

Description du système ternaire Ag–Ge–Te

Abdenbi Ferhat, Rolande Ollitrault-Fichet et Jacques Rivet

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, Unité associée au C.N.R.S., U.R.A. 200,
Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris V, 4 Avenue de
l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06 (France)

(Reçu le 10 juillet 1991)

Résumé

Le diagramme de phases du système Ag–Ge–Te a été étudié par analyse thermique différentielle, diffraction de rayons X et analyse métallographique. Une seule combinaison ternaire a été observée: Ag_8GeTe_6 à décomposition péritectique de type binaire à 644 °C. Sept invariants ternaires ont été mis en évidence: quatre eutexies et trois péritexies transitoires. Ce ternaire est encore caractérisé par le développement d'une importante zone de démixtion ternaire liquide–liquide issue de la démixtion binaire du diagramme Ag–Te. Enfin, un domaine vitreux ternaire de moyenne dimension a été déterminé à partir de la zone de verre binaire du diagramme Ge–Te.

Abstract

The phase diagram of the Ag–Ge–Te system is described using differential thermal analysis, X-ray diffraction and metallography experiments. Only one ternary compound was observed: Ag_8GeTe_6 , which has a binary type peritectic decomposition at 644 °C. Seven ternary invariants were found: four ternary eutectics and three transitory ternary peritectics. A liquid–liquid miscibility gap starts from the Ag– Ag_2Te binary system and extends a long way into the ternary system. A glassy domain in the ternary Ag–Ge–Te system is established.

1. Introduction

Dans ce système ternaire, le composé Ag_8GeTe_6 a déjà fait l'objet de recherches cristallographiques [1–3]. Il appartient à une famille isostructurale de formule générale Ag_8MX_6 avec $\text{M} \equiv \text{Si, Ge, Sn}$ et $\text{X} \equiv \text{S, Se, Te}$. Le diagramme Ag–Ge–Te a déjà fait l'objet d'une étude expérimentale [4]. Cependant, dans cette étude, le comportement thermique du composé Ag_8GeTe_6 ne semble pas avoir été correctement décrit. Les sections Ag_8GeTe_6 –Ge et Ag_2Te –Ge n'ont pas été construites alors qu'elles sont essentielles pour la détermination du tracé de la vallée eutectique dans le quadrilatère Ag– Ag_2Te – Ag_8GeTe_6 –Ge. Par ailleurs, la forme et l'étendue de la zone de démixtion ne semblent pas tout à fait exactes. Pour toutes ces raisons, nous avons repris l'étude de ce diagramme. Dans ce but nous avons effectué environ deux cents préparations (Fig. 1). Les matières premières utilisées ont le degré de pureté 99,9999%. Leur mélange en petits blocs ou filaments est introduit dans une ampoule

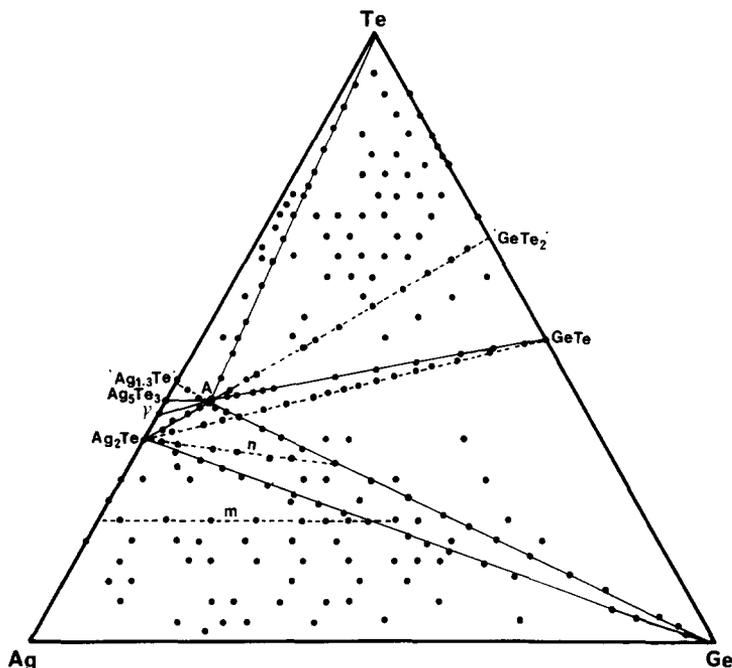


Fig. 1. Préparations effectuées dans le diagramme Ag-Ge-Te.

de silice qui est ensuite scellée sous vide (10^{-3} Torr). Le chauffage est réalisé en élevant progressivement la température jusqu'à 1000 °C. La préparation est maintenue à cette température pendant 24 h. On termine la préparation, suivant les cas, par un refroidissement lent ou une trempe.

Les compositions sont généralement exprimées par le rapport atomique $n = [\text{Ge}]/[(\text{Ag} + \text{Ge})]$ lorsque les systèmes considérés sont peu inclinés par rapport au côté Ag-Ge du ternaire. Par contre, le système $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6\text{-Te}$ est décrit avec le rapport atomique $n' = [\text{Te}]/[(\text{Te} + \text{Ag} + \text{Ge})]$.

2. Méthodes expérimentales

Nous avons utilisé un appareillage d'analyse thermique différentielle classique constitué par un four et un programmeur Netzsch associé à un enregistreur Nanorac Sefram. Les thermocouples utilisés sont en platine-platine rhodié. La courbe de montée en température est étalonnée à partir des points de fusion suivants: l'argent 961 °C; l'aluminium 659 °C; le zinc 419 °C; l'étain 232 °C. La vitesse de montée en température est de 5 °C min⁻¹.

L'examen métallographique est effectué sur des échantillons refroidis lentement ou trempés. Ils sont inclus dans un bloc de résine puis polis au papier abrasif et sur disques de feutre imprégnés de pâtes diamantées (15 à 0.2 μm).

L'analyse radiocristallographique des divers mélanges est faite sur une chambre Guinier-de Wolff. Des examens ont été faits par diffraction de rayons X en chambre Guinier-Lenné.

3. Systèmes binaires

Le système Ag-Ge [5] ne comporte pas de composé défini. Il présente un eutectique à 651 °C pour une composition d'environ 25,9% de germanium. Il existe en outre une solution solide partielle de germanium dans l'argent. La composition extrême de cette solution solide au niveau de l'eutectique atteint 9,6% en germanium.

Le système Ag-Te [6] est assez complexe, on retiendra l'existence de trois phases: Ag_2Te à fusion congruente à 960 °C présentant deux transitions de phases, la première à 145 °C ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) et la deuxième à 802/689 °C ($\beta \rightleftharpoons \gamma$); γ à décomposition péritectique, stable entre 120 et 460 °C avec une transition à 178 °C; Ag_5Te_3 également à décomposition péritectique à 420 °C avec une transition à 265/295 °C.

En outre, ce système comporte l'existence de deux eutectiques: l'un à 353 °C pour une teneur de 66,7 at.% de tellure, l'autre à 869 °C pour une teneur de 12,5 at.% de tellure. Enfin, entre l'argent et Ag_2Te , existe une monotexie binaire à 881 °C qui s'étend entre les compositions à 13,5 et 30,3 at.% de tellure.

Le système Ge-Te [7-9] renferme une seule phase GeTe qui existe sous deux variétés et présente un domaine d'homogénéité du côté des compositions plus riches en tellure. La variété α , stable à basse température, possède un réseau cristallin type NaCl distordu. Cette variété se transforme entre 400/430 °C en une variété β , cubique type NaCl, stable à haute température. GeTe fond de façon congruente à 725 °C.

Ce système comporte deux eutectiques l'un à 375 °C pour une teneur de 85 at.% de tellure et l'autre à 720 °C pour une teneur de 48 at.% de tellure.

4. Triangulation

La triangulation du système (Fig. 1) à une température supérieure à 120 °C a été réalisée par analyse radiocristallographique d'échantillons refroidis lentement.

Les lignes d'invariance précisant le découpage de ce ternaire ont été définies par la méthode de "l'alliage crucial" de Guertler [10]. Sur la figure, on remarque sept domaines à trois phases conformément à la règle de Rhines [11] puisqu'il y a quatre phases binaires et une phase ternaire. En dessous de 120 °C, la disparition de la phase γ ramène à six le nombre de domaines à trois phases.

5. Etude expérimentale du diagramme de phases

Dans la Fig. 1, les lignes en pointillés représentent de simples coupes dans le ternaire. La combinaison ternaire Ag_8GeTe_6 joue un rôle important car elle est le lieu de convergence de la plupart des lignes d'équilibres diphasés à l'état solide. En effet, ces lignes ne sont pas de vraies quasi-binaires car, au voisinage de Ag_8GeTe_6 , elles renferment des domaines triphasés dus à la noncongruence de ce composé. La ligne $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ge}$, qui repose sur un composé à fusion congruente et sur un élément n'est pas non plus une vraie quasi-binaire par suite de la perturbation apportée par la présence de la zone de démixtion ternaire à deux liquides.

5.1. Etude de la section $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6-\text{Te}$ (Fig. 2)

Cette section présente un point eutectique binaire ϵ_3 à la température de 369°C pour la composition $n' = 0,76$. L'étude complète du système ternaire montre que la vallée eutectique E_3E_4 traverse cette section en passant par un maximum de température. L'eutectique ϵ_3 est donc un eutectique en "selle". Toutefois, en raison de la décomposition péritectique du composé Ag_8GeTe_6 , on note l'existence au voisinage de ce composé d'un domaine extrêmement étroit d'équilibre à trois phases. Le point c correspond au passage de la vallée issue de π et descendant vers le péritectique P_2 . Cette section joue le rôle d'une ligne quasi-binaire sans l'être au sens strict du terme.

5.2. Etude de la section $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6-\text{GeTe}$ (Fig. 3)

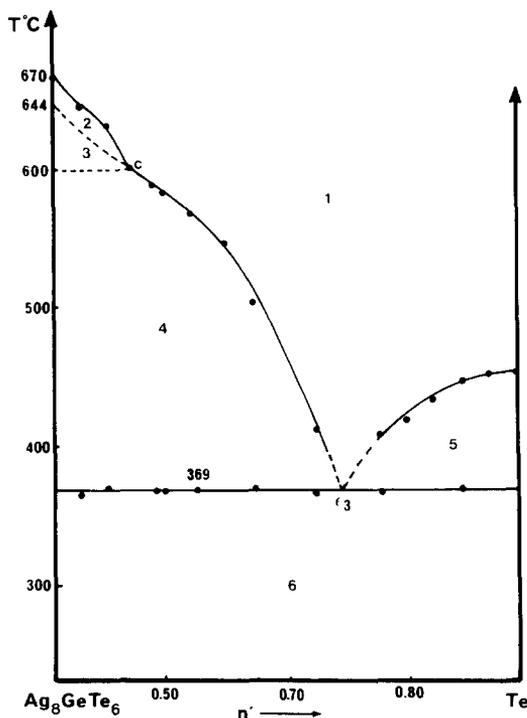
Cette section présente des caractères communs avec ceux de la section précédente. L'eutectique ϵ_2 se situe à 600°C pour la composition $n = 0,35$. La vallée E_2E_4 passe en ce point par une température maximale. L'eutectique ϵ_2 est encore un eutectique en "selle". Cette section présente au voisinage immédiat de Ag_8GeTe_6 l'existence d'un étroit domaine d'équilibre à trois phases. Le point b correspond au passage de la vallée qui descend de π et se dirige vers le péritectique P_3 . Cette section joue encore le rôle d'une ligne quasi-binaire sans l'être au sens précis du terme.

5.3. Etude de la section $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{"GeTe}_2\text{"}$ (Fig. 4)

Cette section se comporte à la fois comme un véritable binaire entre Ag_8GeTe_6 et Ag_2Te et comme une simple "coupe" dans le ternaire entre Ag_8GeTe_6 et "GeTe₂". Cette section a déjà été étudiée dans notre laboratoire par Gorochov [1]. Dans sa partie "diagramme binaire", elle révèle l'existence de la phase Ag_8GeTe_6 à fusion non congruente, subissant une décomposition péritectique de type binaire suivant l'équilibre:



Dans sa partie "coupe" dans le ternaire, elle permet d'obtenir par recoupement avec quelques lignes invariantes du ternaire des renseignements indispensables pour situer ou confirmer l'emplacement des vallées ou localiser



Phases en équilibre dans les domaines traversés par la section $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6\text{-Te}$

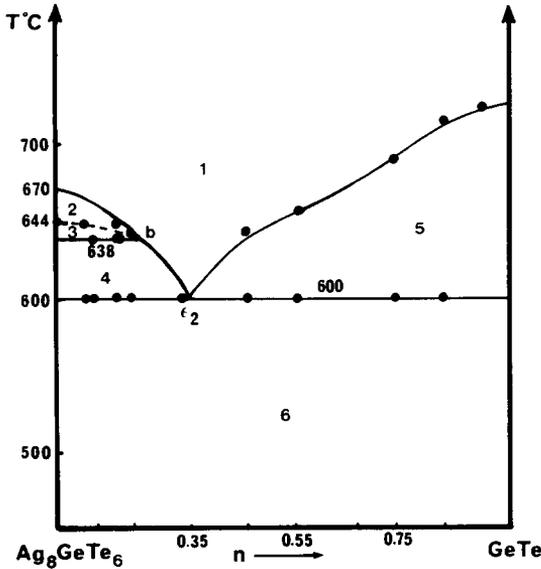
Numéro	Phases en équilibre
1	L
2	L + Ag_2Te
3	L + Ag_8GeTe_6 + Ag_2Te
4	L + Ag_8GeTe_6
5	L + Te
6	Ag_8GeTe_6 + Te

Fig. 2. Diagramme de phases du système $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6\text{-Te}$.

les invariants ternaires. Le point d à 540 °C s'interprète comme étant l'intersection de la ligne Ag_2Te -" GeTe_2 " avec la vallée descendant de l'eutectique ϵ_2 (600 °C) vers l'eutectique ternaire E_4 (330 °C) du triangle $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6\text{-GeTe-Te}$.

5.4. Etude de la section " $\text{Ag}_{1,3}\text{Te}$ "-Ge (Fig. 5)

Cette section se comporte aussi à la fois comme un véritable binaire entre Ag_8GeTe_6 et le germanium et comme une simple "coupe" dans le ternaire entre Ag_8GeTe_6 et " $\text{Ag}_{1,3}\text{Te}$ ". Cette section présente un grand intérêt pour l'étude de ce ternaire. En effet, d'une part elle montre que la démixtion issue du binaire $\text{Ag-Ag}_2\text{Te}$ pénètre jusque dans le triangle $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6\text{-GeTe-Ge}$ et d'autre part, elle précise le tracé de la vallée qui descend de L_2 et se



Phases en équilibre dans les domaines traversés par la section Ag_8GeTe_6-GeTe

Numéro	Phases en équilibre
1	L
2	L + Ag_2Te
3	L + Ag_8GeTe_6 + Ag_2Te
4	L + Ag_8GeTe_6
5	L + $GeTe$
6	Ag_8GeTe_6 + $GeTe$

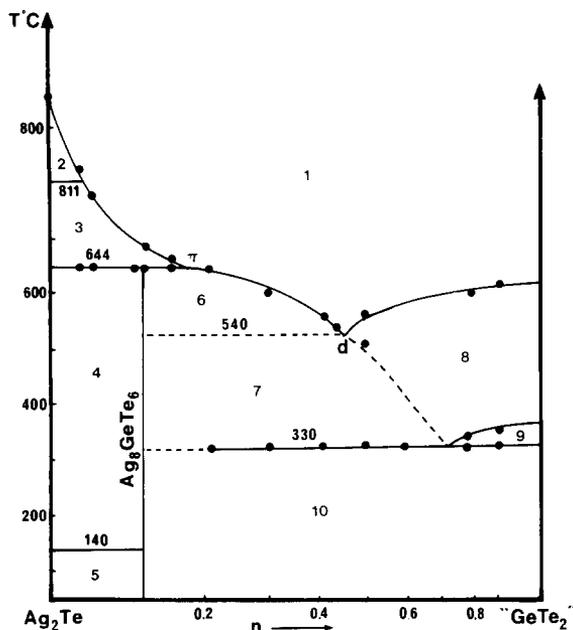
Fig. 3. Diagramme de phases du système Ag_8GeTe_6-GeTe .

dirige vers P_3 (point a). Ce point se situe également à l'intersection des lignes Ag_8GeTe_6-Ge et $Ag_2Te-GeTe$.

Dans sa partie "diagramme binaire" se manifestent trois lignes invariantes: à 610 °C, celle correspondant au péritectique ternaire P_3 du triangle $Ag_2Te-Ag_8GeTe_6-Ge$; à 775 °C, celle séparant un domaine à trois phases ($L + Ag_2Te + Ge$ à $T < 775$ °C) d'un domaine à deux phases ($L + Ge$ à $T > 775$ °C); à 875 °C, celle liée à la présence de la démixtion ternaire.

Remarque I. La ligne à 775 °C est théorique. Son existence est imposée par la théorie des diagrammes de phases. Sa justification découle de l'interprétation rigoureuse de sections horizontales à différentes températures.

Remarque II. Dans cette section, la localisation de la zone de démixtion a été rendue difficile par trempe à cause de la présence d'un vaste domaine à trois phases situé immédiatement sous la ligne à 775 °C. De plus, la théorie des diagrammes de phases exige, en outre, que la soudure du plancher de la démixtion avec le liquidus de la section considérée se fasse par l'intermédiaire d'un fuseau à trois phases ($L_1 + L_2 + Ge$).



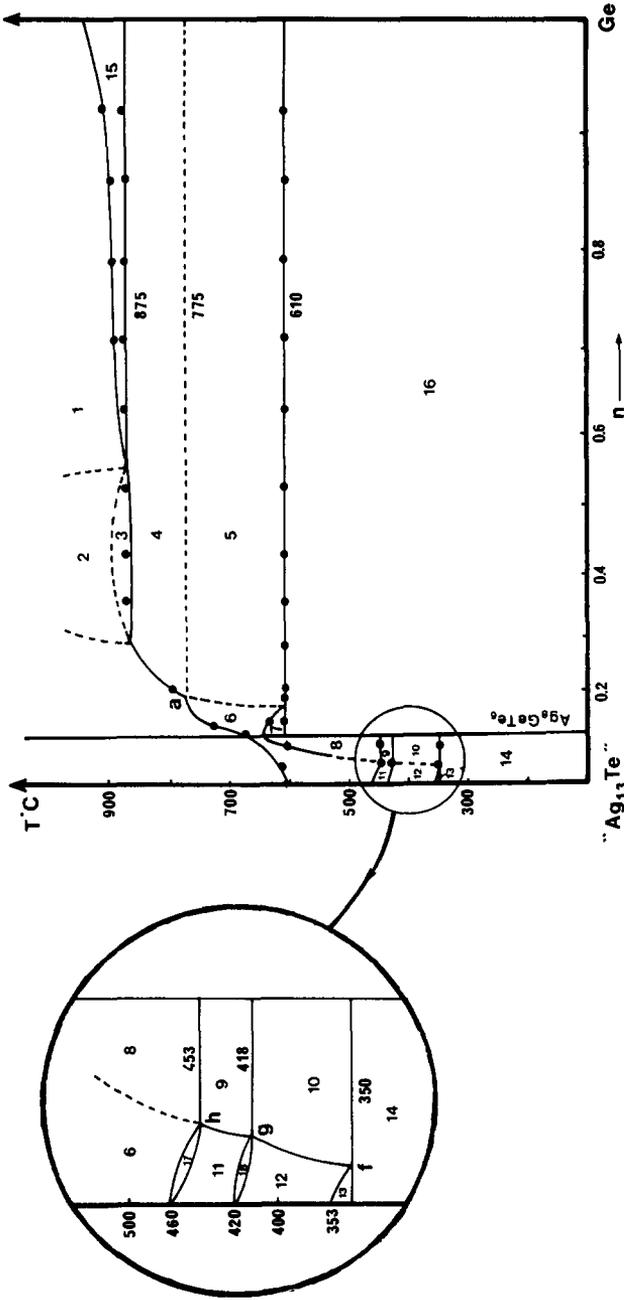
Phases en équilibre dans les domaines traversés par la section Ag_2Te - GeTe_2

Numéro	Phases en équilibre
1	L
2	L + $\text{Ag}_2\text{Te}\gamma$
3	L + $\text{Ag}_2\text{Te}\beta$
4	Ag_8GeTe_6 + $\text{Ag}_2\text{Te}\beta$
5	Ag_8GeTe_6 + $\text{Ag}_2\text{Te}\alpha$
6	L + Ag_8GeTe_6
7	L + Ag_8GeTe_6 + GeTe
8	L + GeTe
9	L + GeTe + Te
10	Ag_8GeTe_6 + GeTe + Te

Fig. 4. Diagramme de phases du système Ag_2Te - GeTe_2 .

On notera par ailleurs, la grande extension du domaine à trois phases qui atteint le germanium alors que pour les autres sections issues de Ag_8GeTe_6 , ces mêmes domaines à trois phases sont très limités et restent confinés tout près de Ag_8GeTe_6 .

Dans sa partie "coupe" dans le ternaire, cette section révèle l'existence de trois invariants: à 350 °C, celui de l'eutectique ternaire du triangle Ag_8GeTe_6 - Ag_5Te_3 -Te à 418 °C, celui de la péritexie transitoire du triangle Ag_8GeTe_6 -phase γ - Ag_5Te_3 ; à 453 °C, celui de la péritexie transitoire du triangle Ag_8GeTe_6 - $\text{Ag}_2\text{Te}\beta$ -phase γ . Les points f, g et h s'interprètent comme étant les intersections de la section " $\text{Ag}_{1,3}\text{Te}$ "-Ge respectivement avec les conodales minimales issues de Ag_5Te_3 et se dirigeant vers l'eutectique ternaire



Phases en équilibre dans les domaines traversés par la section "Ag_{1.3}Te"-Ge

Numéro	Phases en équilibre	Numéro	Phases en équilibre
1	L	10	L + Ag ₈ GeTe ₆ + Ag ₅ Te ₃
2	L ₁ + L ₂	11	L + γ
3	L ₁ + L ₂ + Ge	12	L + Ag ₅ Te ₃
4	L ₂ + Ge	13	L + Ag ₅ Te ₃ + Te
5	L + Ag ₂ Teβ + Ge	14	Ag ₈ GeTe ₆ + Ag ₅ Te ₃ + Te
6	L + Ag ₂ Teβ	15	L ₁ + Ge
7	L + Ag ₈ GeTe ₆ + Ag ₂ Teβ	16	Ag ₈ GeTe ₆ + Ge
8	L + Ag ₈ GeTe ₆ + Ag ₂ Teβ	17	L + Ag ₂ Teβ + γ
9	L + Ag ₈ GeTe ₆ + Ag ₂ Teβ	18	L + Ag ₅ Te ₃ + γ

Fig. 5. Diagramme de phases de la coupe "Ag_{1.3}Te"-Ge.

E_3 , de la phase γ et se dirigeant vers le péricectique P_1 , et de Ag_2Te et se dirigeant vers le péricectique P_2 . Enfin, les deux domaines lenticulaires légèrement obliques correspondent à l'existence de domaines à trois phases comme le montrent clairement les deux sections horizontales, la première (Fig. 6) à une température comprise entre 453 et 460 °C, la deuxième (Fig. 7) à une température comprise entre 418 et 420 °C.

5.5. Etude de la section Ag_2Te-Ge (Fig. 8)

La ligne Ag_2Te-Ge se comporte à première vue comme une ligne quasi-binaire d'un genre un peu particulier. En effet, elle est parfaitement quasi-binaire en ce qui concerne les équilibres solide-solide mais son comportement apparaît différent en ce qui concerne les équilibres liquide-solide par suite de la perturbation apportée par la présence d'une importante zone de démixtion ternaire issue de la démixtion binaire du système $Ag-Ag_2Te$ à l'intérieur du quadrilatère $Ag-Ag_2Te-GeTe-Ge$. La nappe de démixtion traverse cette section entre les compositions $n=0,15$ et $n=0,70$ environ. Les températures des équilibres monotectiques décroissent continûment à partir de ces deux compositions jusqu'à la composition $n=0,50$ qui est très exactement celle de l'eutectique binaire ϵ_1 . Les équilibres monotectiques successifs ne sont pas contenus dans le plan de la section mais la coupent obliquement. Une température minimale de 852 °C a été localisée; elle se confond avec la température eutectique. L'eutectique ϵ_1 peut être considéré comme un cas limite d'eutectique en "selle". Sachant par ailleurs que le germanium et

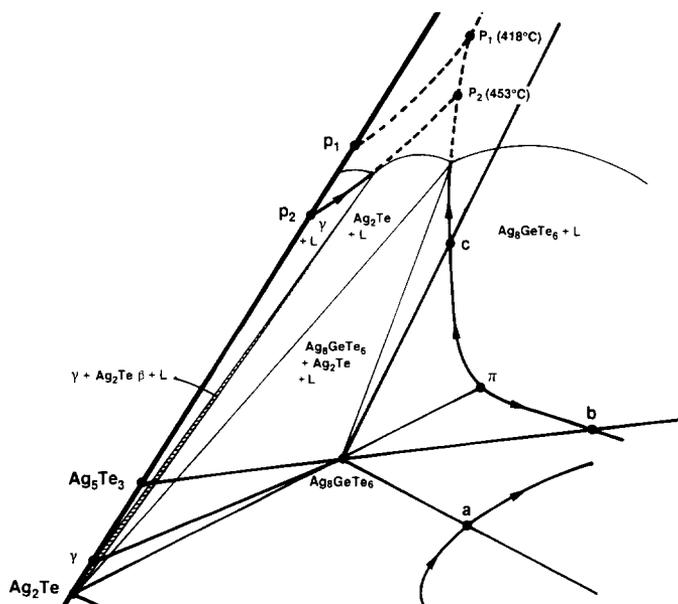


Fig. 6. Section horizontale $453 < T < 460$ °C.

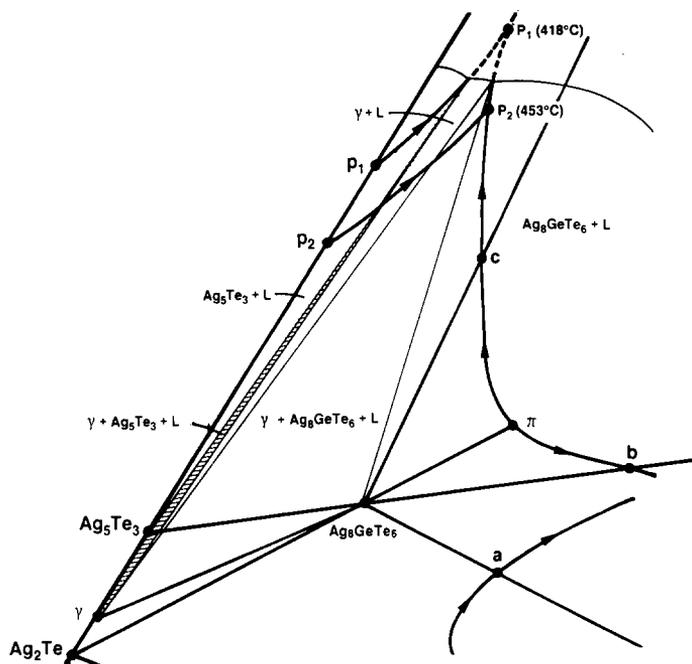
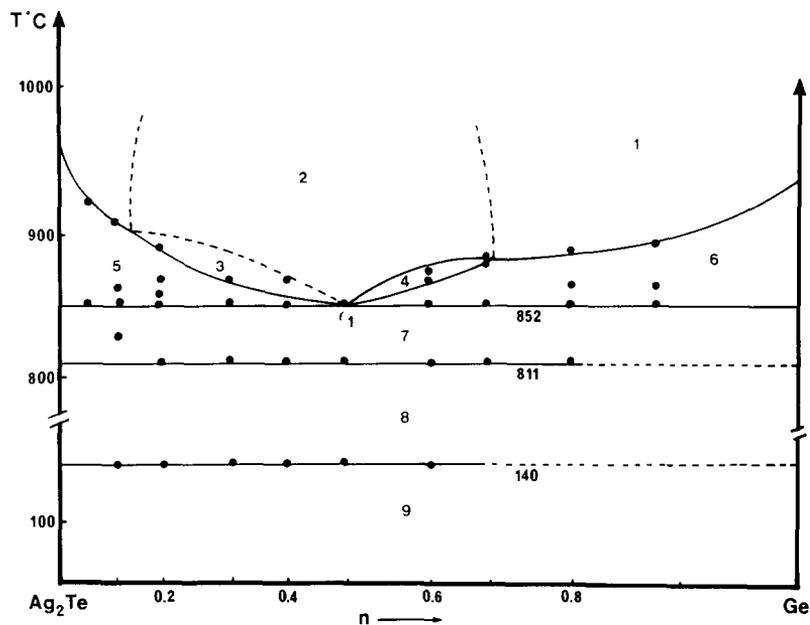


Fig. 7. Section horizontale $418 < T < 420$ °C.

Ag_2Te fondent de façon congruente et en n'envisagant au-dessus de la ligne à 852 °C que les deux domaines $\text{L} + \text{Ag}_2\text{Te}$ et $\text{L} + \text{Ge}$, on en conclut que la ligne $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ge}$ est fondamentalement une ligne quasi-binaire. On peut dire qu'en ϵ_1 se confondent d'une part l'eutexie binaire et d'autre part la ligne de conjugaison minimale de la monotexie ternaire, les compositions des deux liquides étant rejetées de part et d'autre de la section étudiée. Sur cette section, outre l'invariant correspondant à l'eutectique binaire à 852 °C, apparaissent deux invariants à 140 °C et 811 °C correspondant aux transformations de basse et haute température de Ag_2Te . La théorie des diagrammes de phases exige, comme dans le cas de la section précédente, que la soudure du plancher de la démixtion ternaire avec le liquidus de la section quasi-binaire considérée se fasse par l'intermédiaire de deux fuseaux à trois phases.

5.6. Etude de la section $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{GeTe}$ (Fig. 9)

En dépit de la congruence de Ag_2Te et GeTe , cette section ne doit pas être considérée comme une ligne invariante mais comme une simple coupe dans le ternaire. Son rôle est de situer l'emplacement des vallées eutectiques et de localiser les invariants ternaires. Le point à 775 °C s'interprète à la fois comme étant l'intersection des lignes $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6-\text{Ge}$ et $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{GeTe}$ et le lieu de passage de la vallée descendant de L_2 à 852 °C et se dirigeant vers le péritectique ternaire P_3 à 610 °C. Quant au point e (718 °C), il correspond à un minimum du liquidus observé pour $n=0,80$ environ et livre passage à la vallée qui descend de l'eutectique binaire e_4 à 720 °C et qui se dirige vers l'eutectique ternaire E_2 à 595 °C. Six invariants apparaissent



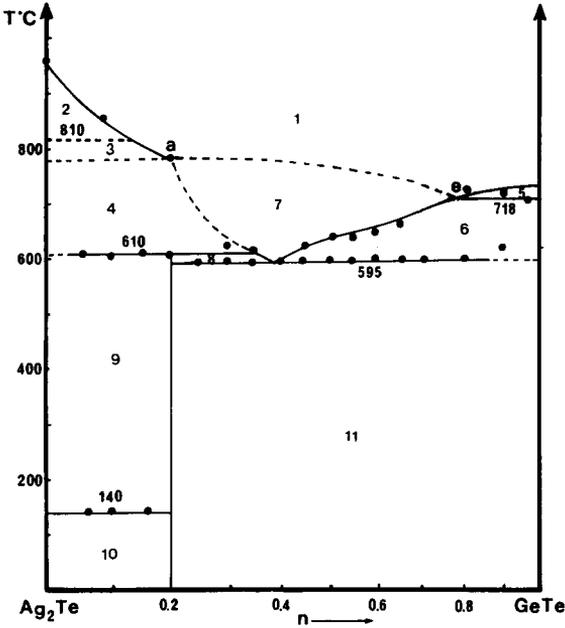
Phases en équilibre dans les domaines traversés par la section $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ge}$

Numéro	Phases en équilibre
1	L
2	$L_1 + L_2$
3	$L_1 + L_2 + \text{Ag}_2\text{Te}$
4	$L_1 + L_2 + \text{Ge}$
5	$L + \text{Ag}_2\text{Te}$
6	$L + \text{Ge}$
7	$\text{Ag}_2\text{Te}\gamma + \text{Ge}$
8	$\text{Ag}_2\text{Te}\beta + \text{Ge}$
9	$\text{Ag}_2\text{Te}\alpha + \text{Ge}$

Fig. 8. Diagramme de phases du système $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ge}$.

sur cette section: à 140 et 810 °C les invariants correspondant aux transitions de Ag_2Te ; à 595 °C l'invariant correspondant à l'eutectique ternaire E_2 , à 610 °C l'invariant correspondant à la péritexie ternaire P_3 du triangle $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_8\text{GeTe}_6-\text{Ge}$; à 775 °C l'invariant théorique décrit précédemment dans la coupe " $\text{Ag}_{1,3}\text{Te}$ "-Ge; enfin à 718 °C l'invariant séparant un domaine à deux phases ($\text{GeTe} + \text{L}$ à $T > 718$ °C) d'un domaine à trois phases ($\text{GeTe} + \text{Ge} + \text{L}$ à $T < 718$ °C). Ce dernier invariant peut s'interpréter comme étant la traversée de la ligne $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{GeTe}$ par le conoïde construit à partir de GeTe et de la vallée eutectique e_4E_2 .

Plachkova *et al.* [12] ont étudié cette ligne en faisant abstraction du ternaire auquel elle appartient et l'ont décrite comme une ligne quasi-binaire en signalant l'existence d'une phase ternaire de composition $8\text{Ag}_2\text{Te}, 3\text{GeTe}$.



Phases en équilibre dans les domaines traversés par la section $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{GeTe}$

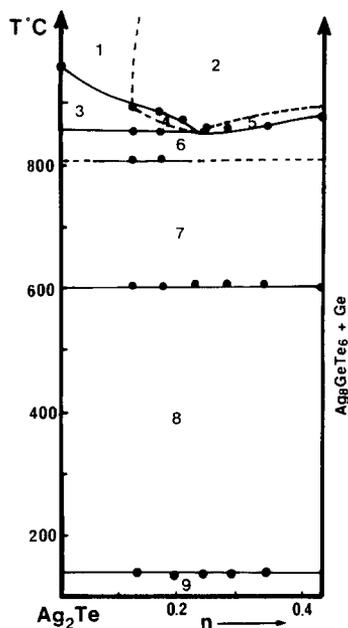
Numéro	Phases en équilibre
1	L
2	$L + \text{Ag}_2\text{Te}\gamma$
3	$L + \text{Ag}_2\text{Te}\beta$
4	$L + \text{Ag}_2\text{Te}\beta + \text{Ge}$
5	$L + \text{GeTe}$
6	$L + \text{GeTe} + \text{Ge}$
7	$L + \text{Ge}$
8	$L + \text{Ag}_8\text{GeTe}_6 + \text{Ge}$
9	$\text{Ag}_8\text{GeTe}_6 + \text{Ag}_2\text{Te}\beta + \text{Ge}$
10	$\text{Ag}_8\text{GeTe}_6 + \text{Ag}_2\text{Te}\alpha + \text{Ge}$
11	$\text{Ag}_8\text{GeTe}_6 + \text{GeTe} + \text{Ge}$

Fig. 9. Diagramme de phases du système $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{GeTe}$.

L'étude complète du ternaire montre que cette composition qui se situe au voisinage ($n = 0,16$) de l'intersection des lignes $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6-\text{Ge}$ et $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{GeTe}$ ne correspond pas à l'existence d'une phase déterminée. La ligne $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{GeTe}$ n'est donc qu'une simple "coupe" dans le ternaire.

5.7. Etude de la coupe n (Fig. 10)

L'intérêt de cette coupe est de préciser le passage de la vaille "suspendue" L_1L_2 . Elle montre, en effet, que cette dernière coupe obliquement la ligne



Phases en équilibre dans les domaines traversés par la coupe n

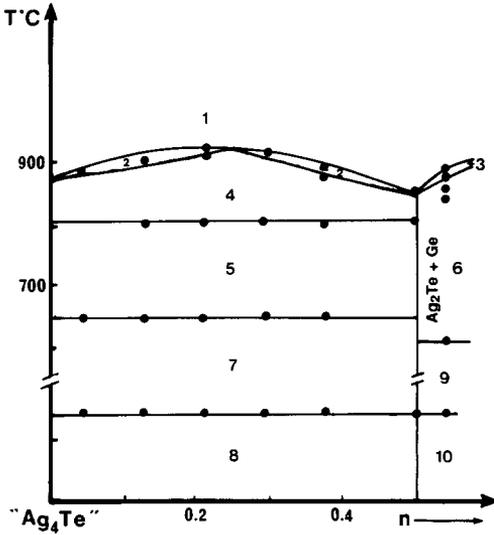
Numéro	Phases en équilibre
1	L
2	$L_1 + L_2$
3	$L + Ag_2Te\gamma$
4	$L_1 + L_2 + Ge$
5	$L_1 + L_2 + Ge$
6	$L + Ag_2Te\gamma + Ge$
7	$L + Ag_2Te\beta + Ge$
8	$Ag_8GeTe_6 + Ag_2Te\beta + Ge$
9	$Ag_8GeTe_6 + Ag_2Te\alpha + Ge$

Fig. 10. Diagramme de phases de la coupe n.

Ag_2Te-Ge (point ϵ_1) et que le point L_2 se situe dans le triangle $Ag_2Te-Ag_8GeTe_6-Ge$. Ce résultat ne confirme pas le travail de Gather *et al.* [4], déjà cité, dans lequel la vallée L_1L_2 ne pénètre pas dans le triangle $Ag_2Te-Ag_8GeTe_6-Ge$, le point L_2 se situant alors dans le triangle $Ag_2Te-Ag-Ge$.

5.8. Etude de la coupe m (Fig. 11)

L'intérêt de cette coupe est de montrer que le déploiement du plancher de la zone de démixtion à partir du binaire $Ag-Ag_2Te$ passe par un maximum situé à 920 °C (conodale maximale) avant d'atteindre la vallée eutectique $L_1\epsilon_1L_2$. La théorie des diagrammes de phases exige que la soudure du plancher de la démixtion ternaire avec le liquidus de cette coupe se fasse par l'intermédiaire d'un domaine à trois phases $L_1 + L_2 + Ag_2Te$ qui subit un



Phases en équilibre dans les domaines traversés par la coupe m

Numéro	Phases en équilibre
1	$L_1 + L_2$
2	$L_1 + L_2 + Ag_2Te$
3	$L_1 + L_2 + Ge$
4	$L + Ag_2Te\gamma + Ge$
5	$L + Ag_2Te\beta + Ge$
6	$L + Ag_2Te + Ge$
7	$Ag_2Te\beta + Ag + Ge$
8	$Ag_2Te\alpha + Ag + Ge$
9	$Ag_8GeTe_6 + Ag_2Te\beta + Ge$
10	$Ag_8GeTe_6 + Ag_2Te\alpha + Ge$

Fig. 11. Diagramme de phases de la coupe m.

resserrement au niveau du maximum pour donner naissance à deux fuseaux renfermant chacun les mêmes trois phases $L_1 + L_2 + Ag_2Te$. On remarquera une différence avec la section "quasi-binaire" Ag_2Te-Ge ; sur cette dernière ligne, les deux fuseaux de raccordement de la démixtion au liquidus ne renferment pas les mêmes trois phases ($L_1 + L_2 + Ag_2Te$ pour l'un et $L_1 + L_2 + Ge$ pour l'autre).

5.9. Etude de la démixtion liquide-liquide (Fig. 12)

La zone de démixtion ternaire à deux liquides, située dans le quadrilatère $Ag_2Te-GeTe-Ge-Ag$, est issue d'une lacune de miscibilité binaire appartenant au système $Ag-Ag_2Te$ avec un palier monotectique à 881 °C. Cette zone de démixtion ternaire est d'un type assez rarement rencontré dans l'étude des systèmes ternaires: le plancher de cette démixtion passe un maximum (ligne $L'_1L'_2$) et est traversé par la vallée eutectique L_1L_2 le long de laquelle se

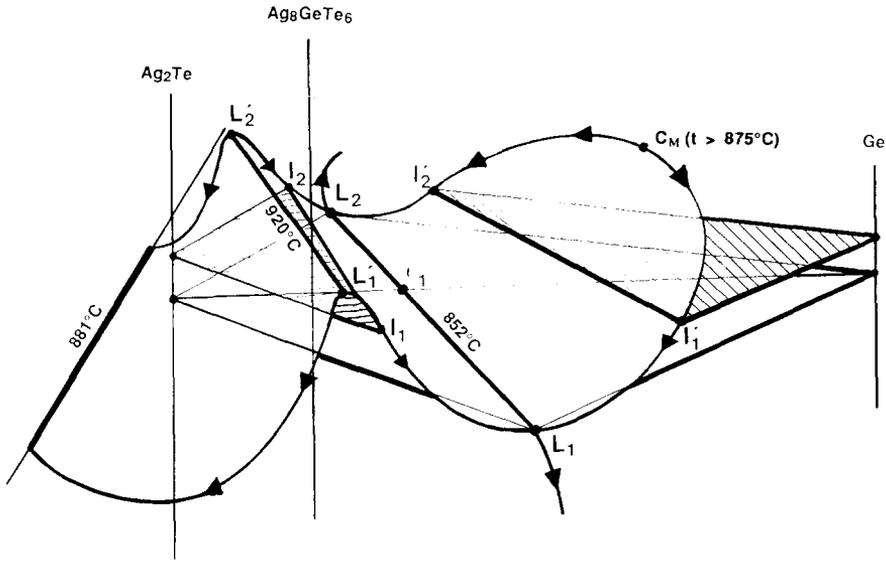


Fig. 12. Perspective cavalière du plancher de la démixtion.

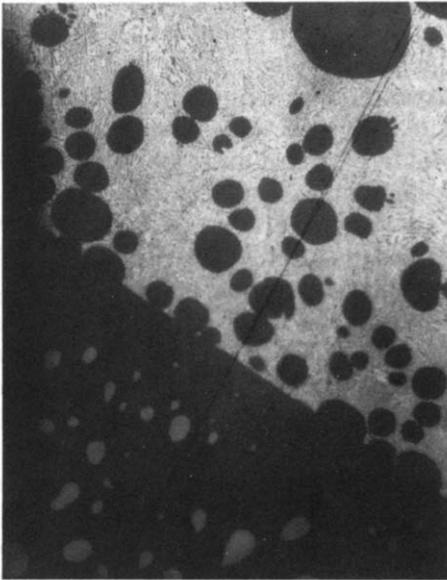


Fig. 13. Photographie de démixtion à deux liquides appartenant à la coupe "m" (composition Ag_7GeTe_2): microstructure de l'échantillon (en clair, liquide riche en Ag_2Te ; en foncé, liquide riche en germanium) (grossissement $800\times$).

produit la cristallisation simultanée de Ag_2Te et du germanium (Fig. 12). Cette démixtion à l'état liquide est démontrée par examen métallographique d'échantillons trempés depuis l'état liquide (Fig. 13). Les températures des conodales de démixtion croissent régulièrement en s'éloignant du système

Ag–Ag₂Te pour atteindre un palier maximal à 920 °C (ligne L'₁L'₂) puis décroissent ensuite jusqu'à atteindre la droite d'équilibre monotectique L₁L₂ avant de croître à nouveau pour atteindre le point critique maximum C_M à T > 875 °C. La droite d'équilibre monotectique L₁L₂ coupe la section "quasi-binaire" Ag₂Te–Ge. Les quatre points Ag₂Te, Ge, L₁, L₂ sont aux quatre sommets d'un quadrilatère plan d'invariance. Un équilibre monotectique de classe III prend alors naissance et se traduit par la réaction:

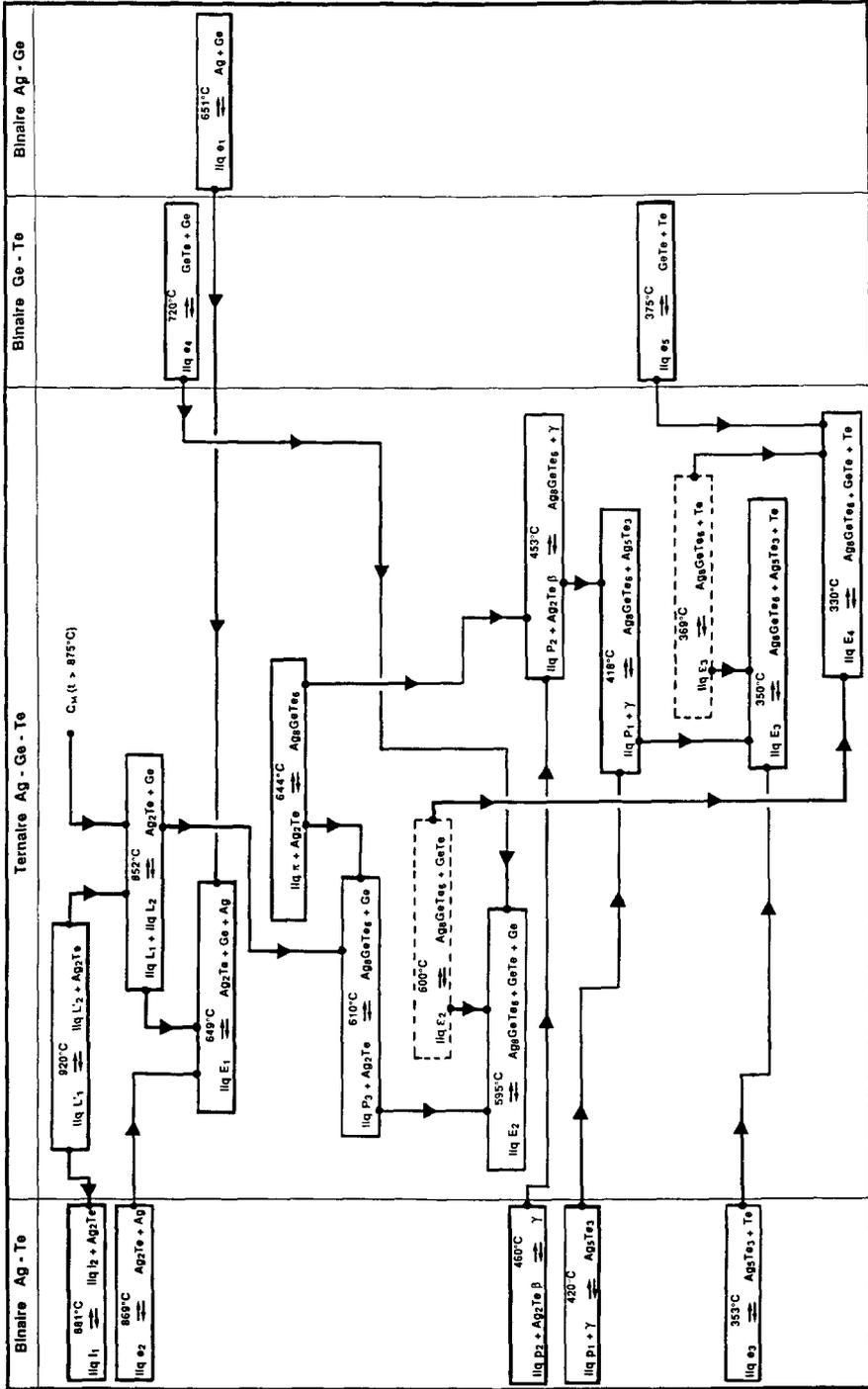


Cet équilibre est précédé à température plus élevée, supérieure à 852 °C, par toute une série d'équilibres monovariants qui se manifestent à partir de l'équilibre de démixtion liquide–liquide binaire à 881 °C et à partir du point critique maximum C_M à T > 875 °C. Ils persistent jusqu'à l'équilibre monotectique ternaire; ils s'écrivent $l_1 + l_2 \rightleftharpoons Ag_2Te$ et $l'_1 + l'_2 \rightleftharpoons Ge$. Ils font intervenir les triangles de conjugaison Ag₂Te|l₁l₂ et Ge|l'₁l'₂ représentés sur le schéma de la perspective cavalière du plancher de la démixtion. Ils décrivent respectivement les surfaces de cristallisation des corps Ag₂Te et Ge. La forme de la surface de plancher de la zone de démixtion, c'est-à-dire la forme de la surface séparant les équilibres liquide–solide vers le bas des équilibres liquide–liquide du domaine de non miscibilité vers le haut, peut être prévue en raisonnant de la façon suivante: si les points correspondant à L₁ et L₂ se rapprochent l'un de l'autre, ils finissent par fusionner dans le plan de la section Ag₂Te–Ge pour donner un seul liquide L correspondant à l'équilibre $L \rightleftharpoons Ag_2Te + Ge$ qui est, alors, caractéristique d'un eutectique binaire. La droite L₁L₂ occupe le fond d'une vallée délimitée de part et d'autre par les nappes de cristallisation des corps Ag₂Te et Ge qui s'abaissent vers elle. De plus, les vallées, issues de L₁ et de L₂, se dirigent dans le ternaire, respectivement vers l'eutectique ternaire E₁ à 649 °C et vers le péritectique ternaire P₃ à 610 °C, et leurs températures décroissent continûment de L₁ à E₁ et de L₂ à P₃. La température monotectique apparaît comme la plus élevée de toutes celles des vallées eutectiques. La vallée monotectique L₁L₂ se présente comme une vallée "suspendue" vers laquelle seules descendent les deux lisières de la surface de démixtion (courbe binodale). Cette zone de démixtion qui s'étend dans le ternaire jusque vers une composition d'environ 65% en Ge, a été délimitée par analyse métallographique de nombreux échantillons trempés depuis une température de 1050 °C. Cette étude montre le désaccord existant avec les travaux de Gather *et al.* [4] sur l'étendue et la forme de cette zone de démixtion ainsi que sur la localisation de la vallée eutectique la traversant.

5.10. Evolution des équilibres liquide–solide et tracé des vallées eutectiques

Le Tableau 1 permet de suivre l'évolution des équilibres liquide–solide dans le ternaire Ag–Ge–Te (les équilibres dans les cadres pointillés correspondent aux lignes "quasi-binaires") et la Fig. 14 donne le tracé des vallées.

Taureau 1
Evolution des équilibres liquide-solide dans le ternaire Ag-Ge-Te



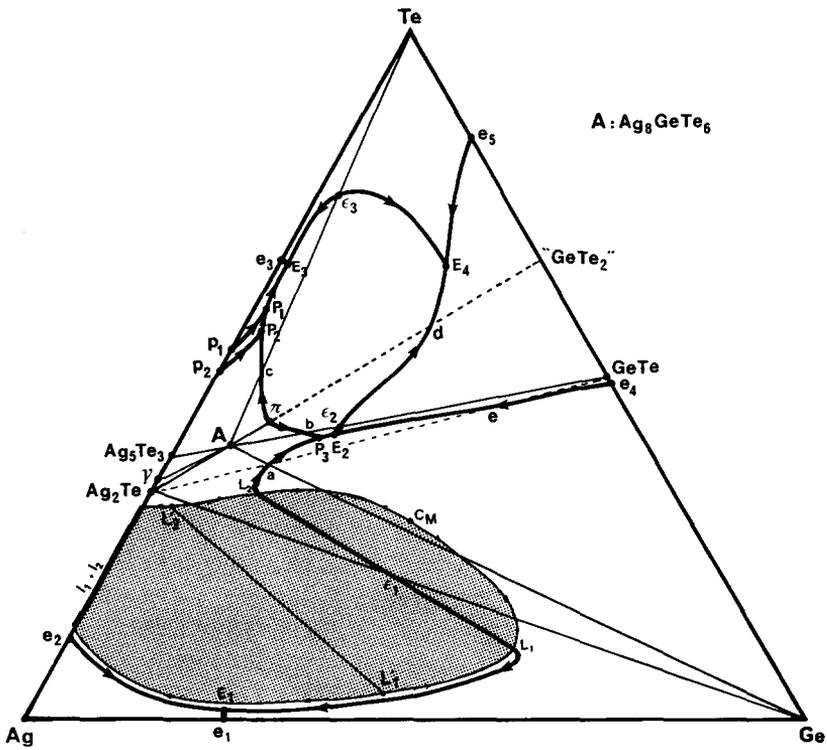


Fig. 14. Système ternaire Ag-Ge-Te.

6. Conclusion

Le ternaire Ag-Ge-Te est caractérisé par l'existence d'une seule phase ternaire Ag_8GeTe_6 à décomposition péritectique de type binaire et par le développement d'une importante zone de démixtion liquide-liquide à partir de la démixtion binaire du système Ag-Te.

Une particularité essentielle de ce ternaire est de laisser apparaître simultanément, pour certaines sections issues de Ag_8GeTe_6 , d'une part de petits domaines à trois phases en relation avec le caractère incongruent du composé ternaire, et d'autre part une tendance très marquée vers un comportement quasi-binaire lié à l'existence d'eutectiques binaires en "selle", ces derniers étant eux-mêmes en relation directe avec des eutectiques ternaires dans les triangles délimités par ces sections. Ce double aspect empêche toutefois de considérer ces sections comme de véritables quasi-binaires dans le sens strict de ce terme.

Dans les travaux antérieurs, la ligne Ag₂Te-GeTe est faussement décrite comme une ligne quasi-binaire renfermant un hypothétique composé de formule $8Ag_2Te, 3GeTe$. Les résultats obtenus nous autorisent à réfuter cette description, la ligne Ag₂Te-GeTe n'étant en fait qu'une simple coupe dans le ternaire. Par ailleurs, Gather *et al.* [4] situent la vallée L₁L₂, qui traverse

la démixtion, entièrement dans le triangle Ag–Ag₂Te–Ge et font alors intervenir un équilibre monotectique ternaire de type III ce qui est impossible en adoptant ce tracé.

En définitive, sept invariants ternaires ont été mis en évidence: quatre eutexies et trois péritexies transitoires. La nappe de cristallisation du germanium est très étendue, celles des phases γ et Ag₅Te₃ extrêmement réduites. Un domaine vitreux ternaire de moyenne dimension a été déterminé à partir de la zone de verre binaire du diagramme GeTe.

Références

- 1 O. Gorochov, *Bull. Soc. Chim. France*, 6 (1968) 2263.
- 2 N. Rysanek, P. Laruelle et A. Katty, *Acta Crystallogr. B*, 32 (1976) 692.
- 3 S. Geller, *Z. Kristallogr.*, 449 (1979) 31.
- 4 G. Gather, R. Blachnik et G. Bolte, *Z. Metallkde.*, 71 (1980) 542.
- 5 M. Hansen et K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New-York, 1958.
- 6 F. C. Kracek, E. Ksanda et L. J. Caki, *Am. Mineral.*, 51 (1966) 14.
- 7 B. Legendre et C. Souleau, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 284 (1977) 315.
- 8 B. Legendre et C. Souleau, *J. Chem. Res. (S)*, (1977) 306.
- 9 B. Legendre et C. Souleau, *J. Chem. Res. (M)*, (1977) 3701.
- 10 W. Guertler, *Met. Erz.*, 85 (1920) 192.
- 11 F. N. Rhines, *Phase Diagrams in Metallurgy*, McGraw-Hill, New York, 1956.
- 12 S. K. Plachkova, I. N. Odin et A. V. Novoselova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 26 (9) (1981) 1361.