions peuvent ponctuellement être encore enrichies.

Ainsi, quelques éléments chimiques comme le bismuth Bi ou le Gallium Ga modifient le comportement de verre à base de germanium Ge induisant des phénomènes de cristallisation localement de la matrice amorphe ou créant des inclusions partiellement ordonnées à l'échelle nanométrique. Par ailleurs, l'introduction d'éléments tels que le gallium (Ga) ou l'indium (In) permet ensuite un dopage avec des terres rares. Généralement ces éléments nuisent à la vitrification de la matrice, par conséquent, des additifs tels que l'antimoine (Sb) sont utilisés pour limiter ces processus de dévitrification parasite.

Le projet de cette thèse est d'explorer de nouvelles compositions vitreuses dans lesquelles de nombreux éléments interviennent de façon à optimiser les propriétés des verres en vue d'applications en optique d'une part et en thermoélectricité d'autre part.

Concernant la thermoélectricité les enjeux consistent à produire des matériaux présentant simultanément une conductivité électronique élevée et une conductivité thermique basse. Différentes stratégies ont déjà été explorées en ce sens par le passé (verres, vitrocéramiques, matériaux composites ...). Nous nous proposons ici de regarder l'influence du dopage de verre de sélénium par du bismuth (Bi), élément favorisant la nucléation, et du phosphore (P), permettant de maîtriser la croissance cristalline dans la matrice.

Pour les applications en photonique, les verres à base de sélénium occupent une place de choix car il présente une stabilité face à la cristallisation qui permet de facilement créer des objets complexes. L'objectif est ici d'explorer les avantages / inconvénients liés à l'introduction d'éléments lourds tels que l'antimoine (Sb) et le Tellure (Te) qui apportent une plus large transparence vers l'infrarouge lointain mais au détriment de la stabilité des matériaux.

## Plan du manuscript

Le manuscrit est organisé en 3 chapitres.

**Le chapitre 1** détaille les modes de préparations et rappelle les fondements théoriques qui gouverne notre recherche en sciences de la matière. Nous proposons une revue générale des applications des verres de chalcogénures et des différents modes de préparation et de mise en forme de ces systèmes vitreux atypiques. Il s'agit d'un état de l'art sur le potentiel de ces verres en particulier pour l'optique infrarouge.

**Le chapitre 2** regroupent, d'abord les bases théoriques qui guident le travail en thermoélectricité, et plus généralement les applications en tant que matériaux semi-conducteurs. Nous décrivons ensuite les résultats obtenus sur les séléniums de germanium dopés par le bismuth et/ou le phosphore, en particulier :

- Caractérisation des phases obtenues, polycristalline ou vitro-céramiques à partir des systèmes  $\text{Bi}_x\text{Ga}_5(\text{Ge}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_{50-(x+5)/2}(\text{Ge}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{50-(x+5)/2}$ ,  $\text{Bi}_x\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10-x}\text{Se}_{45}\text{Te}_{20}$ , et  $\text{Bi}_x\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{P}_{10-x}\text{Se}_{45}\text{Te}_{20}$ , études par diffraction des RX, microscopie électroniques (MEB et TEM), diffusion Raman;
- Préparation et Caractérisation des systèmes  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{10-x}\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Se}_{45}\text{Te}_{20}$  Une étude approfondie des propriétés thermodynamiques de ces matériaux a été mise en oeuvre. Un modèle spécifique a été développé pour rendre compte des pics exothermiques obtenus par DSC.
- Une étude des conséquences de la substitution du Phosphore par du Bismuth propriétés mécaniques de surfaces par nano-indentation permettant d'obtenir des informations sur les déformations élastiques et sur les propriétés structurales de surface.

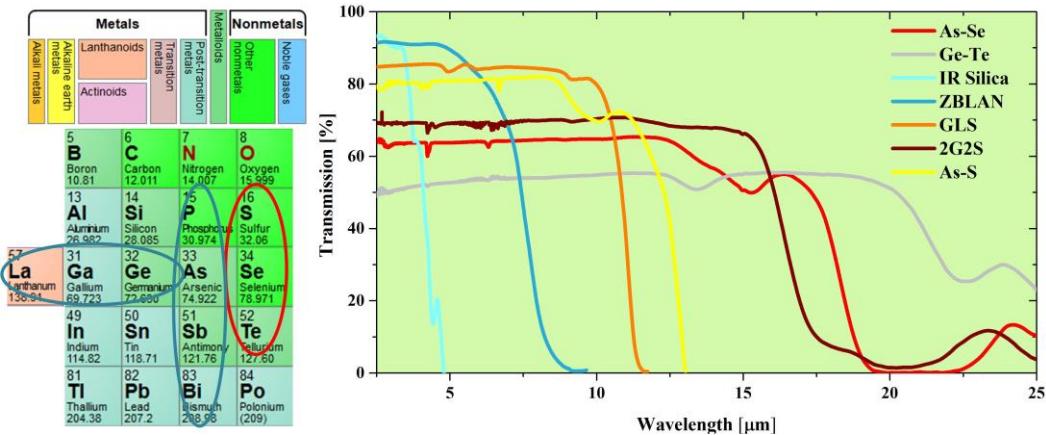
**Le chapitre 3** quant à lui est consacré aux applications en photoniques. Après un état de l'art sur le développement de fibres optiques pour la spectroscopie par ondes évanescentes, nous exposerons les résultats expérimentaux relatifs aux développements de nouvelles compositions de verres pour fabriquer des fibres optiques innovantes. Certaines compositions sont particulièrement étudiées en vue d'y introduire des terres rares pour créer des sources fibrées fonctionnant dans l'infrarouge. Ce chapitre est lui-même regroupe trois familles de matériaux :

- synthèse et caractérisation de verres au sélénium à base de germanium et/ou d'arsenic tels que les systèmes  $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{As}_{10}\text{Se}_{65}$ , TAS-235 ( $\text{Te}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$ ) ou encore  $\text{As}_2\text{Se}_3$  modifiés par l'introduction de Ga and Sb pour augmenter la solubilité des terres rares tout en stabilisant les matrices vitreuses pour éviter les phénomènes de cristallisation.
- optimisation des propriétés de transparence optique en développant différents modes de purifications des matrices vitreuses, en particulier par distillation.
- La fabrication de fibres optiques simple indice de diamètres variant de 125 à 350  $\mu\text{m}$ , et leurs caractérisations optiques, en particulier les courbes d'atténuations de ces fibres.

## Chapitre 1. Les verres de chalcogénures, propriétés et applications

**Les verres de chalcogénures** sont des matériaux obtenus à partir d'un ou plusieurs chalcogènes, soufre, selenium ou tellure, auxquels sont associés le plus souvent des éléments des colonnes proches des colonnes III à V telles que le germanium, l'arsenic ou l'antimoine. Ils sont régulièrement étudiés depuis les années 60 pour leur propriétés semi-conductrices et surtout pour leur capacité à transmettre la lumière dans le moyen infrarouge. En effet ces verres présentent une très large fenêtre de transmission dépendant de leur compositions (Figure 1), sont souvent opaques dans le visible, sont caractérisés par des indices optiques élevés, des propriétés non-linéaires importantes et sont le plus souvent stables même en atmosphère humide. Les principales applications de ces verres consistent en la fabrication de pièces d'optique pour l'infrarouge proche et moyen, au-delà de 2 microns, sous forme de lentilles ou de fibres optiques [1-3].

Ces verres sont essentiellement covalents, plus que les verres d'oxydes, et leurs propriétés, en particulier les propriétés mécaniques, sont fortement impactées par la nature des polyèdres de coordination ( $\text{ $\text{CN}$ }_n$ ) et les énergies de liaisons. La connaissance avancée des différents modèles structuraux en cours permet d'anticiper les arrangements structuraux dans des matrices vitreuses plus complexes.



**Figure 1.** Les éléments à la base de la synthèse des verres de chalcogénures (gauche) ainsi que leur large fenêtre de transmission en fonction de leurs compositions et par comparaison à celles d'autres verres classiques (droite).

Ces verres sont classiquement synthétiser par fusion-trempe. Cette méthode permet de préparer des échantillons de dimensions variables, de haute pureté, de formes différentes et les

traitements thermiques à suivre en vue de l'obtention de vitro-céramiques. La Figure 2 présentent les 4 étapes successives de la méthode classique de préparation. Il est parfois nécessaire de mettre en œuvre des procédés plus sophistiqués pour obtenir des verres de haute pureté. Ils intègrent des phases de distillation (Figure 3), voire de distillation dite dynamique. Ces méthodes sophistiquées deviennent indispensables dans la perspective d'obtenir des fibres optiques fonctionnant dans l'infrarouge.

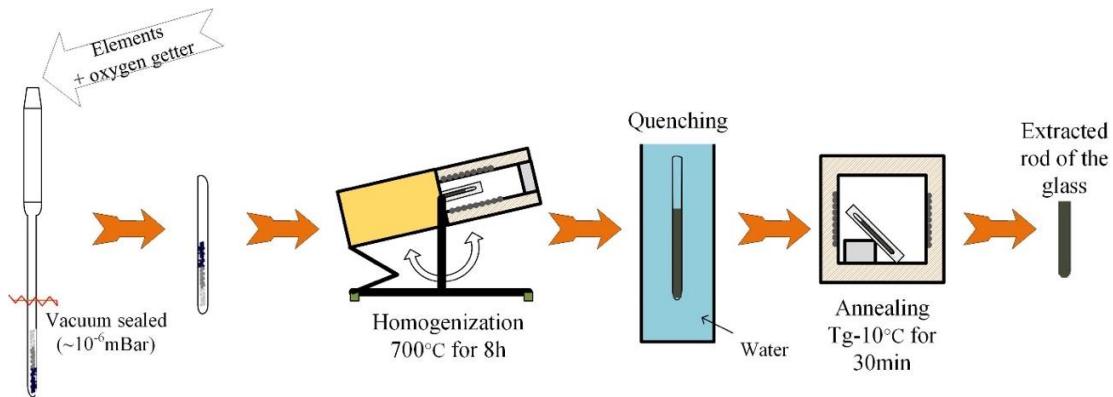


Figure 2. Schéma général de préparation par fusion/trempe.

Bien que la méthode générale de fusion-trempe soit incontournable, elle n'est pas exempte d'inconvénient. Ainsi des défauts d'homogénéité peuvent apparaître lors de la synthèse de préformes, et lorsque des micro-cristaux apparaissent dans la matrice vitreuse, souhaités ou subits, montrant des phénomènes de nucléation / croissance concentriques.

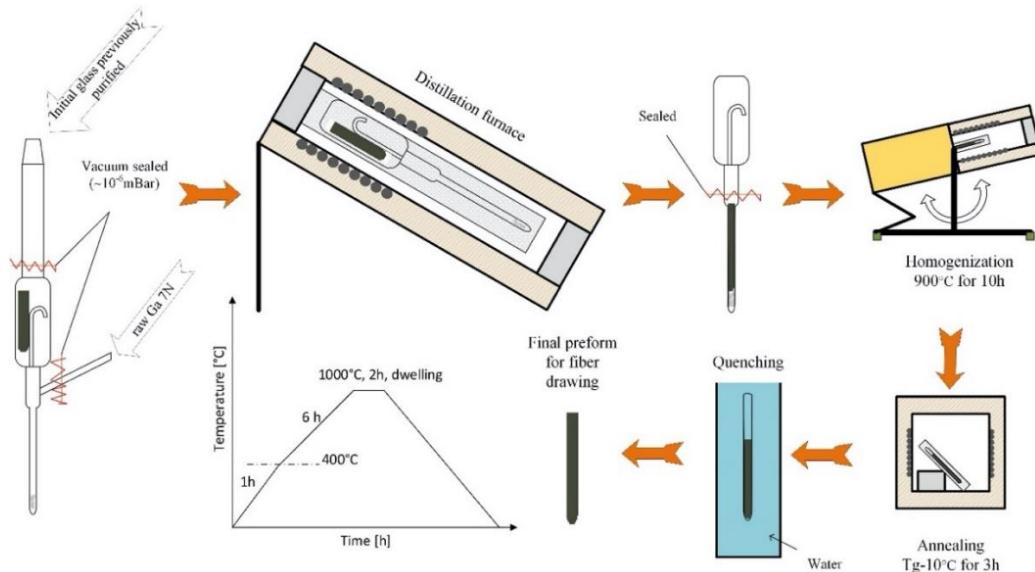


Figure 3. Processus de synthèse plus sophistiqué intégrant deux phases de distillation supplémentaires.

Outre les phases de synthèses, un travail important de caractérisations structurales a été mené sur les échantillons préparés par diffraction des RX, spectrosocopie Raman, Microscopie Electronique à Balayage, par Transmission. Au-delà de ces techniques classiques, des cartographies de nano-indentation ont permis de caractériser par différentiation mécanique des séparations de phases à l'échelle sub-micronique.

Un gros travail d'analyse thermique a également été mené par DSC pour caractériser les matériaux étudiés. Les simulations ont été réalisées grâce au logiciel Gaussian par la méthode Fraser-Suzuki. Le modèle de Johnson-Mehl-Avrami a été mis en œuvre pour l'étude des phénomènes nucléation/croissance.

Le chapitre est également l'occasion de répertorier et de décrire les techniques spectroscopiques mises en œuvre pour étudier les propriétés optiques des matériaux synthétisés. Il s'agit de caractériser les matériaux soit sous forme de massif, mais également sous forme de fibres optiques en évaluant les courbes d'atténuation par la méthode du « cut-back ».

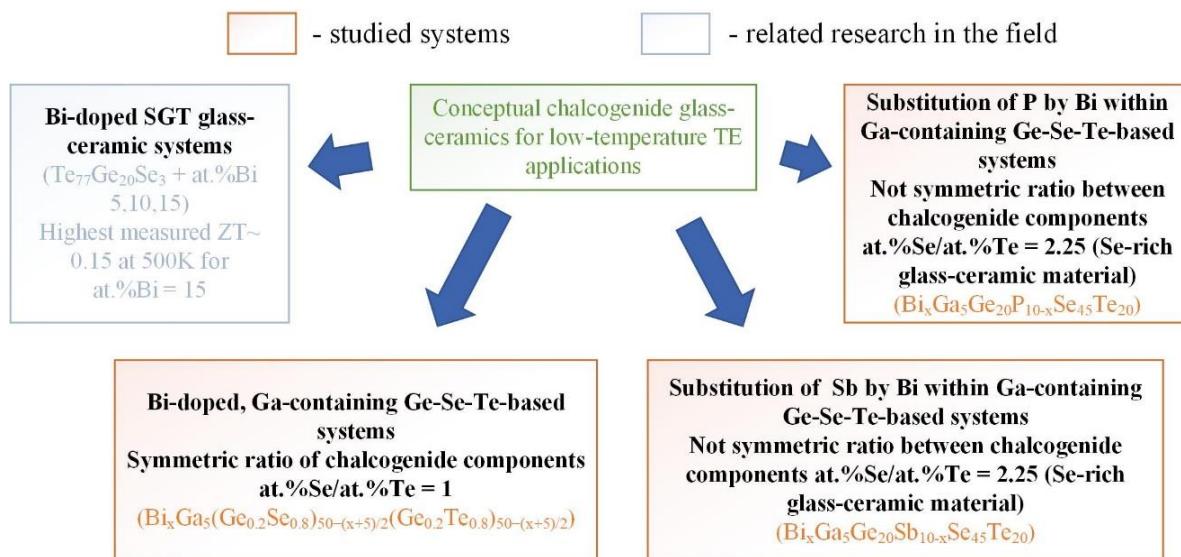
C'est l'occasion également de rappeler les principes généraux de la spectroscopie par onde évanescente, ou Fiber Evanescent Wave Spectrocopy (FEWS). Il s'agit simplement d'ATR (Attenuated Total Reflection) en utilisant une fibre optique comme support de propagation en lieu et place d'un « plateau », comme c'est le plus souvent le cas. Les interactions lumières-matière sont ainsi plus denses, la sensibilité meilleure et le signal optique infrarouge est naturellement déporté de la source vers l'échantillon grâce à la nature même de la fibre optique.

Enfin la dernière partie du chapitre est consacrée aux caractérisations structurales et physiques des matériaux préparés. Il s'agit bien sûr de diffraction des RX, essentiellement pour vérifier la nature vitreuse ou partiellement cristallisée des échantillons préparés. Les propriétés mécaniques sont évaluées par indentation pour mesurer les différents modules élastiques. L'analyse thermique est bien sûr fondamentale en chimie des verres pour obtenir les températures caractéristiques des matériaux produits (température de transition vitreuse, température de cristallisation, de fusion). Les mesures de viscosité, en fonction de la température permettent quant à elles de mieux appréhender le comportement des verres au moment de les mettre en forme pour créer des objets fonctionnels en optique, comme en thermoélectricité. Enfin, s'agissant de thermoélectricité, des mesures de conductivités électriques ont également été réalisées.

## Chapitre 2. Systèmes Ge-Ga-Se-Te enrichi en bismuth Bi et Phosphore P pour des applications en thermoélectricité ou en tant que matériaux semi-conducteurs.

Les céramiques à base de chalcogénures ont largement été étudiées au cours des dernières années pour des applications en thermoélectricité et ont montré tout leur intérêt en particulier dans le domaine des basses températures. Nous proposons ici de développer une autre approche consistant à préparer des vitro-céramiques à partir de verres de chalcogénures. Pour atteindre cet objectif, le projet consiste à introduire du Bismuth et/ou Phosphore et de suivre la céramisation par traitement thermique de ces matrices. Ces éléments sont en effet réputés pour favoriser et catalyser une fine cristallisation. Pour ceci, nous partirons des matrices vitreuses présentant le potentiel le plus grand pour ces applications. Il s'agit de verres comprenant jusqu'à 6 éléments comme le montre le schéma de principe de la Figure 4 qui permet de rationaliser le travail effectuer suivant les 3 stratégies ci-après:

- $\text{Bi}_x\text{Ga}_5(\text{Ge}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_{50-(x+5)/2}(\text{Ge}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{50-(x+5)/2}$
- $\text{Bi}_x\text{Sb}_{10-x}\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Se}_{45}\text{Te}_{20}$
- $\text{Bi}_x\text{P}_{10-x}\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Se}_{45}\text{Te}_{20}$



**Figure 4.** Schéma de principe relatif au développement de céramiques et vitro-céramiques pour la thermoélectricité. (Le Bi-doped SGT système a été étudié B. Srinivasan et al. [4], les autres stratégies sont l'objet de cette thèse).

Les compositions des verres de chalcogénures sont de plus en plus riches ce qui permet d'affiner les propriétés physiques de ces matériaux (électronique, optique), mais génère

simultanément de grandes complexités structurales et des liens structures/propriétés de plus en plus difficile à comprendre. Il est ainsi de plus en plus difficile de définir des modèles qui permettent de prédire ou d'anticiper l'évolution des propriétés, positives ou non, des compositions envisagées. Dans ce contexte, il devient pertinent de chercher à raisonner à l'échelle nanométrique et à regarder les conséquences de ces nanostructurations sur les propriétés physiques (optique, électronique, thermique, mécanique...). Ainsi des éléments comme Bi, Sb, Ga modifient très localement la structure de la matrice vitreuse ce qui suffit à influencer les propriétés électroniques et l'ordre local par des apparitions de nano-inclusions ou des phénomènes de cristallisations [4-7]. Il devient alors particulièrement pertinent de regarder les phénomènes de percolation de volume entre les différentes phases, cristallisées ou amorphes. C'est pourquoi un gros travail a été mené en thermoélectricité pour essayer de déterminer les énergies d'activation des phases cristallisées dans le système Bi-Te-Se. De telles restructurations se produisent à des températures supérieures à la  $T_g$ , température de transition vitreuse, où l'on observe l'apparition de micro-cristaux à partir de  $T_g + 100^\circ$ .

Il existe de nombreuses applications potentielles pour des matériaux thermoélectriques fonctionnant à basse température. Ainsi l'industrie automobile développe des solutions pour convertir l'énergie thermique provenant du frottement du système de freinage, des batteries ou du système d'échappement du moteur. Des prototypes à grande échelle ont été construits avec succès en utilisant  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , mais l'efficacité globale du système reste faible en raison des limites liées à la température de fonctionnement de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ne peuvent pas fonctionner pendant une période prolongée au-delà de 525 K. Une autre application potentielle importante justifiant le développement de matériaux thermoélectrique « basse température » réside dans la récupération et la conversion de l'énergie thermique perdue provenant de panneaux solaires. Il existe deux solutions pour s'attaquer à ce problème. Pour que les systèmes thermoélectriques à semi-conducteurs soient compétitifs, il faudrait atteindre une valeur de moyenne pour le facteur de mérite de  $ZT \sim 4$ . Une alternative consiste à exploiter des sources de chaleur plus élevées ( $\sim 1200\text{K}$ ) permettant de se contenter d'un facteur de mérite plus facile à atteindre ( $ZT \sim 2$ ) pour le module thermoélectrique [8]. Aujourd'hui, les valeurs ZT rapportées pour les poly-cristaux  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  frittés par exemple par Splash Plasma Sintering SPS, atteignent 0,54 – 0,74 [9]. Des méthodes de dépôts chimique de couche mince ont montré qu'il était possible d'atteindre  $ZT \sim 1$  pour  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  (type p) et à 0,9 pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  (type n) à 300K. Des progrès très récents, cherchant à structurer

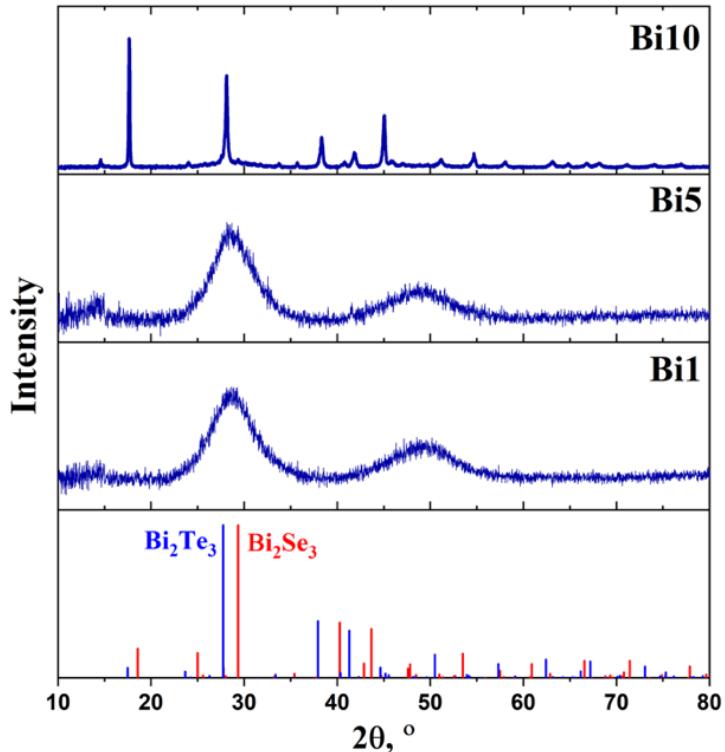
le matériau à l'échelle nanométrique par voie sol-gel pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  et  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ , suivis d'un traitement de pressage à chaud, ont conduit à un  $ZT \sim 1,15$  [10] en moyenne avec une valeur maximum de  $\sim 1,77$  [11].

Au-delà de ces applications en thermoélectricité, il est de façon générale intéressant de développer des matériaux hybrides, à la fois pour des applications en optique et en électronique, ce que nous avons appelé « semi-conductive application ».

- **Système  $\text{Bi}_x\text{Ga}_5(\text{Ge}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_{50-(x+5)/2}(\text{Ge}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{50-(x+5)/2}$ : ratio Te/Se = 1**

La stabilité thermique et les phénomènes de recristallisation des verres de compositions  $\text{Bi}_x\text{Ga}_5(\text{GeSe}_4)_{50-(x+5)/2}(\text{GeTe}_4)_{50-(x+5)/2}$  avec  $x=1$  (Bi1), 5 (Bi5), et 10 (Bi10) ont été suivis par DSC, DRX et diffusion Raman.

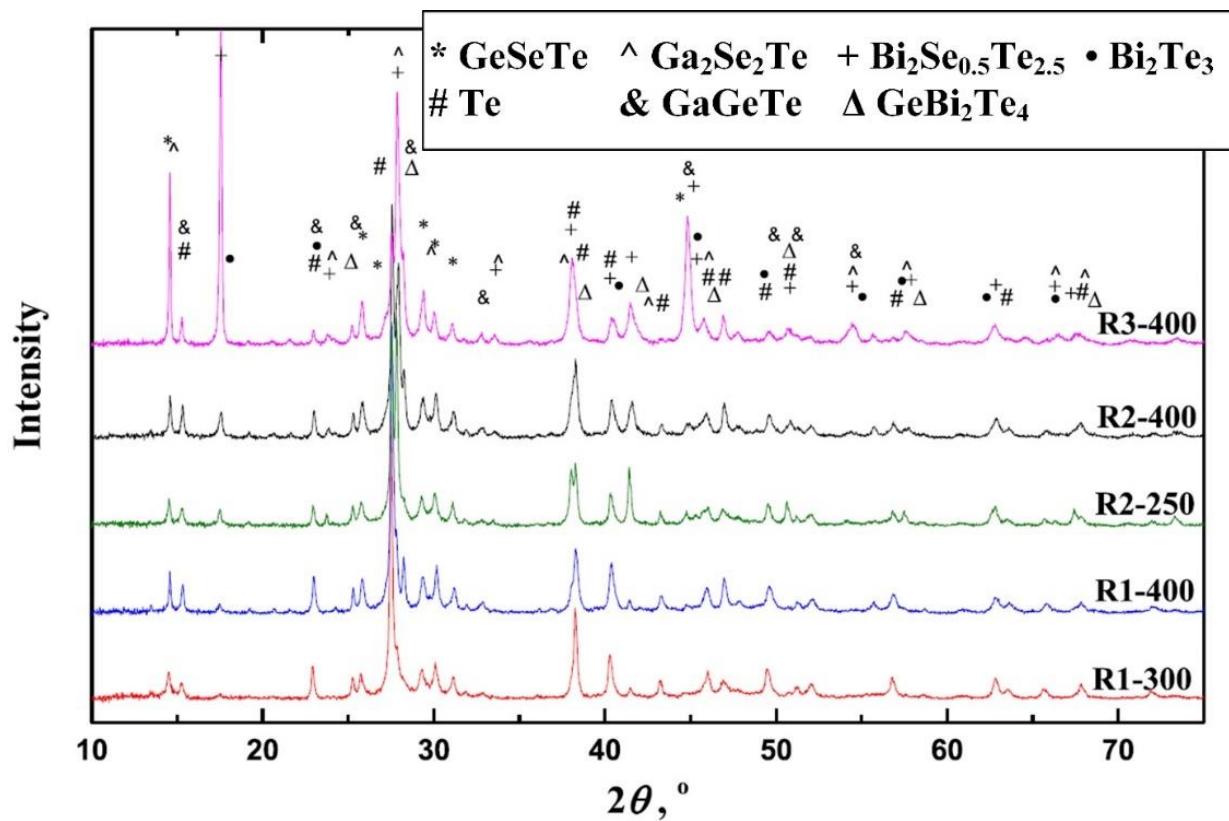
Les diffractogrammes de la figure 5 montre que Bi1 et Bi5 sont amorphes alors que Bi10 est déjà largement cristallisé.



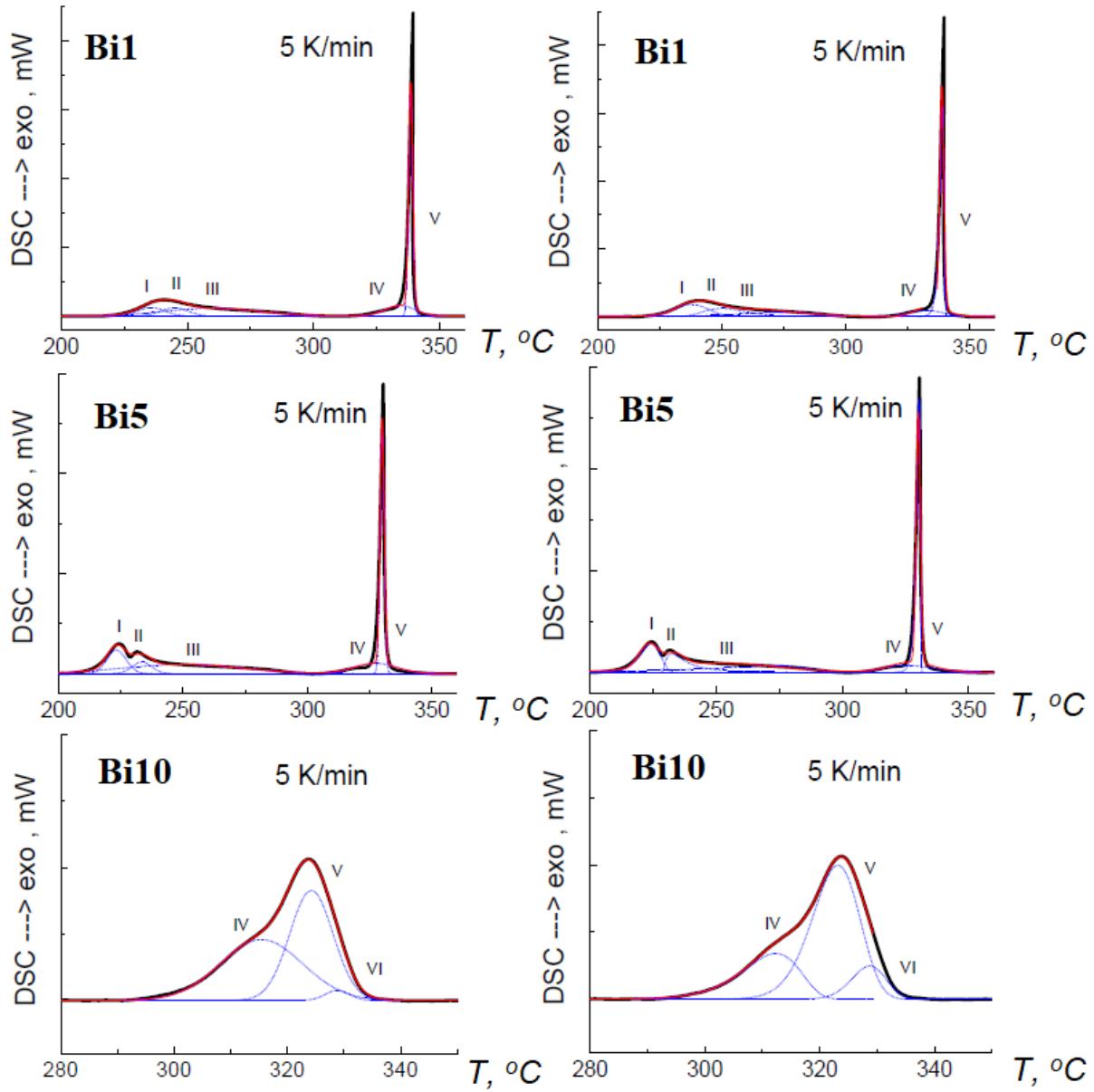
**Figure 5.** Diagramme X des trois matériaux préparés comparés à ceux de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

Les suivis des recuits de la figure 6 montrent les nombreuses phases, produits de la recristallisation de ces matériaux. Les résultats d'analyse thermique des composés Bi1 et Bi5 (Figure 7) montrent que les composés cristallisés donnant naissance au pic I sont tous à base de Bi : Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> or Bi<sub>2</sub>SeTe<sub>2</sub>. Cette observation est cohérente avec des résultats précédents sur le système Ge-Se-Te-Bi, qui ont montré que les cristallites correspondaient à Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Le second pic II n'évolue pas avec le taux de Bi et a été attribué à des phases à base de Ga telles que Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, déjà rencontrées lors de la recristallisation des verres des systèmes Ge-Te-Ga, Ga-As-Se and Ga-As-Se-Te.

Le large pic III correspond probablement à la cristallisation du tellure élémentaire et à des phases métastables Ga/Ge-Te. La deuxième famille de cristaux apparaît à plus haute température, au-delà de 300°C. Ces pics IV, V et VI correspondent à des phases plus stables du système Ge-Te (GeTe, Ge<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ou Ge<sub>17</sub>Te<sub>83</sub>) et Ge-Se (GeSe, GeSe<sub>2</sub>, Ge<sub>4</sub>Se<sub>9</sub>).



**Figure 6.** Diffractogramme X pour différents recuits des trois matériaux préparés.



**Figure 7.** Exemple de reconstruction des pics DSC avec Gaussian (à gauche) et Fraser-Suzuki (droite) de  $\text{Bi}_1\text{Ga}_5\text{Ge}_{18.8}\text{Se}_{37.6}\text{Te}_{37.6}$  (Bi1),  $\text{Bi}_5\text{Ga}_5\text{Ge}_{18}\text{Se}_{36}\text{Te}_{36}$  (Bi5) et  $\text{Bi}_{10}\text{Ga}_5\text{Ge}_{17}\text{Se}_{34}\text{Te}_{34}$  (Bi10).

Les spectres Raman montrent clairement sur la Figure 8 que les recuits génèrent l'apparition de cristaux  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ( $\sim 75$ ,  $\sim 130$ ,  $\sim 175$   $\text{cm}^{-1}$ ) et  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $\sim 62$ ,  $\sim 104$ ,  $\sim 134$   $\text{cm}^{-1}$ ) [12,13]. On y observe également des groupements  $\text{GeTe}_4$  et  $\text{Ge}_2\text{Te}_3$  dans la gamme  $\sim 125 - 140$   $\text{cm}^{-1}$ .

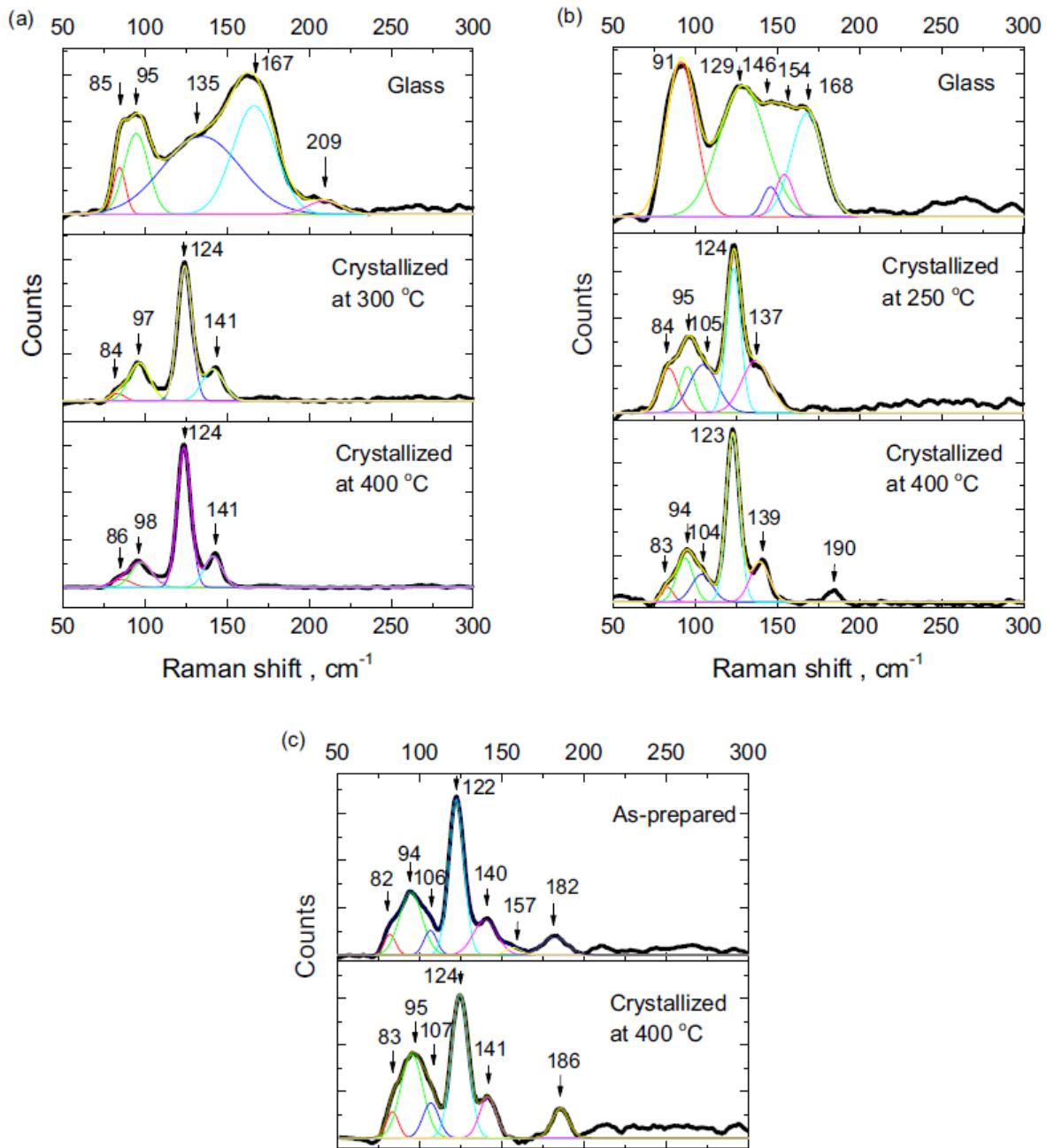
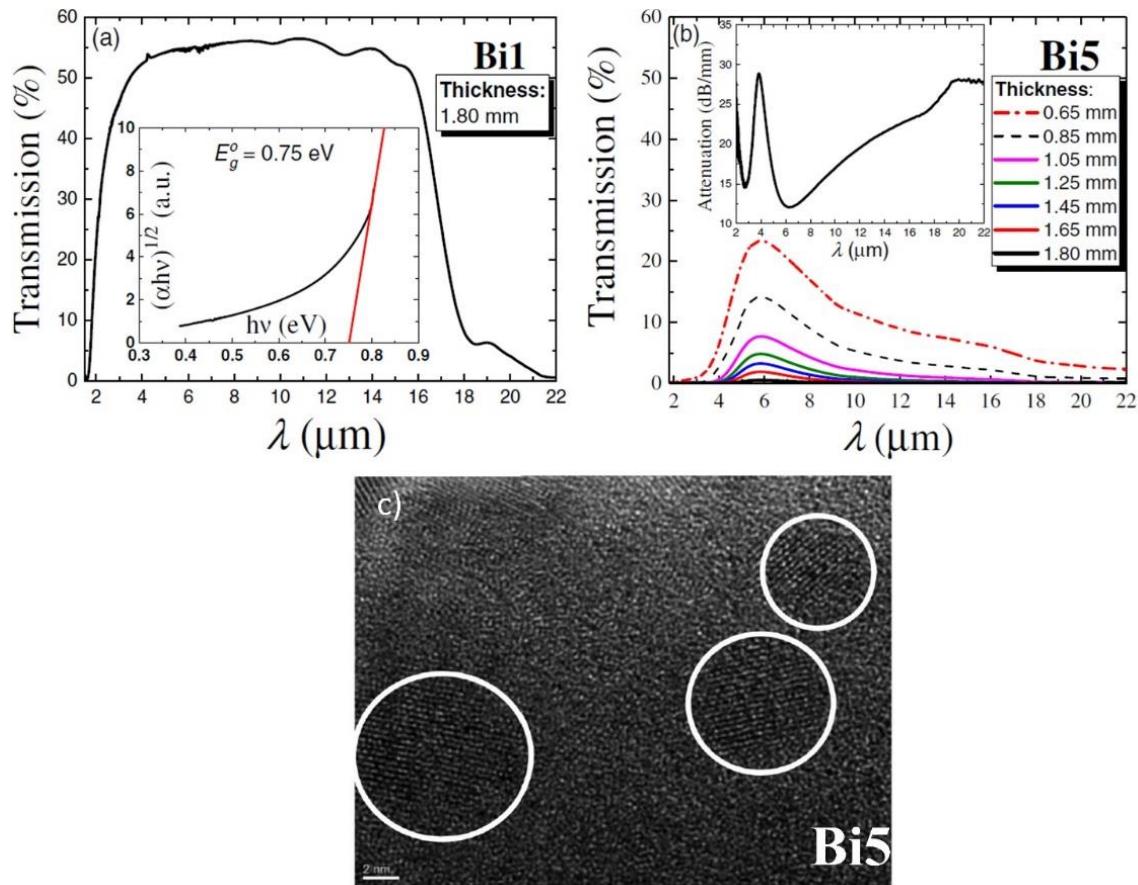


Figure 8. Spectres Raman des échantillons Bi1 (a), Bi5 (b) et Bi10 (c) étudiés.

Pour les échantillons vitreux de larges bandes apparaissent et signent la présence importante de tétraèdres  $\text{GeTe}_4$  pour Bi1 et Bi5. De plus, pour Bi1, et uniquement pour cet échantillon, nous observons la présence de tétraèdres  $\text{GeSe}_4$  (pic à  $209 \text{ cm}^{-1}$ ).

Ces travaux structuraux ont été enrichis par des études par diffusion neutronique et des RX à haute énergie. Elles ont confirmé le caractère essentiellement vitreux de Bi1 et Bi5 alors que Bi10 comprend des phases cristallisées telles que  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  ou  $\text{Bi}_2\text{Se}_x\text{Te}_{3-x}$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ). L'analyse du FSDP (First Sharp Diffraction Peak) pour Bi1 et Bi5 montre la présence d'une organisation à moyenne distance semblable pour les 2 matériaux avec des domaines de l'ordre de 2.5 nm.

Ces échantillons ont également été caractérisés en optique et par microscopie électronique en transmission (Figure 9) pour à la fois explorer leur potentiel en infrarouge et d'autre part évaluer leur micro-structuration.



**Figure 9.** Transmission des échantillons vitreux massifs (a) Bi1 et (b) Bi5. Dans l'insert (a) la courbe de Tauc permet d'évaluer le band gap à 0.75 eV. L'insert (b) illustre l'atténuation de cet échantillon évaluée grâce à des échantillons de différentes épaisseurs. (c) image TEM de Bi5.

Pour les faibles dopages en Bi (Bi1) on observe aucune conséquence sur la transmission optique de l'échantillon dans l'infrarouge (Figure 9a). A l'inverse pour les pourcentages plus élevés

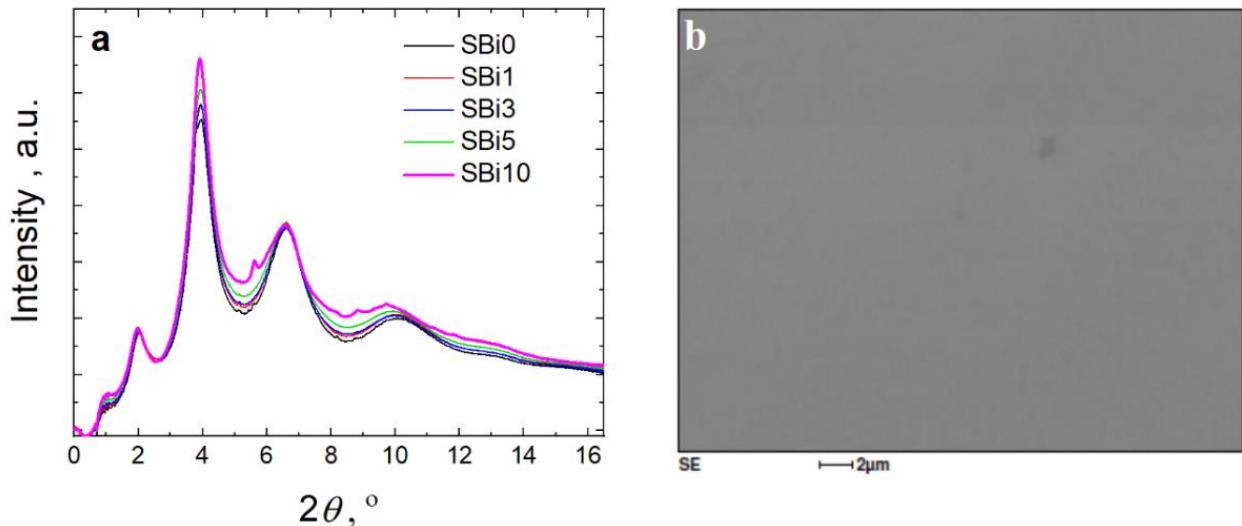
(Bi5 et Bi10) les matériaux deviennent progressivement opaques. Pour Bi10, ceci s'explique par la présence de large microcristaux  $\sim 500$  nm qui diffusent la lumière dans cette gamme de longueurs d'onde. Par contre aucune signature de tels cristallites pour Bi5 sur les diffractogrammes X ou par microscopie électronique. On observe sur l'image de la figure 9c la présence de nano-inclusions structuralement mieux organisées dont la taille est de l'ordre de 5 nm. Compte tenu de leur dimension réduite, les phénomènes de diffusion Mie ou Rayleigh par ces inclusions ne semblent pas être de nature à expliquer l'opacité de Bi5. L'opacité de Bi5, alors que Bi1 transmet bien dans le moyen IR reste donc inexpliquée et demande des travaux supplémentaires.

En conclusion, nous avons réussi à fabriquer des matériaux semi-conducteurs à bande interdite étroite avec un coefficient d'atténuation extrêmement élevé dans une large région du visible à l'IR. En effet, de faible variation en concentration de Bi permet de modifier radicalement les propriétés des matériaux et ainsi de fabriquer des supports optiques semi-conducteurs d'une épaisseur de  $\sim$  millimètre d'épaisseur entièrement transparents ou totalement opaques dans une gamme de longueurs d'onde  $\sim 3 - 16$   $\mu\text{m}$ . Les matériaux présentent un grand potentiel en tant que matrice universelle pour diverses applications IR, telles que le revêtement semi-conducteur de protection IR, les atténuateurs optiques et les capteurs IR.

- **Système  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{10-x}\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Se}_{45}\text{Te}_{20}$ : ratio Te/Se = 0.4**

Les échantillons  $\text{Bi}_x\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10-x}\text{Se}_{45}\text{Te}_{20}$  ( $x = 1, 3, 5, 10$  appelés SBix) ont été préparés par fusion trempe à partir d'éléments hautement purifiés.

Ces matériaux vitreux ont essentiellement été étudiés par analyse thermique. Les  $T_g$  évoluent peu, mais ils deviennent de plus en instables face à la cristallisation au fur et à mesure que  $x$  augmente. En particulier, de nombreuses variétés cristallisées apparaissent pour SBi10 (Figure 10). Ces matériaux demandent à être étudié plus avant, mais ils constituent potentiellement des matrices intéressantes pour développer des vitro-céramiques.

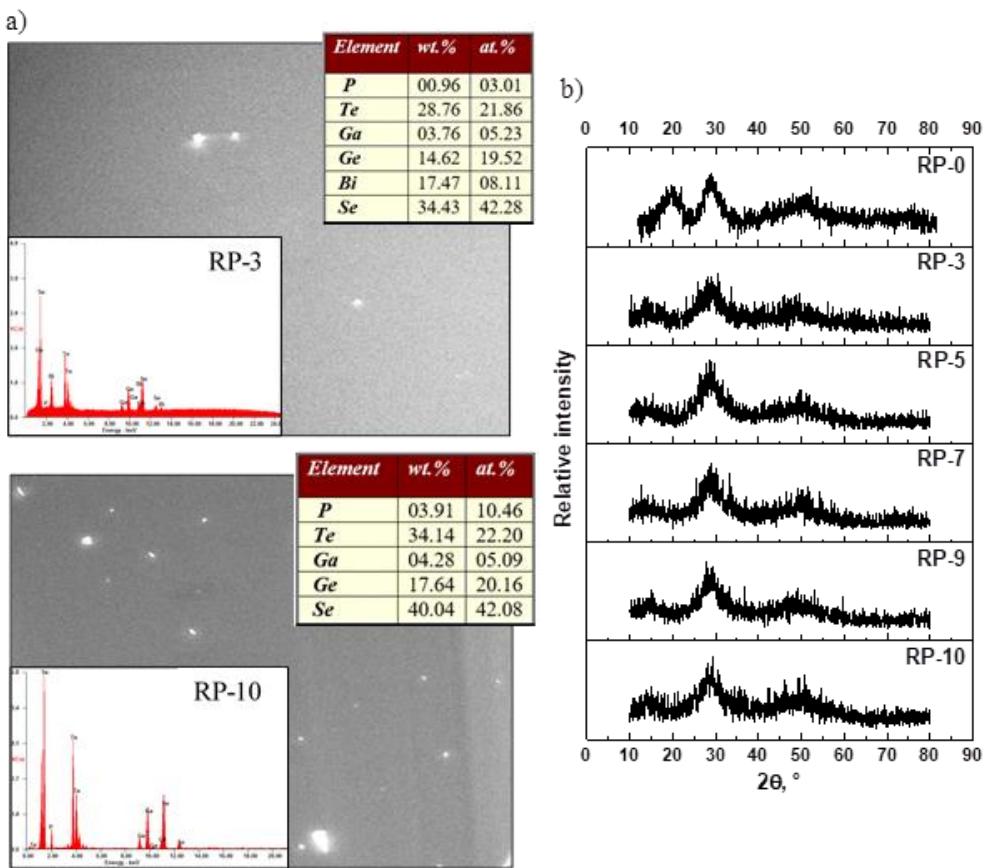


**Figure 10.** Les diffractogrammes X à haute énergie (a) ne montrent pas de pic de diffraction, ce qui est confirmé par le caractère homogène de la photo MEB (b) de l'échantillon SBi10 pour lequel de léger pic apparaissent (a).

- **$\text{Bi}_{10-x}\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Se}_{45}\text{Te}_{20}$ , substitution du bismuth par le Phosphore**

Les échantillons,  $\text{Bi}_{10}\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Se}_{45}\text{Te}_{20}$  (RP-0),  $\text{Bi}_7\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{P}_3\text{Se}_{45}\text{Te}_{20}$  (RP-3),  $\text{Bi}_5\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{P}_5\text{Se}_{45}\text{Te}_{20}$  (RP-5),  $\text{Bi}_3\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{P}_7\text{Se}_{45}\text{Te}_{20}$  (RP-7),  $\text{Bi}_1\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{P}_9\text{Se}_{45}\text{Te}_{20}$  (RP-9) and  $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{P}_{10}\text{Se}_{45}\text{Te}_{20}$  (RP-10), ont été préparés classiquement par fusion trempe (Figure 11).

Ces échantillons ont essentiellement été étudiés par analyse thermique. Pour RP-0, 3, 5, la stabilité thermique  $\Delta T$  croît avec le taux de substitution. Pour RP-7, 9, 10 il n'est même plus possible de détecter de pics de cristallisation sur les courbes d'analyse thermique.



**Figure 11.** Les diffractogrammes X (b) ne montrent pas de pic de diffraction confirmant le caractère essentiellement amorphe des matériaux. Les images MEB de RP-3 et RP-10 confirme l'homogénéité des échantillons et de l'analyse EDS.

Les énergies d'activation de cristallisation pour les verres contenant à la fois P et Bi sont plus faibles que pour les compositions ne contenant que l'un des 2 éléments. Finalement, la matrice de verre ne contenant que du Phosphore peut être considérée comme un bon candidat pour le fibrage, pour des applications en optique IR.

### • Conclusions

Nous avons d'abord montré qu'il était possible de synthétiser des matériaux mixtes contenant à la fois Ga et Bi, alors que les 2 pris séparément ont une tendance naturelle à provoquer la cristallisation de la matrice. Il est alors possible de nucléer  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  de façon homogène, puis des

phases contenant le bismuth qui peuvent être intéressantes pour des applications en thermoélectricité.

Par ailleurs, nous avons montré que la stabilité d'un verre augmente avec l'ajout de phosphore et la cristallisation ne se produit pas lors des balayages de chauffage DSC réguliers ( $q > 5 \text{ K / min}$ ) pour les échantillons contenant au moins 7% de phosphore. De plus, les énergies d'activation de cristallisation pour les verres contenant à la fois P et Bi dans leur réseau sont plus petites que pour les compositions avec seulement Bi ou P. On en déduit que le verre ne contenant que P,  $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{P}_{10}\text{Se}_{45}\text{Te}_{20}$  peut être considéré comme un bon candidat pour le fibrage, qui peut être utilisé dans les applications de l'optique IR, de la photonique et des capteurs.