

## Description du système ternaire Ag–Sb–Se

Aïcha Boutserit, Rolande Ollitrault-Fichet, Jacques Rivet et Jérôme Dugué

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, Unité Associée au CNRS, URA 200, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris, 4, Avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06 (France)

(Reçu le 15 septembre 1991; accepté le 15 août 1992)

### Abstract

The phase diagram of the Ag–Sb–Se system was studied by differential thermal analysis, X-ray diffraction and metallography analysis. Two ternary phases were observed: the  $\text{AgSbSe}_2$  compound, an f.c.c. NaCl-like structure with congruent melting and a new phase, to which the formula  $\text{Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}$  is attributed. This last compound is dimorphic and the transition between the two forms occurs at about 200 °C. The high temperature structure disappears at about 360 °C. Four quasi-binary sections are described in this ternary system. Seven ternary invariants are characterized: five eutectics of which two are degenerated at the selenium apex, and two peritectics. In the temperature range between 360 and 558 °C, besides the seven three-phase domains, there are five two-phase domains. Three ternary liquid–liquid miscibility gaps are observed, of which only two are crossed by a valley. Finally, a glass domain with a small extension, which comes from a binary glass zone rich in selenium of the Sb–Se system, was established within the  $(\text{AgSbSe}_2)\text{–Se–Sb}_2\text{Se}_3$  triangle.

### Résumé

Le diagramme de phases du système Ag–Sb–Se a été étudié par analyse thermique différentielle, diffraction de rayons X et analyse métallographique. Deux combinaisons ternaires ont été observées:  $\text{AgSbSe}_2$ , à fusion congruente, de structure cubique à faces centrées type NaCl et une nouvelle phase  $\text{Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}$ . Cette dernière phase est dimorphe. La transition entre les deux formes se produit vers 200 °C. La surstructure de haute température disparaît vers 360 °C. Sept invariants ternaires sont mis en évidence: cinq eutectiques dont deux sont dégénérés sur le sommet sélénium et deux péritectiques. Dans un domaine de température compris entre 360 et 558 °C, en plus des sept domaines à trois phases, on note l'existence de cinq domaines à deux phases. Trois démixtions ternaires liquide–liquide sont observées dont deux seulement sont traversées par une vallée. Enfin, un domaine vitreux de petite étendue, issu d'une zone de verres binaires riches en sélénium du système Sb–Se, a été localisé à l'intérieur du triangle  $\text{AgSbSe}_2\text{–Se–Sb}_2\text{Se}_3$ .

### 1. Introduction

Ce travail a été essentiellement entrepris pour trois raisons: recherche de nouvelles phases cristallisées, recherche de domaines vitreux et étude de conduction ionique. Il s'intègre dans un ensemble plus vaste englobant les systèmes à base d'argent et de chalcogènes déjà étudiés dans notre laboratoire [1–5].

Le diagramme Ag–Sb–Se a déjà fait l'objet d'une étude expérimentale [6]. Cette étude fournit une description incomplète à partir de quelques sections verticales:  $\text{Ag}_{0,5}\text{Se}_{0,5}\text{–Sb}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ ,  $\text{Ag}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{–Se}$  et  $\text{Ag}_{0,5}\text{Se}_{0,5}\text{–Sb}$ . Les deux dernières ont été notamment décrites avec des démixtions dont les lignes monotectiques sont horizontales, ce qui n'est pas conforme à la théorie des diagrammes de phases puisque ces sections ne sont en réalité que de simples coupes dans le système

étudié. Par ailleurs, aucune indication n'est donnée ni sur la forme ni sur l'étendue des démixtions liquide–liquide à l'intérieur du ternaire. Elles sont, en effet, au nombre de trois: deux sont issues du binaire Ag–Se et sont de faible et moyenne étendues, la troisième, au contraire, issue du binaire  $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{–Sb}$ , s'enfonce assez profondément dans le ternaire en direction du sommet argent. Quant au tracé des vallées eutectiques, il n'est donné que dans le triangle  $\text{Ag}_2\text{Se–Sb–Se}$ . Seuls quatre eutectiques ternaires ont été signalés alors qu'en réalité il y a cinq eutaxies et deux péritaxies transitoires. Enfin, la ligne  $\text{Ag}_2\text{Se–Sb}_2\text{Se}_3$  a été décrite [7] comme une ligne quasi-binaire comportant un seul composé ternaire  $\text{AgSbSe}_2$  présentant un domaine d'homogénéité compris entre 50 et 62 mol%  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Dans notre étude, nous avons caractérisé la phase  $\text{AgSbSe}_2$  qui présente un petit domaine d'homogénéité vers les compositions

riches en  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , et une phase qui n'a pas été signalée jusqu'à présent, très voisine de la précédente et à laquelle nous attribuons la composition  $\text{Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}$ . Cette dernière phase est dimorphe, la transition entre les deux formes se situant vers 200 °C.

## 2. Techniques expérimentales

Nous avons utilisé un appareillage d'analyse thermique différentielle (ATD) classique constitué par un four et un programmeur Netzsch associé à un enregistreur Nanorac Sefram. Les thermocouples utilisés sont en platine/platine rhodié 10%. La courbe de montée en température est étalonnée à partir des points de fusion suivants: Ag, 961 °C; Cd, 320 °C; Sn, 232 °C. La vitesse de montée en température est de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ . 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 imprégné de pâte diamantée (15 à 0,2  $\mu\text{m}$ ).

L'analyse radiocristallographique des divers mélanges est faite sur une chambre Guinier–de Wolff. Des examens ont aussi été réalisés par diffraction de rayons X en température variable sur une chambre Guinier–Lenné.

L'établissement du diagramme a nécessité la préparation d'environ trois cents échantillons (Fig. 1). Les matières premières utilisées (Ag, Sb, Se) ont toutes le même degré de pureté: 99,999%. Leur mélange, en petits blocs ou granules, est introduit dans une ampoule de silice qui est ensuite scellée sous une pression de  $10^{-3}$  Torr. Le chauffage est réalisé en élevant progressivement la température jusqu'à 900 °C; la prépa-

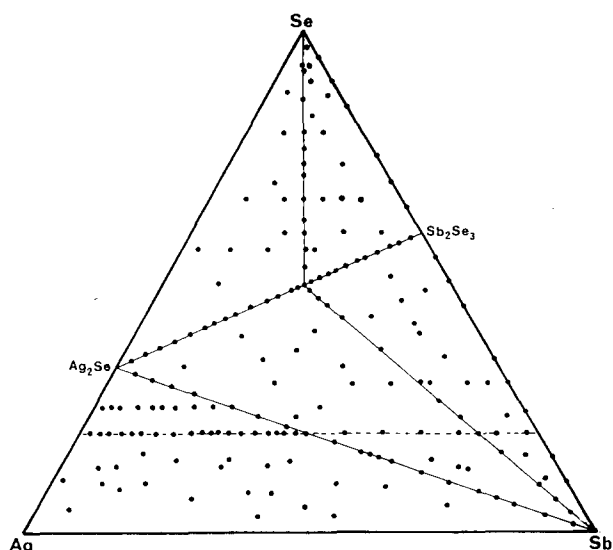


Fig. 1. Préparations effectuées dans le diagramme Ag–Sb–Se.

ration est ensuite maintenue à cette température pendant deux heures. On termine la préparation par un refroidissement lent ou par une trempe suivant les cas.

Les compositions, le long des lignes Ag<sub>2</sub>Se–Sb, Ag<sub>2</sub>Se–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> et (AgSbSe<sub>2</sub>)–Sb, peu inclinées par rapport au côté Ag–Sb du ternaire sont exprimées par le rapport atomique  $n = \text{Sb}/(\text{Ag} + \text{Sb})$ . Par contre, les compositions le long de la ligne (AgSbSe<sub>2</sub>)–Se sont exprimées par le rapport  $n' = \text{Se}/(\text{Se} + \text{Ag} + \text{Sb})$ .

## 3. Systèmes binaires

Le système Ag–Se [8] comporte deux eutectiques: l'un dégénéré sur le sélénium à 220 °C et l'autre situé au voisinage de Ag<sub>2</sub>Se à 840 °C pour 38,5 at.% Se. Ce binaire renferme un seul composé intermédiaire Ag<sub>2</sub>Se, à fusion congruente (897 °C), présentant deux transitions de phase, l'une à 135 °C et l'autre à 360 °C. La forme Ag<sub>2</sub>Se $\beta$ , stable à haute température, n'est pas trempable. Elle est cubique centrée. La forme Ag<sub>2</sub>Se $\alpha$ , stable à la température ordinaire, est orthorhombique de groupe spatial P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> [9]. Ce système présente, en outre, deux invariants monotectiques, liés à l'existence de deux démixtions liquide–liquide, l'un à 616 °C, l'autre à 890 °C.

Dans le système Ag–Sb [8, 10], deux phases, présentant chacune un domaine d'homogénéité, ont été observées: la phase  $\epsilon$  (Ag<sub>3</sub>Sb), de structure orthorhombique, présentant une décomposition péritectique à 558 °C et une transition de phase à 440–449 °C, et la phase  $\zeta$ , de structure hexagonale, également à décomposition péritectique à 702,5 °C. Une solution solide partielle  $\alpha$  existe au voisinage de l'argent. L'eutectique se situe à 485 °C pour une composition de 41 at.% Sb.

Le système Sb–Se [11] comporte deux eutectiques: l'un est dégénéré sur le sommet sélénium à  $214 \pm 2$  °C, l'autre se situe à  $530 \pm 2$  °C pour une composition de 50 at.% Se. On retiendra l'existence d'une seule phase intermédiaire Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> présentant une fusion congruente à 612 °C. Enfin, ce diagramme comporte un invariant monotectique lié à la présence d'une démixtion liquide–liquide à 572 °C entre les compositions 17 et 46 at.% Se.

## 4. Triangulation

Les domaines de stabilité en température des différentes phases binaires et ternaires sont tels qu'il n'existe aucune température, au-dessus de 360 °C, qui leur soit commune à tous (Fig. 2). Il est donc nécessaire de faire la triangulation à différentes températures. Les lignes d'invariance précisant le découpage de ce ternaire

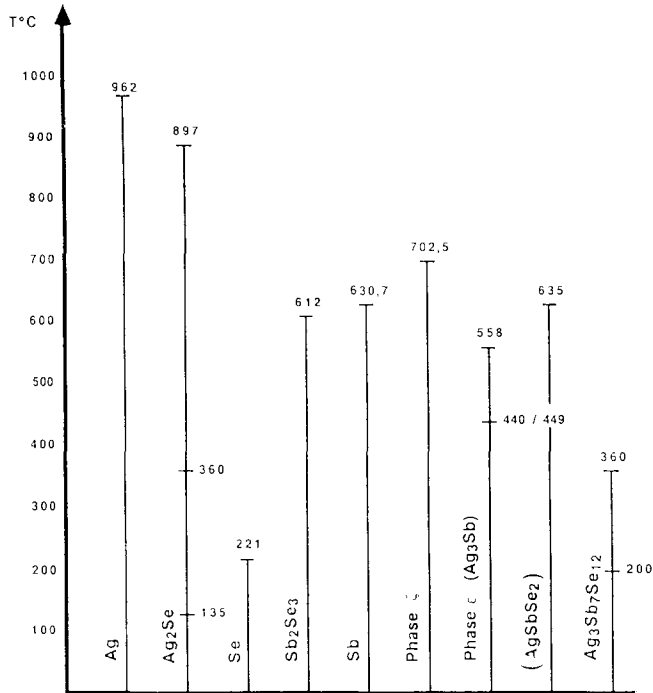


Fig. 2. Domaines de stabilité des éléments et des différentes phases binaires et ternaires en fonction de la température.

ont été définies par la méthode de 'l'alliage crucial' de Guertler [12]. Le nombre de domaines à deux et à trois phases est chaque fois différent mais la règle de Rhines [13] est toujours vérifiée dans chaque domaine de température.

Dans cette étude, les formules des phases binaires ou ternaires, écrites entre parenthèses, correspondent à l'existence d'un domaine d'homogénéité.

### 5. Etude expérimentale du diagramme de phases

Le découpage du ternaire à la température ambiante est représenté sur la Fig. 3. Deux combinaisons ternaires ont été identifiées dans ce système: (AgSbSe<sub>2</sub>), à fusion congruente, de structure cubique à faces centrées type NaCl [14] et Ag<sub>3</sub>Sb<sub>7</sub>Se<sub>12</sub> dimorphe [15].

On notera que la ligne Ag<sub>2</sub>Se-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> est une ligne quasi-binaire typique qui partage le ternaire en deux parties: le triangle Ag<sub>2</sub>Se-Se-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> et le quadrilatère Ag-Ag<sub>2</sub>Se-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Sb. Le triangle renferme une zone de démixtion ternaire liquide-liquide traversée par une vallée. Dans le quadrilatère se manifestent deux zones de démixtion ternaires liquide-liquide dont l'une seulement est traversée par une vallée.

#### 5.1. Etude de la section: Ag<sub>2</sub>Se-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Cette section partage le ternaire Ag-Sb-Se en deux parties indépendantes (Fig. 4). Elle présente les caractères typiques d'un quasi-binaire. Elle a d'abord été

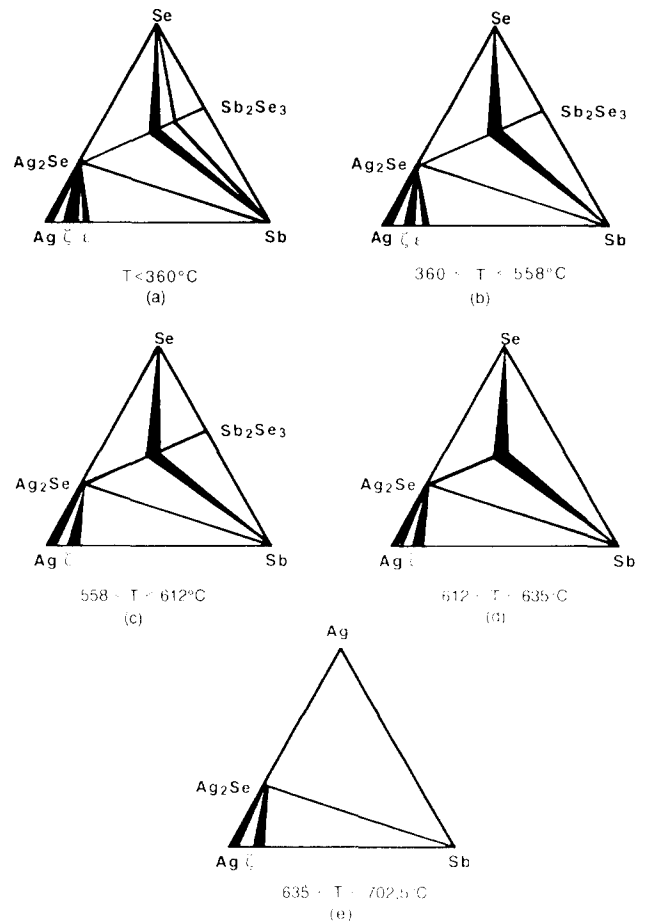


Fig. 3. Différentes sections isothermes du diagramme: ■, domaine à deux phases; □, domaine à trois phases.

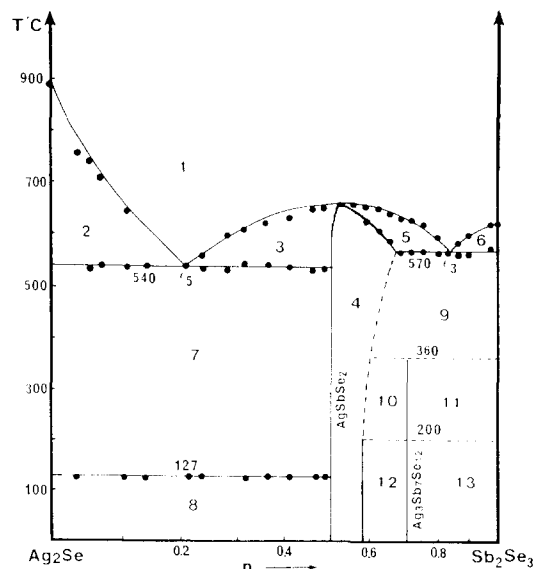


Fig. 4. Diagramme de phases du système Ag<sub>2</sub>Se-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (Tableau 1).

décrite par des auteurs russes [7] qui ont mis en évidence l'existence d'un seul composé ternaire AgSbSe<sub>2</sub>, à fusion congruente, présentant un domaine d'homogénéité de

TABLEAU 1. Phases en équilibre dans les domaines traversés par la section  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 

Numéro	Phases en équilibre
1	L
2	L + $\text{Ag}_2\text{Se}\beta$
3	L + ( $\text{AgSbSe}_2$ )
4	( $\text{AgSbSe}_2$ )
5	L + ( $\text{AgSbSe}_2$ )
6	L + $\text{Sb}_2\text{Se}_3$
7	$\text{Ag}_2\text{Se}\beta$ + ( $\text{AgSbSe}_2$ )
8	$\text{Ag}_2\text{Se}\alpha$ + ( $\text{AgSbSe}_2$ )
9	( $\text{AgSbSe}_2$ ) + $\text{Sb}_2\text{Se}_3$
10	( $\text{AgSbSe}_2$ ) + $\text{Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}\beta$
11	$\text{Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}\beta$ + $\text{Sb}_2\text{Se}_3$
12	( $\text{AgSbSe}_2$ ) + $\text{Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}\alpha$
13	$\text{Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}\alpha$ + $\text{Sb}_2\text{Se}_3$

type NaCl, s'étendant en composition entre  $n=0,50$  et  $n=0,62$ . Notre étude confirme l'existence du composé précédent mais ne permet pas d'attribuer au domaine d'homogénéité une étendue aussi grande. Le maximum du point de fusion de ce domaine est déplacé en direction de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  et s'observe pour  $n=0,53$ . Enfin, aucune variation de paramètre n'a été obtenue dans ce domaine. Par ailleurs, pour la composition  $n=0,70$  apparaît une nouvelle phase à laquelle nous attribuons momentanément la formule  $\text{Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}$ . Ce composé n'a pas été décrit jusqu'à présent. Il est dimorphe. Les deux formes sont des surstructures du réseau NaCl de ( $\text{AgSbSe}_2$ ), possédant le même paramètre du sous-réseau. Ce dimorphisme est observé sur des diffractogrammes effectués en température croissante. La transition entre les deux formes se situe vers 200 °C. La surstructure de haute température disparaît vers 360 °C [15].

Dans cette section, on trouve cinq invariants: à 570 °C l'invariant correspondant à l'eutectique  $\epsilon_3$ , à 540 °C l'invariant correspondant à l'eutectique  $\epsilon_5$ , à 360 °C l'invariant correspondant à la disparition de la phase  $\text{Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}$ , à 200 °C l'invariant caractéristique de la transition de phase de  $\text{Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}$  (ces deux derniers invariants ont été portés en ligne discontinue sur la Fig. 4 pour rappeler qu'ils ont été mis en évidence non par ATD mais par diffraction X en température croissante) et enfin à 127 °C l'invariant caractéristique de la transformation de  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Enfin, la transition signalée à 360 °C ne se manifeste pas sur les thermogrammes. Aucun pic d'ATD, en ce qui concerne cette section, n'est attribuable à des équilibres triphasés.

### 5.2. Triangle $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$

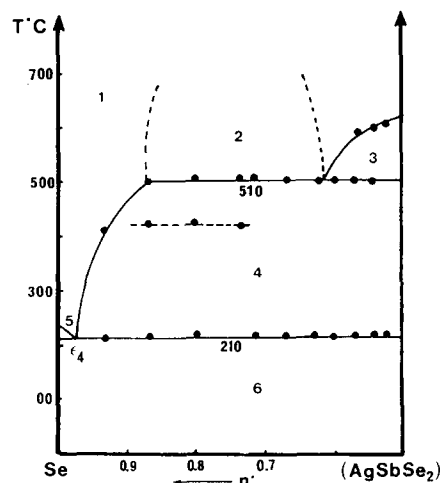
Ce triangle est formé de la juxtaposition des deux sous-triangles  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Se}-(\text{AgSbSe}_2)$  et  $(\text{AgSbSe}_2)-\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , qui sont séparés par le système quasi-binaire  $(\text{AgSbSe}_2)-\text{Se}$ . Ces deux triangles ont leurs eutectiques

ternaires  $E_4$  et  $E_3$  dégénérés sur le sommet sélénium. Le premier triangle est en partie recouvert par la zone de démixtion issue de la démixtion binaire à 616 °C, située entre  $\text{Ag}_2\text{Se}$  et Se. Cette zone de démixtion ternaire déborde très légèrement dans le deuxième sous-triangle où elle se termine par un point critique minimal  $C_m$  à 484 °C.

#### 5.2.1. Section quasi-binaire $(\text{AgSbSe}_2)-\text{Se}$

Bien que ce système traverse une surface de démixtion à deux liquides, il présente les caractéristiques d'un quasi-binaire (Fig. 5). En effet, aucun pic d'ATD n'est attribuable à des équilibres triphasés, le palier monotectique est horizontal et les températures des liquidus passent, au niveau de ce système, par une valeur maximale: en particulier la température monotectique, égale à 510 °C, décroît de part et d'autre de la ligne.

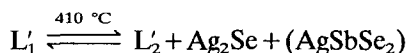
L'eutectique  $\epsilon_4$  est presque dégénéré sur le sélénium à 210 °C. On remarque sur les enregistrements d'ATD la présence presque systématique de pics faibles situés aux alentours de 410 °C qui correspondent probablement à l'invariant monotectique ternaire du triangle d'invariance  $\text{Ag}_2\text{Se}-(\text{AgSbSe}_2)-\text{Se}$ .

Fig. 5. Diagramme de phases du système  $(\text{AgSbSe}_2)-\text{Se}$  (Tableau 2).TABLEAU 2. Phases en équilibre dans les domaines traversés par la section  $(\text{AgSbSe}_2)-\text{Se}$ 

Numéro	Phases en équilibre
1	L
2	$L_1 + L_2$
3	$L_1 + (\text{AgSbSe}_2)$
4	$L_2 + (\text{AgSbSe}_2)$
5	L + Se
6	$(\text{AgSbSe}_2) + \text{Se}$

5.2.2. Etude de la démixtion liquide–liquide

La démixtion à deux liquides, issue du système binaire  $\text{Ag}_2\text{Se–Se}$  s'étend moyennement en profondeur dans le ternaire (Fig. 6). Partant d'un palier monotectique à 616 °C, la surface de démixtion à deux liquides traverse ainsi successivement la vallée eutectique  $\epsilon_5\text{–}E_4$  avec un palier monotectique situé à 410 °C et le système quasi-binaire  $(\text{AgSbSe}_2)\text{–Se}$  où le palier monotectique passe par une température maximale de 510 °C. La limite extrême de la démixtion  $C_m$  est à peu près à égale distance de la vallée eutectique  $\epsilon_5\text{–}E_4$  et de la vallée eutectique  $\epsilon_3\text{–}E_5$  du triangle  $(\text{AgSbSe}_2)\text{–Sb}_2\text{Se}_3\text{–Se}$  et présente une température critique minimale voisine de 484 °C. Lorsque la vallée eutectique  $\epsilon_5\text{–}E_4$ , le long de laquelle se produit la cristallisation simultanée des deux composés à fusion congruente  $\text{Ag}_2\text{Se}$  et  $(\text{AgSbSe}_2)$ , traverse la lacune de miscibilité à l'état liquide, un équilibre monotectique de classe I prend alors naissance et se traduit par la réaction:



Cette démixtion à l'état liquide est démontrée par examen métallographique d'échantillons trempés depuis l'état liquide (Fig. 7).

On peut voir sur la Fig. 6 que cet équilibre est en accord avec la situation du point  $L_1$  à l'intérieur du triangle  $L_2\text{–Ag}_2\text{Se}\text{–}(\text{AgSbSe}_2)$ . Il est précédé à température plus élevée, supérieure à 410 °C, par deux séries d'équilibres monovariants:

l'équilibre  $L \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{Se} + (\text{AgSbSe}_2)$  qui se réalise le long de la vallée eutectique issue de l'eutectique binaire  $\epsilon_5$  du système  $\text{Ag}_2\text{Se}\text{–}(\text{AgSbSe}_2)$ ;

les équilibres monovariants qui apparaissent à partir des équilibres de démixtion liquide–liquide binaires.

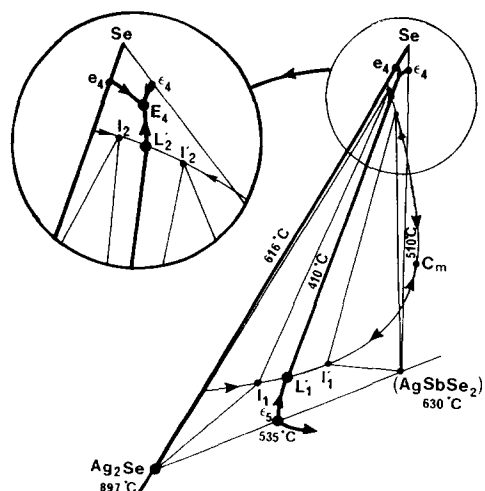


Fig. 6. Perspective cavalière de la démixtion ternaire à partir d'une lacune de miscibilité binaire en projection sur le triangle de composition.

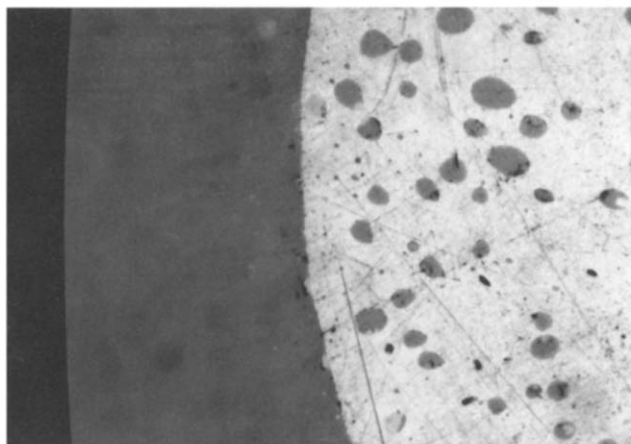


Fig. 7. Photographie de la démixtion ternaire à deux liquides issue du binaire  $\text{Ag}_2\text{Se–Se}$ : microstructure de l'échantillon  $\text{Ag}_{3,68}\text{Sb}_{0,66}\text{Se}_{6,66}$  (en clair, liquide riche en  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ; en foncé, liquide riche en Se). Grossissement: 800 ×.

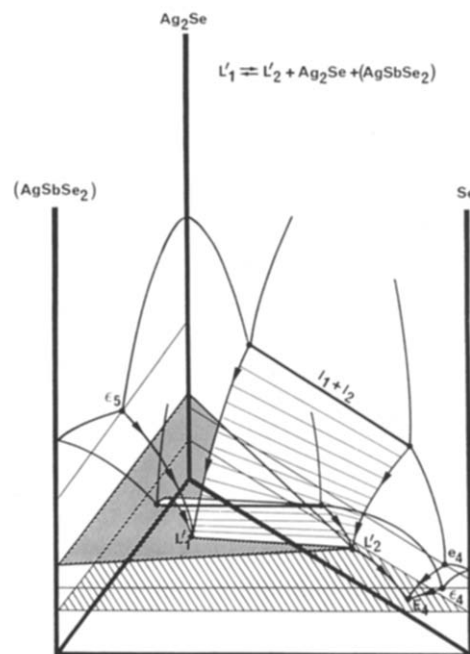


Fig. 8. Représentation cavalière dans l'espace du plancher de la démixtion.

Ces équilibres monovariants persistent jusqu'à l'équilibre monotectique ternaire; ils s'écrivent:  $L_1 \rightleftharpoons L_2 + \text{Ag}_2\text{Se}$  et  $L_1 \rightleftharpoons L_2 + (\text{AgSbSe}_2)$ . Ils font intervenir les triangles de conjugaison  $\text{Ag}_2\text{Se}L_1L_2$  et  $(\text{AgSbSe}_2)L_1L_2$  représentés en projection sur le triangle de composition. Ils décrivent respectivement les surfaces de cristallisation des corps  $\text{Ag}_2\text{Se}$  et  $(\text{AgSbSe}_2)$ .

La vallée eutectique qui fait suite à l'équilibre monotectique ternaire, à partir de  $L_2$ , aboutit à l'eutectique ternaire  $E_4$  du système. La Fig. 8 est une représentation cavalière dans l'espace du plancher de la démixtion

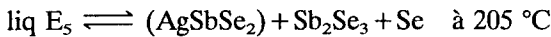
ainsi que des plans d'invariance eutectique et monotectique à l'intérieur du triangle  $Ag_2Se-Se-AgSbSe_2$ .

5.2.3. *Tracé des vallées eutectiques*

La vallée eutectique, issue de l'eutectique binaire  $\epsilon_3$  à 540 °C, décroît progressivement en traversant le triangle  $Ag_2Se-Se-(AgSbSe_2)$  jusqu'au point  $L'_1$  où elle pénètre dans la surface de démixtion à deux liquides (Fig. 9). Elle traverse cette surface à la température constante de 410 °C. A sa sortie, en  $L'_2$ , elle continue de descendre et rencontre en  $E_4$  les deux vallées issues de l'eutectique binaire  $e_4$  du système  $Ag_2Se-Se$  et de l'eutectique quasi-binaire  $\epsilon_4$  du système  $(AgSbSe_2)-Se$ . L'équilibre ternaire est alors:



De l'eutectique binaire  $\epsilon_3$ , de part et d'autre de la ligne  $Ag_2Se-Sb_2Se_3$ , descendent deux vallées. L'une se dirige sur  $E_5$  où elle rencontre les deux vallées issues de l'eutectique binaire  $e_3$ , à 219 °C, du système  $Sb_2Se_3-Se$  et de l'eutectique quasi-binaire  $\epsilon_4$ , à 210 °C, du système  $(AgSbSe_2)-Se$ . L'équilibre ternaire est alors:



5.3. *Quadrilatère Ag-Ag<sub>2</sub>Se-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Sb*

Ce quadrilatère est formé des trois sous-triangles  $Ag-Ag_2Se-Sb$ ,  $Ag_2Se-(AgSbSe_2)-Sb$  et  $(AgSbSe_2)-Sb_2Se_3-Sb$  séparés par les systèmes quasi-binaires  $Ag_2Se-Sb$  et  $(AgSbSe_2)-Sb$ . Le premier sous-triangle renferme trois triangles d'invariance et trois domaines diphasés, le deuxième et le troisième sous-triangles ne renferment chacun qu'un seul triangle d'invariance. Ces trois sous-triangles sont plus ou moins recouverts par la même zone de démixtion ternaire à deux liquides

issue d'une lacune de miscibilité binaire appartenant au système  $Sb_2Se_3-Sb$ . Enfin, une deuxième zone de démixtion ternaire à deux liquides (Fig. 10), de très faible étendue, issue d'une lacune de miscibilité binaire du système  $Ag-Ag_2Se$ , reste, quant à elle, strictement limitée au sous-triangle  $Ag-Ag_2Se-Sb$ .

5.3.1. *Section "quasi-binaire" Ag<sub>2</sub>Se-Sb*

La ligne  $Ag_2Se-Sb$  se comporte à première vue comme une ligne quasi-binaire d'un genre un peu particulier (Fig. 11). En effet, elle est bien 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

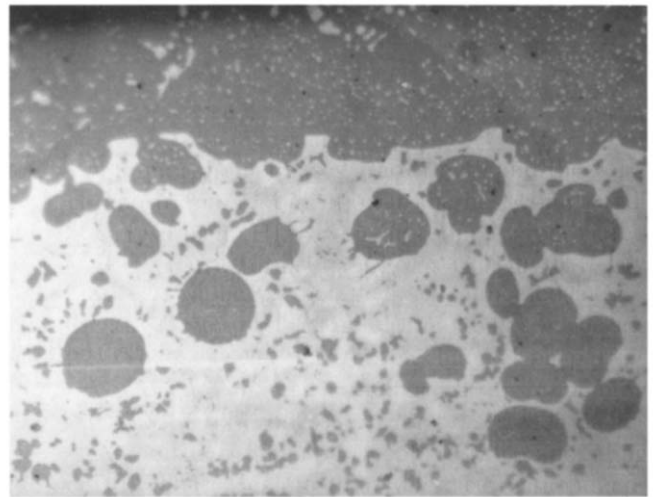


Fig. 10. Photographie de la démixtion ternaire à deux liquides issue du binaire  $Ag_2Se-Ag$ : microstructure de l'échantillon  $Ag_{7,50}Sb_{0,50}Se_2$  (en clair, liquide riche en Ag; en foncé, liquide riche en  $Ag_2Se$ ). Grossissement: 800×.

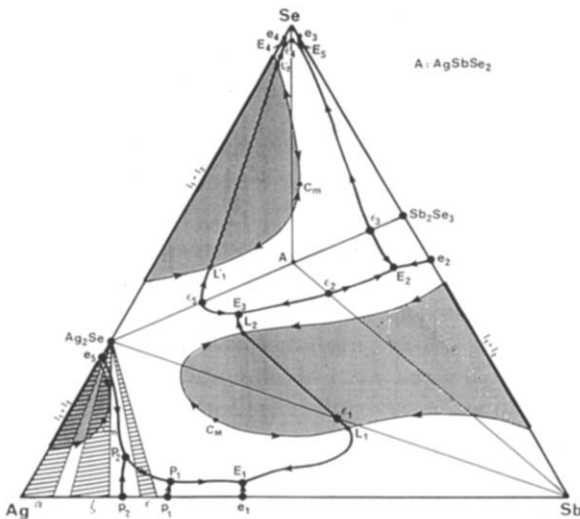


Fig. 9. Système ternaire Ag-Sb-Se. Pour la clarté du schéma les deux domaines diffusés s'appuyant sur  $(AgSbSe_2)$  n'ont pas été représentés.

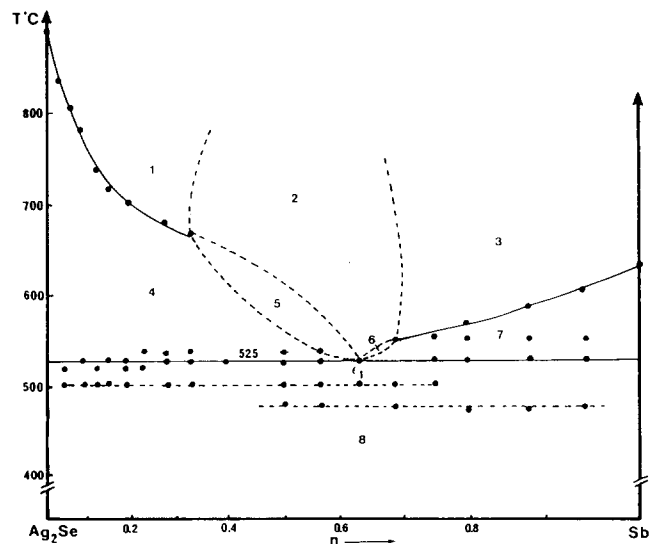


Fig. 11. Diagramme de phases du système  $Ag_2Se-Sb$  (Tableau 3).

TABLEAU 3. Phases en équilibre dans les domaines traversés par la section  $\text{Ag}_2\text{Se-Sb}$ 

Numéro	Phases en équilibre
1	L
2	$L_1 + L_2$
3	L
4	$L + \text{Ag}_2\text{Se}\beta$
5	$L_1 + L_2 + \text{Ag}_2\text{Se}\beta$
6	$L_1 + L_2 + \text{Sb}$
7	$L + \text{Sb}$
8	$\text{Ag}_2\text{Se}\beta + \text{Sb}$

perturbation apportée par la présence de l'importante zone de démixtion ternaire issue de la lacune de miscibilité binaire du système  $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-Sb}$ . La nappe de démixtion traverse ce système entre les compositions  $n=0,33$  et  $n=0,69$  approximativement. Les températures des équilibres monotectiques décroissent continûment à partir de ces deux compositions jusqu'à la composition  $n=0,64$  qui est très exactement celle de l'eutectique  $\epsilon_1$ . Les équilibres monotectiques successifs ne sont pas contenus dans le plan de la section mais la coupent obliquement.

Les droites monotectiques sont très inclinées par rapport à la trace du plan de la section sur le triangle des compositions. Une température minimale de 525 °C a été localisée; elle se confond avec la température eutectique. L'eutectique  $\epsilon_1$  peut être considéré comme un cas limite d'eutectique en 'selle'. La démixtion à deux liquides a pour conséquence d'entraîner l'apparition de deux séries de pics parasites, l'une à 470 °C, l'autre à 500 °C sur les thermogrammes relevés en ATD pour des échantillons trempés depuis l'état liquide. Ces deux séries d'accidents thermiques sont caractéristiques des eutectiques ternaires des triangles  $\epsilon\text{-Ag}_2\text{Se-Sb}$  (invariant ternaire  $E_1$ ) et  $\text{Ag}_2\text{Se-(AgSbSe}_2\text{)-Sb}$  (invariant ternaire  $E_3$ ) fondant respectivement à 470 et 500 °C.

Par ailleurs, on retrouve systématiquement ces deux températures sur les thermogrammes de quelques préparations situées, au niveau de la composition eutectique  $\epsilon_1$ , respectivement dans les triangles  $\epsilon\text{-Ag}_2\text{Se-Sb}$  et  $\text{Ag}_2\text{Se-(AgSbSe}_2\text{)-Sb}$ . Cette constatation confirme l'existence d'un eutectique en 'selle'. Sachant que  $\text{Ag}_2\text{Se}$  et  $\text{Sb}$  fondent de façon congruente et en n'envisageant, au-dessus de la ligne à 525 °C, que les deux domaines  $L + \text{Ag}_2\text{Se}\beta$  et  $L + \text{Sb}$ , on en conclut que la ligne  $\text{Ag}_2\text{Se-Sb}$  est fondamentalement une ligne quasi-binaire. On peut dire qu'en  $\epsilon_1$  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.

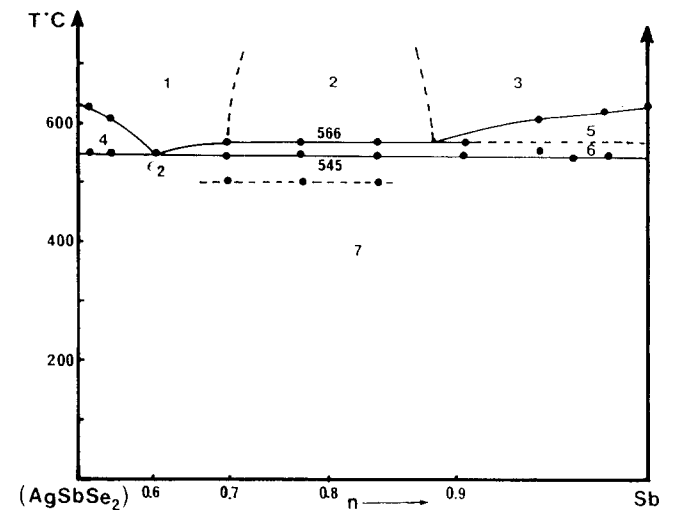
Sur cette section, outre les invariants parasites de l'eutectique ternaire  $E_1$  à 470 °C et de l'eutectique

ternaire  $E_3$  à 500 °C, n'apparaît que l'invariant correspondant à l'eutectique binaire à 525 °C. La Fig. 11, ne prenant pas en compte les températures inférieures à 350 °C, ne permet pas de matérialiser l'invariant à 145 °C correspondant à la transformation de  $\text{Ag}_2\text{Se}$ .

La soudure du plancher de la démixtion ternaire avec le liquidus de la section quasi-binaire considérée se fait par l'intermédiaire de deux fuseaux à trois phases comme l'exige la théorie des diagrammes de phases.

### 5.3.2. Section quasi-binaire $(\text{AgSbSe}_2)\text{-Sb}$

Bien que ce système traverse une surface de démixtion à deux liquides, il présente les caractéristiques d'un quasi-binaire (Fig. 12). En effet, aucun pic d'ATD n'est attribuable à des équilibres triphasés, le palier monotectique est horizontal à 566 °C entre les compositions  $n=0,70$  et  $n=0,88$ . L'eutectique  $\epsilon_2$  se situe à 545 °C pour une composition  $n=0,60$ . On remarquera sur les enregistrements d'ATD la présence de pics situés à 500 °C. Ces pics sont caractéristiques des eutectiques ternaires des triangles  $(\text{AgSbSe}_2)\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Sb}$  (invariant ternaire  $E_2$ ) et  $\text{Ag}_2\text{Se-(AgSbSe}_2\text{)-Sb}$  (invariant ternaire  $E_3$ ).

Fig. 12. Diagramme de phases du système  $(\text{AgSbSe}_2)\text{-Sb}$  (Tableau 4).TABLEAU 4. Phases en équilibre dans les domaines traversés par la section  $(\text{AgSbSe}_2)\text{-Sb}$ 

Numéro	Phases en équilibre
1	L
2	$L_1 + L_2$
3	L
4	$L + (\text{AgSbSe}_2)$
5	$L_1 + \text{Sb}$
6	$L_2 + \text{Sb}$
7	$(\text{AgSbSe}_2) + \text{Sb}$

### 5.3.3. Etude de la démixtion liquide–liquide

La zone de démixtion ternaire à deux liquides située dans le quadrilatère Ag–Ag<sub>2</sub>Se–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Sb et issue du binaire Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Sb s'enfonce profondément dans le ternaire en direction du sommet argent. Cette zone de démixtion ternaire est traversée par la vallée eutectique le long de laquelle se produit la cristallisation simultanée d'antimoine et de Ag<sub>2</sub>Se. La Fig. 13 est une représentation de cette démixtion. Les températures des conodales de démixtion décroissent régulièrement en s'éloignant du système Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Sb et du point critique maximum C<sub>M</sub> pour atteindre un palier monotectique minimal à 525 °C correspondant à la traversée de la surface de démixtion par la vallée eutectique E<sub>1</sub>–E<sub>3</sub>. La droite d'équilibre monotectique L<sub>1</sub>L<sub>2</sub> coupe la section 'quasi-binaire' Ag<sub>2</sub>Se–Sb. Les quatre points Ag<sub>2</sub>Se, Sb, L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub> 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 par toute une série d'équilibres monovariants qui se manifestent à partir de l'équilibre de démixtion liquide–liquide binaire du système Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Sb à 572 °C et du point critique maximum C<sub>M</sub> à 675 °C. Ils persistent jusqu'à l'équilibre monotectique ternaire; ils s'écrivent: L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub> ⇌ Sb et L'<sub>1</sub> + L'<sub>2</sub> ⇌ Ag<sub>2</sub>Se. Ils font intervenir les triangles de conjugaison SbL<sub>1</sub>L<sub>2</sub> et Ag<sub>2</sub>SeL'<sub>1</sub>L'<sub>2</sub>. Ils décrivent respectivement les surfaces de cristallisation des corps Sb et Ag<sub>2</sub>Se. La forme de la surface du 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 L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub> se rapprochent l'un de l'autre, ils finissent par fusionner dans le plan de la section Ag<sub>2</sub>Se–Sb pour donner un point représentant un seul liquide L correspondant à l'équilibre

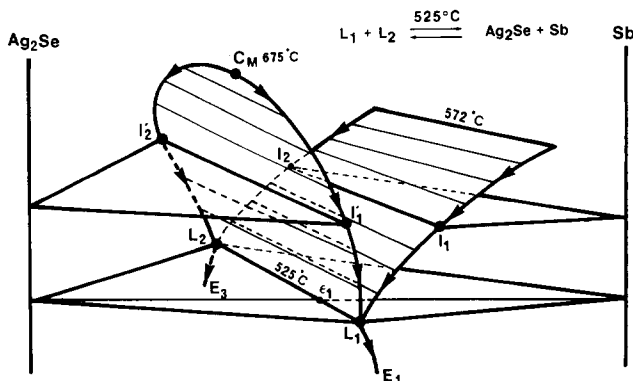


Fig. 13. Perspective cavalière de la démixtion ternaire à partir d'une lacune de miscibilité binaire Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Sb.

$L \rightleftharpoons Ag_2Se + Sb$  qui est alors caractéristique d'un eutectique binaire. La droite L<sub>1</sub>L<sub>2</sub> occupe le fond d'une vallée délimitée de part et d'autre par les nappes de cristallisation des corps Sb et Ag<sub>2</sub>Se qui s'abaissent vers elle. De plus, les vallées issues de L<sub>1</sub> et de L<sub>2</sub>, se dirigent dans le ternaire respectivement vers l'eutectique ternaire E<sub>1</sub> à 470 °C et vers l'eutectique ternaire E<sub>3</sub> à 500 °C et leurs températures décroissent continûment de L<sub>1</sub> à E<sub>1</sub> et de L<sub>2</sub> à E<sub>3</sub>. La température monotectique apparaît comme la plus élevée de toutes celles des vallées eutectiques. La vallée monotectique L<sub>1</sub>L<sub>2</sub> se présente comme une vallée 'suspendue' vers laquelle seules descendent les deux lisières des surfaces de démixtion.

Cette démixtion à l'état liquide (Fig. 14) est démontrée par examen métallographique d'échantillons trempés depuis l'état liquide.

### 5.3.4. Tracé des vallées eutectiques

La vallée eutectique issue de L<sub>2</sub>, à 525 °C, descend et rencontre en E<sub>3</sub> les deux vallées issues de l'eutectique quasi-binaire ε<sub>5</sub>, à 540 °C, du système Ag<sub>2</sub>Se–AgSbSe<sub>2</sub> et de l'eutectique quasi-binaire ε<sub>2</sub>, à 545 °C, du système (AgSbSe<sub>2</sub>)–Sb (Fig. 9). L'équilibre ternaire est alors:



La vallée eutectique issue de ε<sub>3</sub>, à 570 °C, rencontre en E<sub>2</sub> les deux vallées issues de l'eutectique binaire e<sub>2</sub>, à 530 °C, du système Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Sb et de l'eutectique quasi-binaire ε<sub>2</sub>, à 545 °C, du système AgSbSe<sub>2</sub>–Sb. L'équilibre ternaire s'écrit alors:

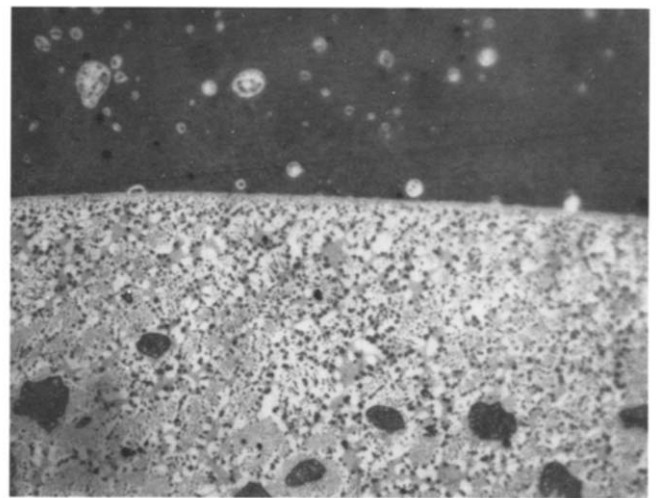
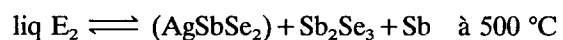


Fig. 14. Photographie de la démixtion ternaire à deux liquides issue du binaire Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Sb: microstructure de l'échantillon Ag<sub>4,33</sub>Sb<sub>2,66</sub>Se<sub>3</sub> (en clair, liquide riche en Sb; en foncé, liquide riche en (AgSbSe<sub>2</sub>); en gris, liquide riche en Ag<sub>2</sub>Se). Grossissement: 800 ×.





## 6. Evolution des équilibres liquide–solide

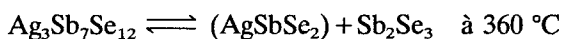
Le tableau 5 permet de suivre l'évolution des équilibres liquide–solide dans le ternaire Ag–Sb–Se. Les réactions d'équilibre dans les cadres en pointillés se rapportent à des sections quasi-binaires.

## 7. Conclusion

Dans ce système, deux combinaisons ternaires sont observées:

AgSbSe<sub>2</sub>, déjà connue, présentant un petit domaine d'homogénéité. Le maximum du point de fusion congruent de ce domaine est légèrement déplacé vers Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> et s'observe à 635 °C pour une composition  $n = 0,53$ .

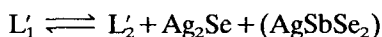
Une nouvelle phase Ag<sub>3</sub>Sb<sub>7</sub>Se<sub>12</sub> dimorphe dont la transition entre les deux formes se produit vers 200 °C. La forme de haute température disparaît suivant la réaction péritectoidique:



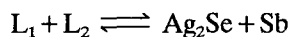
Quatre sections quasi-binaires sont décrites dans ce système: Ag<sub>2</sub>Se–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, (AgSbSe<sub>2</sub>)–Se, (AgSbSe<sub>2</sub>)–Sb et 'Ag<sub>2</sub>Se–Sb'. Sept invariants ternaires sont mis en évidence: cinq eutectiques dont deux sont dégénérés sur le sommet sélénium et deux péritectiques. Pour une température comprise entre 360 et 558 °C, on note, en plus des sept domaines à trois phases, l'existence de cinq domaines à deux phases.

Trois démixtions ternaires liquide–liquide sont observées dont deux seulement sont traversées par une vallée.

La démixtion à deux liquides issue du système Ag<sub>2</sub>Se–Se traverse successivement la vallée eutectique  $\epsilon_5$ –E<sub>4</sub>, la section quasi-binaire (AgSbSe<sub>2</sub>)–Se et se termine par un point critique minimum dans le triangle AgSbSe<sub>2</sub>–Se–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Elle est caractérisée par un équilibre monotectique de classe I se traduisant, à 410 °C, par la réaction d'équilibre:



La zone de démixtion ternaire à deux liquides issue du système Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Sb, après avoir successivement traversé la ligne quasi-binaire (AgSbSe<sub>2</sub>)–Sb, la vallée eutectique E<sub>1</sub>–E<sub>3</sub> et la ligne 'quasi-binaire' Ag<sub>2</sub>Se–Sb, se termine par un point critique maximum C<sub>M</sub> dans le triangle d'invariance  $\epsilon$ –Ag<sub>2</sub>Se–Sb. Elle est caractérisée par un équilibre monotectique de classe III se traduisant, à 525 °C, par la réaction d'équilibre:



La ligne Ag<sub>2</sub>Se–Sb apparaît, dans ce système, comme une ligne quasi-binaire seulement en ce qui concerne les équilibres solide–solide.

Enfin, une zone formatrice de verre a été mise en évidence; elle se situe dans la région riche en sélénium à l'intérieur du triangle (AgSbSe<sub>2</sub>)–Se–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

## Référence

- 1 D. Houphouet-Boigny, R. Eholié, R. Ollitrault-Fichet et J. Flahaut, *J. Less Common Met.*, 105 (1985) 13.
- 2 R. Ollitrault-Fichet, J. Rivet et J. Flahaut, *J. Less Common Met.*, 114 (1985) 273.
- 3 M. Guittard, J. Rivet, F. Alapini, A. Chilouet et A. M. Loireau-Lozac'h, *J. Less Common Met.*, 170 (1991) 373.
- 4 A. Ferhat, R. Ollitrault-Fichet et J. Rivet, *J. Alloys Comp.*, 177 (1991) 337.
- 5 R. Ollitrault-Fichet, J. Rivet, J. Flahaut et C. El Kfourri, *J. Alloys Comp.*, soumis pour publication.
- 6 S. A. Tarasevich, I. S. Kovaleva, Z. S. Medvedeva et L. I. Antonova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 16 (1971) 1767.
- 7 S. A. Tarasevich, I. S. Kovaleva, Z. S. Medvedeva et L. I. Antonova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 16 (1971) 1522.
- 8 M. Hansen et K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 1958.
- 9 G. A. Wieggers, *Am. Mineral.*, 56 (1971) 1882.
- 10 R. P. Elliott, *Constitution of Binary Alloys, 1st Suppl.*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- 11 W. G. Moffatt, *The Handbook of Binary Phase Diagrams*, Vol. 3, General Electric Co., Business Growth Services, Schenectady, NY, 1978.
- 12 M. Guertler, *Met. Erz.*, 85 (1920) 192.
- 13 F. N. Rhines, *Phase Diagrams in Metallurgy*, McGraw-Hill, New York, 1956.
- 14 S. Geller et J. H. Wernick, *Acta Crystall.*, 12 (1959) 46.
- 15 A. Boutserri, R. Ollitrault-Fichet, J. Rivet et J. Dugué, *CR Acad. Sci. Paris, Sér. II*, 315 (1992) 537.