

# Description du Système Ternaire Ag-As-Te

Rolande Ollitrault-Fichet, Jacques Rivet, et Jean Flahaut

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

et

Charbel El Kfourri

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté de Génie, Branche 3, Université Libanaise, Beyrouth, Liban

Received April 27, 1993; accepted August 3, 1993

Le diagramme de phases du système Ag-As-Te a été étudié par analyse thermique différentielle, diffraction de rayons X et analyse métallographique. Deux combinaisons ternaires ont été observées sur la section  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{As}_2\text{Te}_3$ :  $\text{Ag}_{11}\text{AsTe}_7$  et  $\text{AgAs}_3\text{Te}_5$ , l'une et l'autre à décomposition péritectique de type binaire, la première à 405°C, la seconde à 331°C. La phase  $\text{Ag}_{11}\text{AsTe}_7$ , dont l'étude structurale est en cours de résolution, est hexagonale et isotype de  $\text{Ag}_{11,67}\text{Te}_7$  ( $\text{Ag}_5\text{Te}_3$ ). Elle n'est observée que dans un étroit domaine de température, entre 145 et 405°C. La triangulation et le décompte des invariants ternaires imposent l'existence d'une solution solide continue entre  $\text{Ag}_{11,67}\text{Te}_7$  et  $\text{Ag}_{11}\text{AsTe}_7$  avec apparition concomitante de deux domaines à deux phases. Il n'a toutefois pas été possible de confirmer l'existence de cette solution solide par mesure de la variation des paramètres en fonction de la composition, les paramètres des deux composés étant extrêmement voisins. Le réseau cristallin de la phase  $\text{AgAs}_3\text{Te}_5$  est encore inconnu; il n'a pas, de plus, été possible d'obtenir une phase  $\text{AgAsTe}_2$ . Deux sections quasi binaires sont décrites dans ce système. Huit invariants ternaires, dont trois sont pratiquement confondus avec les invariants binaires du système  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{As}_2\text{Te}_3$ , sont dénombrés: trois eutectiques et cinq péritectiques. Ils sont localisés en température et en composition. Une zone de démixtion ternaire liquide-liquide est observée à partir de la monotexie binaire du système Ag-Te. Enfin, un domaine formateur de verres, extrêmement étendu, est mis en évidence au voisinage de  $\text{As}_2\text{Te}_3$ , ce qui est assez exceptionnel pour un système de tellurides. © 1994 Academic Press, Inc.

The phase diagram of the Ag-As-Te system was studied by means of differential thermal analysis, X-ray diffraction, and metallographic analysis. Two ternary phases were observed:  $\text{Ag}_{11}\text{AsTe}_7$  and  $\text{AgAs}_3\text{Te}_5$ , both showing a peritectic decomposition of the binary type at 405 and 331°C, respectively. The  $\text{Ag}_{11}\text{AsTe}_7$  phase, whose structure we have not yet solved, exhibits a hexagonal cell and is isotypic of  $\text{Ag}_{11,67}\text{Te}_7$  ( $\text{Ag}_5\text{Te}_3$ ). This phase was merely observed in a narrow temperature range (145-405°C). The existence of a continuous solid solution between  $\text{Ag}_{11,67}\text{Te}_7$  and  $\text{Ag}_{11}\text{AsTe}_7$ , accompanied with the consequent appearance of two

two-phase domains, was claimed according to triangulation and numbering of the ternary invariants. Due to the fact that the parameters of the two phases were very close, it was not possible to confirm the existence of this solid solution by measuring parameters variation as a function of composition. The lattice of the  $\text{AgAs}_3\text{Te}_5$  phase still remains unknown. Moreover, we were not able to synthesize a  $\text{AgAsTe}_2$  phase. Two quasi-binary sections are described in this system. Eight ternary invariants, among which three are almost completely merged into the binary invariants of the  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{As}_2\text{Te}_3$  system, were characterized: three eutectics and five peritectics. Their localization was set up as a function of temperature and composition. A ternary liquid-liquid miscibility gap was observed from the binary monotectic invariant in the Ag-Te system. Finally, a very extended glass domain was found near  $\text{As}_2\text{Te}_3$ , which is rather unusual in telluride systems. © 1994 Academic Press, Inc.

## 1. INTRODUCTION

La construction de ce diagramme de phases a été entreprise pour mettre en évidence des domaines formateurs de verres et des matériaux conducteurs ioniques. Dans ce système ternaire, la phase  $\text{Ag}_{11}\text{AsTe}_7$  et le composé binaire  $\text{Ag}_5\text{Te}_3$  font actuellement l'objet de recherches cristallographiques (1-3). Le diagramme complet n'ayant pas été décrit à notre connaissance, nous en avons entrepris l'étude. Dans ce but, nous avons effectué environ plus de deux cent cinquante préparations (Fig. 1). Les matières premières utilisées ont toutes le même degré de pureté: 99,9999 pour cent. L'arsenic, s'oxydant facilement à l'air, est préalablement purifié par sublimation sous une pression de  $10^{-3}$  Torr à 280°C. Leur mélange, en petits blocs ou granules, est introduit dans une ampoule de silice qui est ensuite scellée sous vide ( $10^{-3}$  Torr). Le chauffage est réalisé en élevant progressivement la température jusqu'à 700 ou 960°C suivant la région du système étudiée. On termine la préparation par un refroidissement.

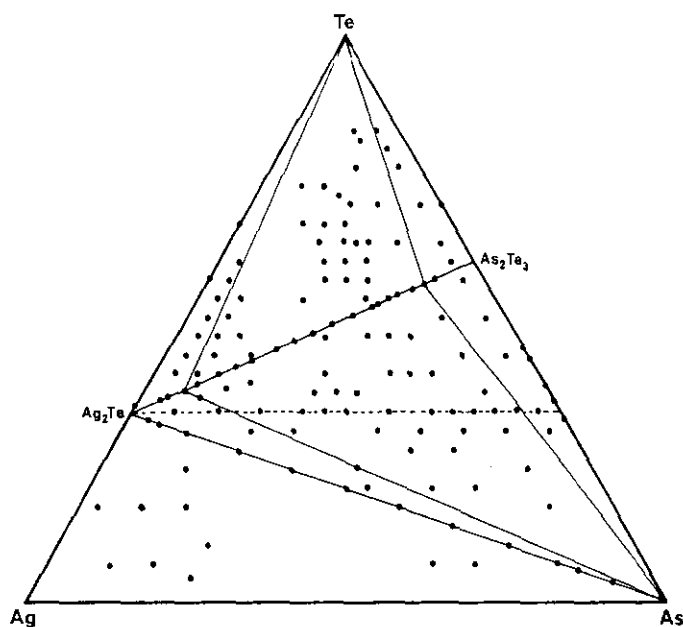


FIG. 1. Préparations effectuées dans le diagramme Ag-As-Te.

dissement lent ou une trempe énergique dans l'eau, suivi parfois d'un recuit prolongé de trois semaines ou d'un mois à une température définie par des essais préalables.

Les compositions sont généralement exprimées par le rapport atomique  $n = \text{As}/(\text{Ag} + \text{As})$  lorsque les systèmes considérés sont peu inclinés par rapport au côté Ag-As du ternaire.

## 2. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Nous avons utilisé un appareillage d'ATD 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: Ag: 961°C, Zn: 419°C et Sn: 232°C. La vitesse de montée en température est de 5°C. min<sup>-1</sup>.

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 pulvérulents est faite soit sur diffractomètre soit sur chambre Guinier-de Wolff. Des examens ont été faits, en température croissante, par diffraction de rayons X en chambre Guinier-Lenné.

## 3. SYSTEMES BINAIRES

### 3.1. Le système Ag-Te

Le système Ag-Te (4, 5) est assez complexe. On retiendra l'existence de trois phases:

—Ag<sub>2</sub>Te, à fusion congruente à 960°C, présentant deux transitions de phases, la première à 145°C ( $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ) et la seconde à 802/689°C ( $\beta \rightleftharpoons \gamma$ );

—phase "γ" à décomposition péritectique, stable entre 120 et 460°C avec une transition à 178°C. Sa mise en évidence résulterait (6) de mesures de propriétés électrochimiques;

—Ag<sub>5</sub>Te<sub>3</sub> (1) également à décomposition péritectique à 420°C avec une transition à 265/295°C.

On a encore signalé deux phases: AgTe stable au-dessus de 210°C (7) mais dont l'existence n'a pas été confirmée et AgTe<sub>3</sub>, métastable (8, 9). En outre, ce système présente deux eutectiques: l'un à 353 et l'autre à 869°C respectivement pour des teneurs de 66,7 et 12,5 pour cent en atomes de Te. Enfin, entre Ag et Ag<sub>2</sub>Te, existe une monotexie binaire à 881°C qui s'étend entre les compositions à 13,5 et 30,3 pour cent en atome de tellure.

### 3.2. Le système As-Te

Le système As-Te a fait l'objet de nombreux travaux (10-20). Le diagramme standard qui en découle est celui de Eifert et Peretti (12) repris par Cornet et Rossier (15) et par Blachnik *et al.* (17). Le système As-Te ne renferme qu'une seule combinaison intermédiaire As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Ce diagramme présente deux incertitudes: le comportement à la fusion de As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> et l'existence ou la non existence d'une zone de démixtion à deux liquides au sens classique du terme.

*Première incertitude.* Presque tous les auteurs attribuent un caractère congruent à la fusion de As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> bien que la température de fusion de ce composé se confonde pratiquement avec celle de l'eutectique voisin: c'est notamment le cas dans les travaux de Dembovskii *et al.* (11), de Cornet *et al.* et de Eifert *et al.*

Toutefois, plus récemment, Rouland (18) en étudiant les équilibres solide-liquide-vapeur est conduit à admettre que le composé As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> pourrait présenter une décomposition péritectique à 380°C. Sans reprendre pour autant l'étude complète de ce système, nous avons déterminé les températures qui lui sont caractéristiques. Le composé As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> fond de façon congruente à 385 ± 5°C. Il est entouré par deux eutectiques: l'un e<sub>3</sub> du côté du tellure à 360°C, l'autre e'<sub>3</sub> du côté de l'arsenic à 380°C. Nous les situons aux compositions définies par Cornet et Rossier. Dans cette description, les températures de fusion de As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> et de l'eutectique e'<sub>3</sub> sont tellement proches que la fusion de As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> peut être décrite comme étant à la limite de la congruence. Nous confirmons donc la congruence de As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. L'étude du ternaire Ag-As-Te va tout à fait dans ce sens car les invariants ternaires associés aux invariants binaires deviennent généralement mieux différenciés et sont de ce fait plus facilement interprétables. Il faut encore signaler les travaux de Kirkinskii et Yakushev (16). Ces auteurs ont pu constater dans une

étude réalisée en fonction de la pression que le caractère congruent de la fusion de  $\text{As}_2\text{Te}_3$  peut céder la place, au-delà d'une certaine valeur de la pression, à un comportement incongruent.

*Deuxième incertitude.* Dembovskii *et al.* (11) signalent une démixtion à deux liquides du côté riche en arsenic avec un palier monotectique vers  $390^\circ\text{C}$ . Ces auteurs affirment toutefois qu'en opérant sur des produits préparés vers  $650^\circ\text{C}$  la démixtion ne se manifeste pas alors qu'elle apparaît si les produits sont recuits pendant deux semaines à  $300^\circ\text{C}$ . Ils attribuent faussement ce comportement à la lenteur d'obtention de l'équilibre et ils en concluent que le diagramme de phases à l'équilibre doit manifester effectivement l'existence d'une zone de démixtion liquide-liquide.

Tous les auteurs qui ont repris cette étude constatent que cette démixtion ne se manifeste pas par trempe de produits fondus. Récemment, Ollitault-Fichet *et al.* (19) ont montré, pour des produits de composition comprise entre 60 et 80 atomes d'arsenic pour cent:

—qu'une trempe, depuis l'état liquide, donne un verre homogène associé à un peu d'arsenic cristallisé;

—qu'un recuit de ce produit à des températures comprises entre celles du solidus et du liquidus, soit environ entre  $400$  et  $600^\circ\text{C}$ , pendant 8 jours, conduit à une séparation en deux phases vitreuses facilement mises en évidence par métallographie. Une telle démixtion dite subliquidus (20) ne se produit que dans les matériaux vitreux où elle prend toute sa signification.

L'origine de ce phénomène a été expliquée à partir du diagramme de phases composition-température-volume réduit (21). Elle repose sur l'existence d'un système métastable faisant intervenir la phase  $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$  dont les invariants solide-liquide-vapeur sont déplacés vers les basses températures et les grands volumes. La compétition entre le système stable construit à partir de  $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$  et le système métastable précédent donne une interprétation complète du phénomène (formation de verre par compétition structurale).

Ce type de démixtion concernant des phases vitreuses donc hors d'état d'équilibre ne doit pas être confondu avec une démixtion liquide-liquide classique et par conséquent ne doit pas être pris en compte dans la description du diagramme de phases. Signalons aussi qu'il existe des cas où il y a, dans un système ternaire, superposition d'une zone de démixtion à deux liquides avec une zone vitreuse. La conséquence d'une telle superposition est la possibilité d'obtenir un verre démixé par trempe directe du produit fondu, sans avoir à lui faire subir un recuit aux températures subliquidus. On peut dire qu'il y a, en quelque sorte, compétition entre les deux types de démixtion, la démixtion classique imposant sa marque à la démixtion subliquidus.

### 3.3. Le système Ag-As

Le système Ag-As décrit par Hansen et Anderko (4) résulte des travaux de Heike et Leroux (22), Owen et Rowlands (23) et Owen et Morris (24). Il met en évidence une phase intermédiaire  $\text{Ag}_9\text{As}$  stable entre  $374$  et  $595^\circ\text{C}$ . Cette phase désignée par "ε" présente un étroit domaine d'homogénéité et se décompose péritectiquement à  $595^\circ\text{C}$  suivant la réaction: "ε" → liquide + (Ag). L'eutectique est situé à  $540^\circ\text{C}$  pour la composition 25,3 atomes d'arsenic pour cent. La diagramme de phases de ce binaire a été également décrit par Elliott (25) d'après les travaux de Eade et Hume-Rothery (26). La phase  $\text{Ag}_9\text{As}$  serait stable, selon cette description, entre  $446$  et  $582^\circ\text{C}$ . On remarque, dans la description donnée par Hansen et Anderko, l'allure sigmoïde de la branche de liquidus située dans la région riche en arsenic. Elle présente un point d'inflexion vers  $580^\circ\text{C}$  pour une composition d'environ 60 atomes d'arsenic pour cent. C'est cette forme très particulière du liquidus qui a conduit Rouland (18) à envisager la présence d'une étroite zone de démixtion à deux liquides. Elle a été mise en évidence d'une part par ATD en contrôlant la tension de vapeur par l'intermédiaire du rapport V/m entre le volume de l'ampoule et la masse de l'échantillon et d'autre part par métallographie de produits trempés. C'est cette dernière description que nous retenons dans l'étude qui suit. Les invariants eutectique, péritectique et monotectique se situent respectivement à  $540$ ,  $595$  et  $655^\circ\text{C}$ .

## 4. TRIANGULATION

Les domaines de stabilité en température des différentes phases binaires et ternaires sont tels qu'il n'existe aucune température qui leur soit commune à tous (Fig. 2). Il est donc nécessaire de faire une triangulation à différentes températures. Les lignes d'invariance précisant le découpage de ce ternaire ont été définies par la méthode de "l'alliage crucial" de Guertler (27). Le nombre de domaines à trois phases est chaque fois différent mais la règle de Rhines (28) est toujours vérifiée dans chaque domaine de température (Fig. 3), en particulier lorsque se manifeste l'existence de la solution solide continue [s.s.] entre  $\text{Ag}_{11,67}\text{Te}_7$  et  $\text{Ag}_{11}\text{AsTe}_7$  et l'apparition simultanée de deux domaines biphasés: [s.s.]-Te et [s.s.]-"γ". Certaines phases binaires de ce système telles, par exemple, que  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , " $\text{Ag}_5\text{Te}_3$ " ( $\text{Ag}_{11,67}\text{Te}_7$ ) et  $\text{Ag}_9\text{As}$  (phase "ε") présentent d'étroits domaines d'homogénéité dont l'étendue en composition varie avec la température. L'existence de ces domaines devrait entraîner en toute rigueur le remplacement de certaines lignes d'invariance par des domaines à deux phases, d'étendue extrêmement réduite. Leur présence n'apportant rien de plus, il n'en sera pas tenu compte dans l'étude qui suit.

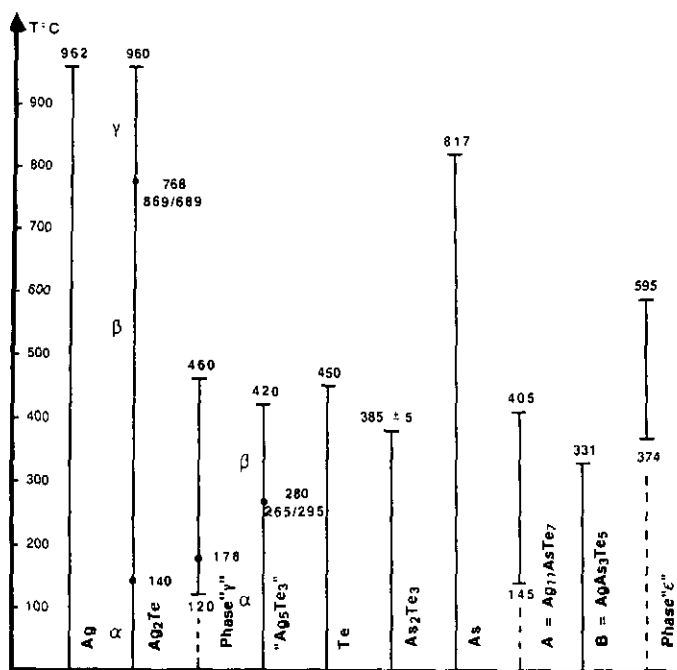


FIG. 2. Domaines de stabilité des éléments et des différentes phases binaires et ternaires en fonction de la température.

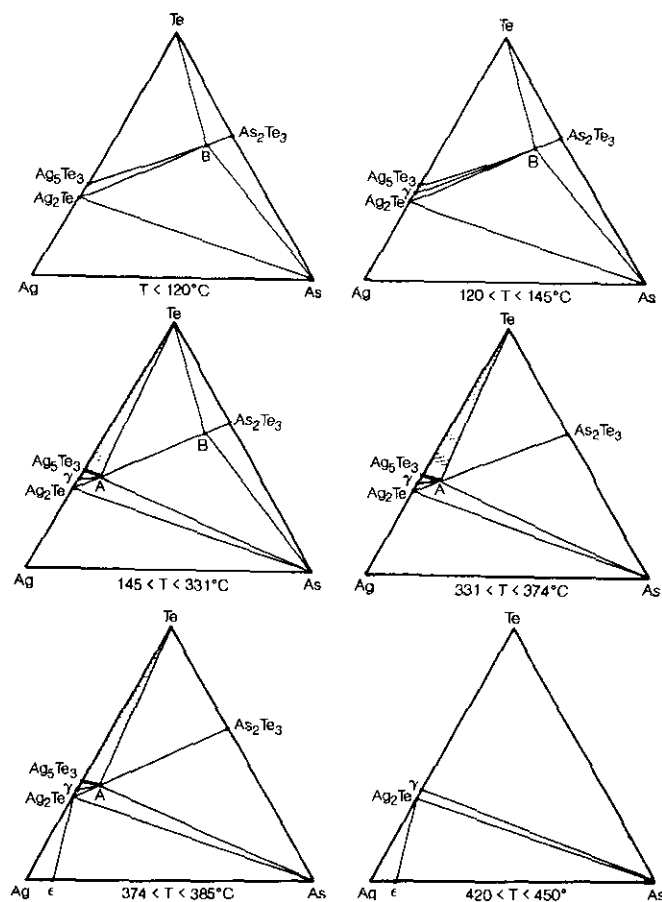


FIG. 3. Différentes sections isothermes du diagramme.

## 5. ETUDE EXPÉRIMENTALE DU DIAGRAMME DE PHASES

Pour des raisons de commodité, nous envisagerons d'abord l'étude de la ligne quasi binaire  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{As}_2\text{Te}_3$  qui porte deux phases ternaires et qui partage le système en deux parties: le triangle  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Te}-\text{As}_2\text{Te}_3$  et le quadrilatère  $\text{Ag}-\text{Ag}_2\text{Te}-\text{As}_2\text{Te}_3-\text{As}$ . Dans le triangle, il n'apparaît aucune démixtion ternaire à deux liquides tandis que dans le quadrilatère il s'en manifeste une, issue de la monotexie binaire du système  $\text{Ag}-\text{Ag}_2\text{Te}$ , d'étendue moyenne et pointant en direction du sommet arsenic. Elle n'est traversée par aucune vallée. Quant à l'étroite zone de démixtion binaire à deux liquides du système  $\text{Ag}-\text{As}$ , elle ne semble pas s'étendre dans le ternaire. Une particularité de ce système, qui a constitué une difficulté dans son interprétation, est qu'un invariant ternaire du triangle  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Te}-\text{As}_2\text{Te}_3$  ( $P_4$ ) et deux invariants ternaires du triangle  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{As}_2\text{Te}_3-\text{As}$  ( $P_3$  et  $E_2$ ) apparaissent chacun pratiquement confondus en composition et en température respectivement avec l'un des trois invariants binaires ( $\pi_1$ ,  $\pi_2$  et  $\epsilon_2$ ) du système  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{As}_2\text{Te}_3$ .

### 5.1. Etude de la section: $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{As}_2\text{Te}_3$ (Fig. 4, Tableau 1)

Cette section partage le ternaire en deux parties indépendantes. Elle présente les caractères typiques d'un quasi-binaire. La précaution essentielle à respecter pour ef-

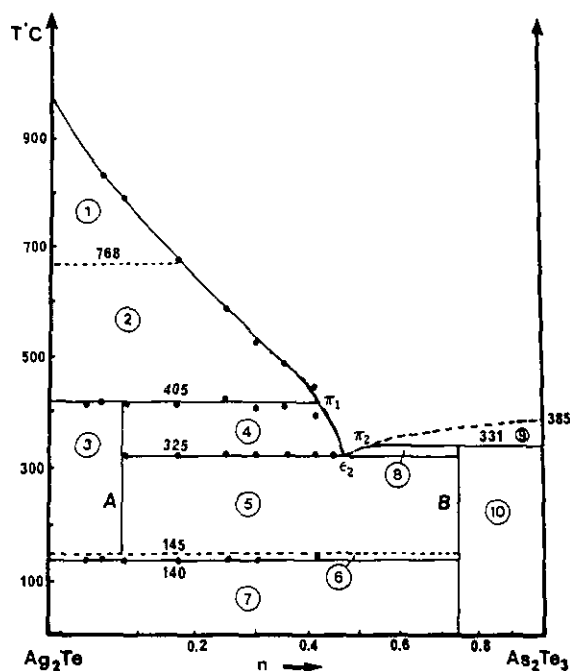


FIG. 4. Diagramme de phases de la section  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{As}_2\text{Te}_3$  (Tableau 1).

**TABEAU 1**  
Phases en équilibre dans les domaines traversés par la section  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{As}_2\text{Te}_3$

Numéro	Phases en équilibre
1	$\text{Ag}_2\text{Te}\gamma + \text{L}$
2	$\text{Ag}_2\text{Te}\beta + \text{L}$
3	$\text{Ag}_2\text{Te}\beta + \text{Ag}_{11}\text{AsTe}_7$
4	$\text{Ag}_{11}\text{AsTe}_7 + \text{L}$
5	$\text{Ag}_{11}\text{AsTe}_7 + \text{AgAs}_3\text{Te}_5$
6	$\text{Ag}_2\text{Te}\beta + \text{AgAs}_3\text{Te}_5$
7	$\text{Ag}_2\text{Te}\alpha + \text{AgAs}_3\text{Te}_5$
8	$\text{AgAs}_3\text{Te}_5 + \text{L}$
9	$\text{As}_2\text{Te}_3 + \text{L}$
10	$\text{As}_2\text{Te}_3 + \text{AgAs}_3\text{Te}_5$

fectuer une étude correcte est de réaliser des échantillons en équilibre thermodynamique. En effet, les thermogrammes enregistrés à partir de préparations obtenues par trempe depuis 400–500°C montrent la présence de pics dont certains diminuent d'intensité soit lors de passages successifs à l'ATD soit lors de recuits effectués vers 300°C. Parmi ces pics, le plus intense se situe à 302°C. Il correspond, en fait, à l'invariant ternaire  $E_3$ , principal invariant du triangle  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Te}-\text{As}_2\text{Te}_3$ , situé très au-delà de cette section. Sur la figure 4, ne sont donc reportés que les points expérimentaux dont la présence est systématique sur les thermogrammes correspondant à des échantillons soigneusement recuits.

Entre 140 et 145°C, pour des compositions comprises entre  $\text{Ag}_2\text{Te}$  et  $\text{AgAs}_3\text{Te}_5$ , on note une dispersion en température des pics relevés sur les thermogrammes. Néanmoins, une observation attentive met en évidence les deux faits suivants:

—la plupart des pics se situent à la lisière inférieure de la bande de dispersion c'est-à-dire à 140°C; leur intensité va progressivement en diminuant depuis  $\text{Ag}_2\text{Te}$  jusqu'à  $\text{AgAs}_3\text{Te}_5$ . Il s'agit là de l'invariant correspondant à la transition  $\alpha \rightarrow \beta$  de  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ;

—les quelques pics restant, situés le long de la lisière supérieure c'est-à-dire à 145°C, correspondent très certainement à l'invariant de formation du composé  $\text{Ag}_{11}\text{AsTe}_7$ . Sur la figure 4, cet invariant est représenté par une horizontale en pointillés. D'une part, le composé  $\text{Ag}_{11}\text{AsTe}_7$  ne peut exister en dessous de 140°C puisque la transformation de  $\text{Ag}_2\text{Te}$  se manifeste jusqu'au composé  $\text{AgAs}_3\text{Te}_5$ . D'autre part, aucun pic n'apparaissant entre 145 et 405°C pour des compositions comprises entre  $\text{Ag}_2\text{Te}$  et  $\text{AgAs}_3\text{Te}_5$ , exception faite pour les pics situés à 325°C, qui correspondent à l'invariant eutectique, on en conclut que la ligne à 145°C traduit très certainement la formation du composé  $\text{Ag}_{11}\text{AsTe}_7$  à partir de  $\text{Ag}_2\text{Te}$  et de  $\text{AgAs}_3\text{Te}_5$ . Il n'a, toutefois, pas été possible de mettre en

évidence l'évolution de l'intensité des pics de la ligne à 145°C, l'intensité devant être maximale au niveau du composé. Cette impossibilité paraît liée à la proximité des deux lignes.

Il est, par ailleurs, beaucoup plus difficile de mettre en évidence la décomposition péritectique de la phase  $\text{AgAs}_3\text{Te}_5$ . Nous constatons que la traversée du liquidus entre  $\text{Ag}_2\text{Te}$  et le fond de la vallée (point  $\epsilon_2$ ), tant en température croissante qu'en température décroissante, se manifeste très nettement sur les thermogrammes. Par contre, nous n'observons aucune manifestation du liquidus entre le fond de la vallée (point  $\epsilon_2$ ) et  $\text{As}_2\text{Te}_3$ . Nous pensons que cette constatation doit être probablement liée à la présence, au voisinage immédiat de la section  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{As}_2\text{Te}_3$  et parallèlement à cette dernière, d'une vallée dont deux invariants ternaires ( $E_2, P_3$ ) se situent à des températures très proches sinon identiques à celles des invariants binaires ( $\epsilon_2, \pi_2$ ) appartenant à cette section.

Dans cette étude, il nous a été impossible de distinguer les invariants ternaires situés sur la vallée parallèle à la section  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{As}_2\text{Te}_3$  des invariants binaires de cette dernière, à la fois pour le composé  $\text{AgAs}_3\text{Te}_5$  et pour le fond de la vallée. L'invariant péritectique, associé à  $\text{AgAs}_3\text{Te}_5$ , se situe à 331°C c'est-à-dire 6°C seulement au-dessus du fond de la vallée. Il se manifeste dans les thermogrammes par un léger dédoublement du très intense pic du fond de vallée à 325°C. Toutefois, en sachant que les invariants ternaires sont pratiquement confondus avec les invariants binaires, la figure 4 donne, malgré tout, une représentation cohérente du système quasi binaire  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{As}_2\text{Te}_3$ .

Sur cette section, en dépit de nombreuses tentatives, nous n'avons pas pu mettre en évidence une phase  $\text{AgAsTe}_2$  correspondant aux composés  $\text{AgAsS}_2$  et  $\text{AgAsSe}_2$  qui sont, par ailleurs, bien connus. De même, nous n'avons pas observé de phase correspondant aux composés de type argyrodite  $\text{Ag}_7\text{AsS}_6$  et  $\text{Ag}_7\text{AsSe}_6$  probablement parce que l'arsenic pentavalent, présent dans ces phases, ne semble pas exister dans les tellurures.

*Remarque 1.* Dans le triangle  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Te}-\text{As}_2\text{Te}_3$ , on ne dénombre que trois invariants ternaires. Si la solution solide continue [s.s.] entre  $\text{Ag}_{11,67}\text{Te}_7$  et  $\text{Ag}_{11}\text{AsTe}_7$  n'existait pas, les deux domaines à deux phases disparaîtraient pour être remplacés par deux triangles d'invariance supplémentaires. Il apparaîtrait donc deux invariants ternaires de plus. Ces deux invariants ne se sont, rigoureusement jamais manifestés sur les nombreux thermogrammes enregistrés au cours de cette étude. On peut dire ici, d'une certaine manière que la construction du diagramme de phases apporte la preuve indirecte de l'existence d'une solution solide continue, justement dans un cas particulier où sa mise en évidence par variation de paramètre en fonction de la composition ne peut être utilisée puisque

les paramètres des mailles des deux constituants de la solution solide sont quasiment identiques.

*Remarque 2.* Dans l'étude de ce ternaire, le composé  $\text{As}_2\text{Te}_3$  est considéré comme congruent bien qu'à la limite de la congruence. Cela entraîne alors l'existence d'un invariant eutectique sur le binaire  $\text{As}_2\text{Te}_3$ -As. Si au contraire, la non-congruence de ce composé avait été envisagée, l'invariant précédent sur le binaire  $\text{As}_2\text{Te}_3$ -As disparaîtrait et un invariant péritectique apparaîtrait sur le binaire  $\text{As}_2\text{Te}_3$ -Te. La disparition de l'invariant eutectique dans le système  $\text{As}_2\text{Te}_3$ -As empêcherait alors la possibilité d'existence d'un troisième invariant ternaire dans le triangle  $\text{Ag}_2\text{Te}$ - $\text{As}_2\text{Te}_3$ -As, ce qui serait en total désaccord avec les résultats expérimentaux. Par contre, l'apparition d'un invariant péritectique sur le binaire  $\text{As}_2\text{Te}_3$ -Te entraînerait l'apparition d'un quatrième invariant ternaire dans le triangle  $\text{Ag}_2\text{Te}$ -Te- $\text{As}_2\text{Te}_3$ , ce qui serait encore formellement en désaccord avec les résultats expérimentaux.

Malgré l'indiscernabilité des invariants binaires caractéristiques des péritexies des deux composés  $\text{Ag}_{11}\text{AsTe}_7$  et  $\text{AgAs}_3\text{Te}_5$  et de l'eutectique  $\varepsilon_2$  d'avec les invariants ternaires qui leur sont associés dans les triangles  $\text{Ag}_2\text{Te}$ -Te- $\text{As}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Ag}_2\text{Te}$ - $\text{As}_2\text{Te}_3$ -As et malgré le fait que la vallée péritectique qui passe par  $\pi_1$  descende de  $P_4$  vers  $P_2$ , on peut affirmer, dès maintenant, dans le respect de la logique des diagrammes de phases, en anticipant sur la description complète de ce ternaire et en le considérant dans sa globalité, que la section  $\text{Ag}_2\text{Te}$ - $\text{As}_2\text{Te}_3$  est à la limite d'un comportement quasi binaire.

### 5.2. Etude de la section: $\text{Ag}_2\text{Te}$ -" $\text{As}_2\text{Te}_3$ " (Fig. 5, Tableau 2)

Cette section est une simple coupe dans le ternaire. Elle correspond à une teneur en tellure égale à 33,3 pour

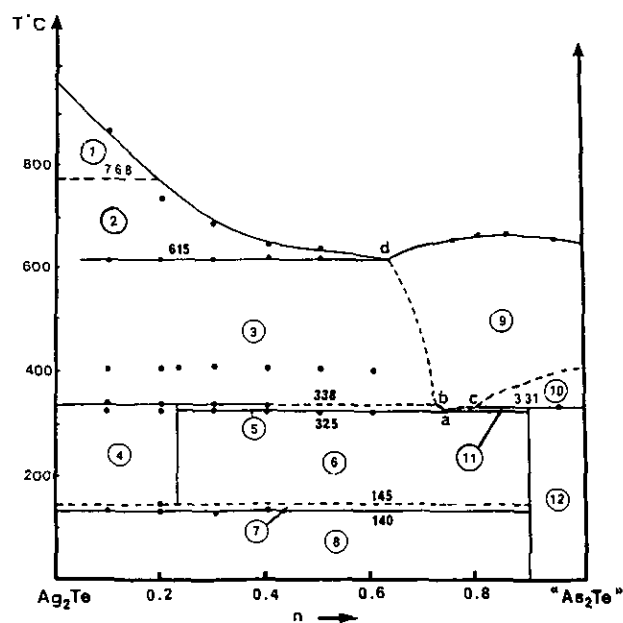


FIG. 5. Diagramme de phases de la section  $\text{Ag}_2\text{Te}$ -" $\text{As}_2\text{Te}_3$ " (Tableau 2).

cent. Quinze préparations ont été étudiées le long de cette coupe qui traverse successivement trois triangles d'invariance:  $\text{Ag}_2\text{Te}$ - $\text{Ag}_{11}\text{AsTe}_7$ -As,  $\text{Ag}_{11}\text{AsTe}_7$ - $\text{AgAs}_3\text{Te}_5$ -As et  $\text{AgAs}_3\text{Te}_5$ - $\text{As}_2\text{Te}_3$ -As. La construction de cette coupe a été entreprise d'une part pour confirmer l'ensemble des observations faites au niveau de la section  $\text{Ag}_2\text{Te}$ - $\text{As}_2\text{Te}_3$  et d'autre part pour localiser le passage de la vallée eutectique se dirigeant de  $\varepsilon_1$  vers  $\varepsilon_2$ . Elle permet, surtout, de mieux apprécier les emplacements respectifs de certains des invariants ternaires approximativement regroupés au centre du système. Son interprétation a été réalisée en se référant d'une part à l'évolution des nappes de cristallisation et d'autre part au diagramme  $\text{Ag}_2\text{Te}$ - $\text{As}_2\text{Te}_3$  précédemment décrit.

Cette coupe met en évidence les autres points suivants: a, b, c et d. Le point a représente le point de perforation du plan de cette coupe par la conodale minimale issue de As et se dirigeant vers l'eutectique ternaire  $E_2$ , situé dans le plan d'invariance à 325°C. Le point b est le lieu de rencontre de la coupe avec la conodale minimale issue de As et se dirigeant vers le péritectique ternaire  $P_2$ , dans le plan d'invariance à 338°C. Le point c est le lieu de rencontre de la coupe avec la conodale minimale issue de As et se dirigeant, cette fois-ci, vers le péritectique ternaire  $P_3$  dans le plan d'invariance à 331°C. Enfin, le point d, à 615°C, ( $n = 0,63$ ) correspond au franchissement de cette coupe par la vallée eutectique allant de l'eutectique quasi binaire  $\varepsilon_1$ , à 720°C, de la section  $\text{Ag}_2\text{Te}$ -As vers le péritectique ternaire  $P_2$ , situé dans le plan d'invariance à 338°C. On observe, par ailleurs, une série de pics à 405°C. Ils correspondent à la décomposition péritectique, de type

**TABLAU 2**  
Phases en équilibre dans les domaines traversés par la section  $\text{Ag}_2\text{Te}$ -" $\text{As}_2\text{Te}_3$ "

Numéro	Phases en équilibre
1	$\text{Ag}_2\text{Te}\gamma + \text{L}$
2	$\text{Ag}_2\text{Te}\beta + \text{L}$
3	$\text{Ag}_2\text{Te}\beta + \text{As} + \text{L}$
4	$\text{Ag}_2\text{Te}\beta + \text{As} + \text{Ag}_{11}\text{AsTe}_7$
5	$\text{Ag}_{11}\text{AsTe}_7 + \text{As} + \text{L}$
6	$\text{Ag}_{11}\text{AsTe}_7 + \text{AgAs}_3\text{Te}_5 + \text{As}$
7	$\text{Ag}_2\text{Te}\beta + \text{AgAs}_3\text{Te}_5 + \text{As}$
8	$\text{Ag}_2\text{Te}\alpha + \text{AgAs}_3\text{Te}_5 + \text{As}$
9	As + L
10	As + $\text{As}_2\text{Te}_3$ + L
11	As + $\text{AgAs}_3\text{Te}_5$ + L
12	As + $\text{As}_2\text{Te}_3$ + $\text{AgAs}_3\text{Te}_5$

binaire, du composé  $\text{Ag}_{11}\text{AsTe}_7$ . Ils ne devraient pas être observés ici. On a toutefois pu vérifier qu'un recuit de 24 heures, à  $350^\circ\text{C}$ , intervenant en cours d'ATD, faisait disparaître, en partie seulement, les pics situés à  $405^\circ\text{C}$ , dont l'intensité est toujours faible. Néanmoins, la persistance de certains de ces pics est probablement liée à la lenteur avec laquelle s'établissent les équilibres thermodynamiques dans le domaine de température considéré.

Du côté riche en arsenic, on observe que la courbe de liquidus passe par un maximum qui correspond à l'avancée, dans le ternaire, de la nappe de cristallisation de l'arsenic. En effet, la projection sur le triangle des compositions des courbes de niveau du liquidus correspondant à cette nappe se présente grossièrement comme une famille d'arcs de cercle très approximativement centrés sur le sommet arsenic. Le maximum observé sur la courbe de liquidus correspond à la courbe de niveau de côté la plus élevée rencontrée par cette section. Du côté pauvre en arsenic, au voisinage immédiat de la composition correspondant à l'intersection de cette coupe et de la section  $\text{Ag}_{11}\text{AsTe}_7\text{-As}$ , on observe que le pic caractéristique de la transition:  $\text{Ag}_2\text{Te}\alpha$   $\text{Ag}_2\text{Te}\beta$ , à  $140^\circ\text{C}$  présente un épaulement dans sa partie supérieure, lié à la présence d'un pic supplémentaire situé vers  $145^\circ\text{C}$ . Ce pic excédentaire est attribué à la limite inférieure de stabilité de la phase  $\text{Ag}_{11}\text{AsTe}_6$ , ce qui est corroboré par le fait que cette phase, par des recuits à diverses températures suivis de trempe, se décompose, c'est-à-dire disparaît, à une température à peine supérieure à celle correspondant à la transition de  $\text{Ag}_2\text{Te}$ . Quant à l'invariant ternaire  $P_2$ , situé à  $338^\circ\text{C}$ , on ne l'observe que dans cette section. Les pics endothermiques qui lui sont associés ne sont observés que pour les compositions situées à l'intérieur du triangle  $\text{Ag}_2\text{Te-Ag}_{11}\text{AsTe}_7\text{-As}$  et dans son voisinage immédiat ce qui est en parfait accord avec le fait que  $P_2$  soit l'invariant correspondant à ce triangle.

La description proposée de la section  $\text{Ag}_2\text{Te-As}_2\text{Te}$  repose sur le fait que le système  $\text{Ag}_2\text{Te-As}_2\text{Te}_3$  se comporte comme un véritable quasi-binaire ce qui entraîne l'existence d'un eutectique ternaire  $E_2$  lié au triangle  $\text{Ag}_{11}\text{AsTe}_7\text{-AgAs}_3\text{Te}_5\text{-As}$  et d'un péritectique ternaire  $P_3$  lié au triangle  $\text{AgAs}_3\text{Te}_5\text{-As}_2\text{Te}_3\text{-As}$ .

### 5.3. Etude de la section: $\text{Ag}_2\text{Te-As}$ (Fig. 6, Tableau 3)

L'étude de cette section, tout particulièrement, dans la région à forte teneur en arsenic, est gênée par la volatilité élevée de cet élément. Cette difficulté se traduit sur les thermogrammes par la présence de faibles pics parasites, distribués de façon anarchique, qui se manifestent essentiellement à la montée en température, dès qu'il y a apparition d'une phase liquide. A la descente en température, on enregistre généralement un retard assez important dans la solidification, de l'ordre d'une quarantaine de degrés,

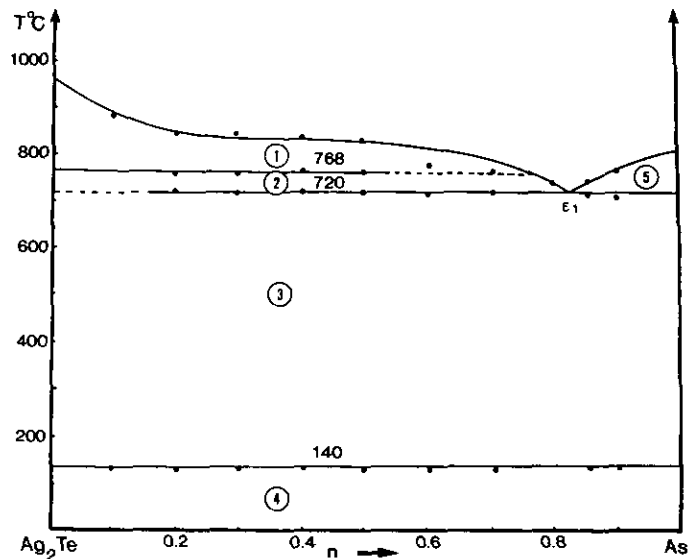
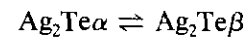


FIG. 6. Diagramme de phases de la section  $\text{Ag}_2\text{Te-As}$  (Tableau 3).

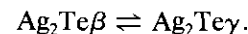
mais les pics qui lui correspondent sont nets et uniques. Les diffractogrammes de rayons X ne montrent que la présence de deux phases:  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , sans variation de paramètres, et  $\text{As}$ . L'absence de toute autre phase a été vérifiée par des trempes effectuées à différentes températures. Sur cette section, on relève les traces de trois invariants:

— à  $140^\circ\text{C}$ , l'invariant caractéristique de la transition:



— à  $720^\circ\text{C}$ , l'invariant eutectique, qui se manifeste par des pics intenses. Son intensité maximale,  $\epsilon_1$  correspond à  $n = 0,83$ . Il s'agit d'un eutectique en "selle";

— à  $768^\circ\text{C}$ , l'invariant correspond à la transition:



On observe donc, dans la presque totalité du diagramme, les pics caractéristiques des deux transitions de

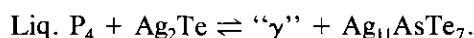
TABLEAU 3  
Phases en équilibre  
dans les domaines tra-  
versés par la section  
 $\text{Ag}_2\text{Te-As}$

Numéro	Phases en équilibre
1	$\text{Ag}_2\text{Te}\gamma + \text{L}$
2	$\text{Ag}_2\text{Te}\beta + \text{L}$
3	$\text{Ag}_2\text{Te}\beta + \text{As}$
4	$\text{Ag}_2\text{Te}\alpha + \text{As}$
5	$\text{As} + \text{L}$

Ag<sub>2</sub>Te à 140°C et à 768°C. Alors que les pics correspondant à la transition de basse température sont relativement intenses, ceux liés à la transition de haute température sont très faibles. On constate, par ailleurs, que l'intensité des pics de ces deux séries croît régulièrement avec la teneur en Ag<sub>2</sub>Te. Enfin, ces transitions s'effectuent à la même température en montée et en descente ce qui confirme qu'il s'agit de phénomènes de nature différente de ceux caractéristiques des équilibres liquide-solide pour lesquels il y a un retard important au refroidissement.

#### 5.4. Description des trois triangles fondamentaux (Fig. 7)

5.4.1. *Triangle Ag<sub>2</sub>Te-Te-As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>*. Dans ce triangle se manifestent deux groupes de vallées bien différenciées. Un premier groupe de vallées est issu des deux péritectiques binaires p'<sub>1</sub> et p<sub>1</sub> qui représentent les décompositions des phases "γ" et "Ag<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>" du système binaire Ag<sub>2</sub>Te-Te. Bien que le tracé de ces vallées n'ait pu être précisé au sein du ternaire, on sait toutefois que la vallée qui en résulte par conjonction traverse la section Ag<sub>2</sub>Te-As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, à 405°C, en π<sub>1</sub> (n = 0.41). On admet donc que les vallées issues de p<sub>1</sub> et p'<sub>1</sub> se réunissent en un point P<sub>4</sub>, quasi péritectique ternaire où la phase "γ" cesse d'exister seule en équilibre avec le liquide mais dont ni la température, ni la composition n'ont pu être déterminées expérimentalement. L'invariant ternaire P<sub>4</sub> est relatif au triangle Ag<sub>2</sub>Te-"γ"-Ag<sub>11</sub>AsTe<sub>7</sub> et ne peut donc faire intervenir que l'équilibre quasi péritectique suivant:



On notera que la phase "Ag<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>" ne se manifeste pas dans le ternaire en raison de l'existence de la solution solide continue [s.s.] = Ag<sub>11,67</sub>Te<sub>7</sub> + Ag<sub>11</sub>AsTe<sub>7</sub>. A droite de la section Ag<sub>11</sub>AsTe<sub>7</sub>-Te, ne peut être présente que la phase Ag<sub>11</sub>AsTe<sub>7</sub>.

Une seconde série de vallées constitue le développement dans le triangle supérieur des diverses vallées liées au composé AgAs<sub>3</sub>Te<sub>5</sub>. On a montré qu'elles franchissaient le quasi-binaire Ag<sub>2</sub>Te-As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> par l'eutectique ε<sub>2</sub> à 325°C et le péritectique binaire π<sub>2</sub> à 331°C dans l'hypothèse d'une représentation quasi binaire de ce dernier système. Dans le triangle supérieur, l'emplacement de l'eutectique ternaire E<sub>3</sub> a été déterminé avec précision à partir d'une série d'échantillons recuits à 275°C et passés à l'ATD. l'eutectique est localisé au niveau de la préparation pour laquelle le thermogramme ne présente plus de trace de liquidus, c'est-à-dire où le pic correspondant à l'eutectique est symétrique sans aucune trace d'épaulement. La température du péritectique P<sub>5</sub> a été évaluée sur les diagrammes d'échantillons appartenant au triangle AgAs<sub>3</sub>Te<sub>5</sub>-Te-As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Mais sa localisation est plus difficilement

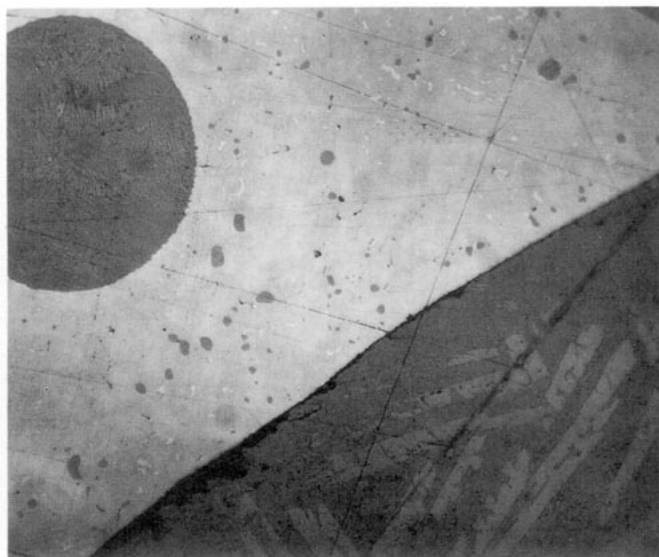
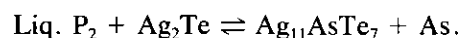


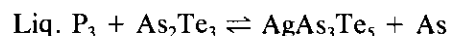
FIG. 7. Photographie de la démixtion ternaire à deux liquides issue du binaire Ag<sub>2</sub>Te-Ag: microstructure de l'échantillon Ag<sub>7,66</sub>As<sub>0,66</sub>Te<sub>1,66</sub> (en clair: liquide riche en Ag; en foncé: liquide riche en Ag<sub>2</sub>Te) (grossissement: 712×).

mise en évidence que celle de l'eutectique. On remarquera cependant que P<sub>5</sub> doit nécessairement se trouver dans le triangle Ag<sub>11</sub>AsTe<sub>7</sub>-Te-AgAs<sub>3</sub>Te<sub>5</sub> et que son emplacement est donc très voisin de celui de l'eutectique E<sub>3</sub>.

5.4.2. *Triangle Ag<sub>2</sub>Te-As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-As*. La vallée eutectique, issue de l'eutectique quasi binaire ε<sub>1</sub> à 720°C, se dirige vers l'eutectique ternaire E<sub>2</sub>, pratiquement confondu avec l'eutectique quasi binaire ε<sub>2</sub> à 325°C. Son passage au centre du triangle est précisé par l'intermédiaire de la section Ag<sub>2</sub>Te-"As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>" (point d à 625°C). La prise en considération des trois températures précédentes montre que la décroissance de la température le long de la vallée eutectique est relativement faible entre ε<sub>1</sub> et d mais devient nettement plus rapide entre d et E<sub>2</sub>. Cette vallée rencontre l'invariant ternaire P<sub>2</sub> à 338°C; celui-ci est lié au triangle Ag<sub>2</sub>Te-Ag<sub>11</sub>AsTe<sub>7</sub>-As et correspond à l'équilibre quasi péritectique:



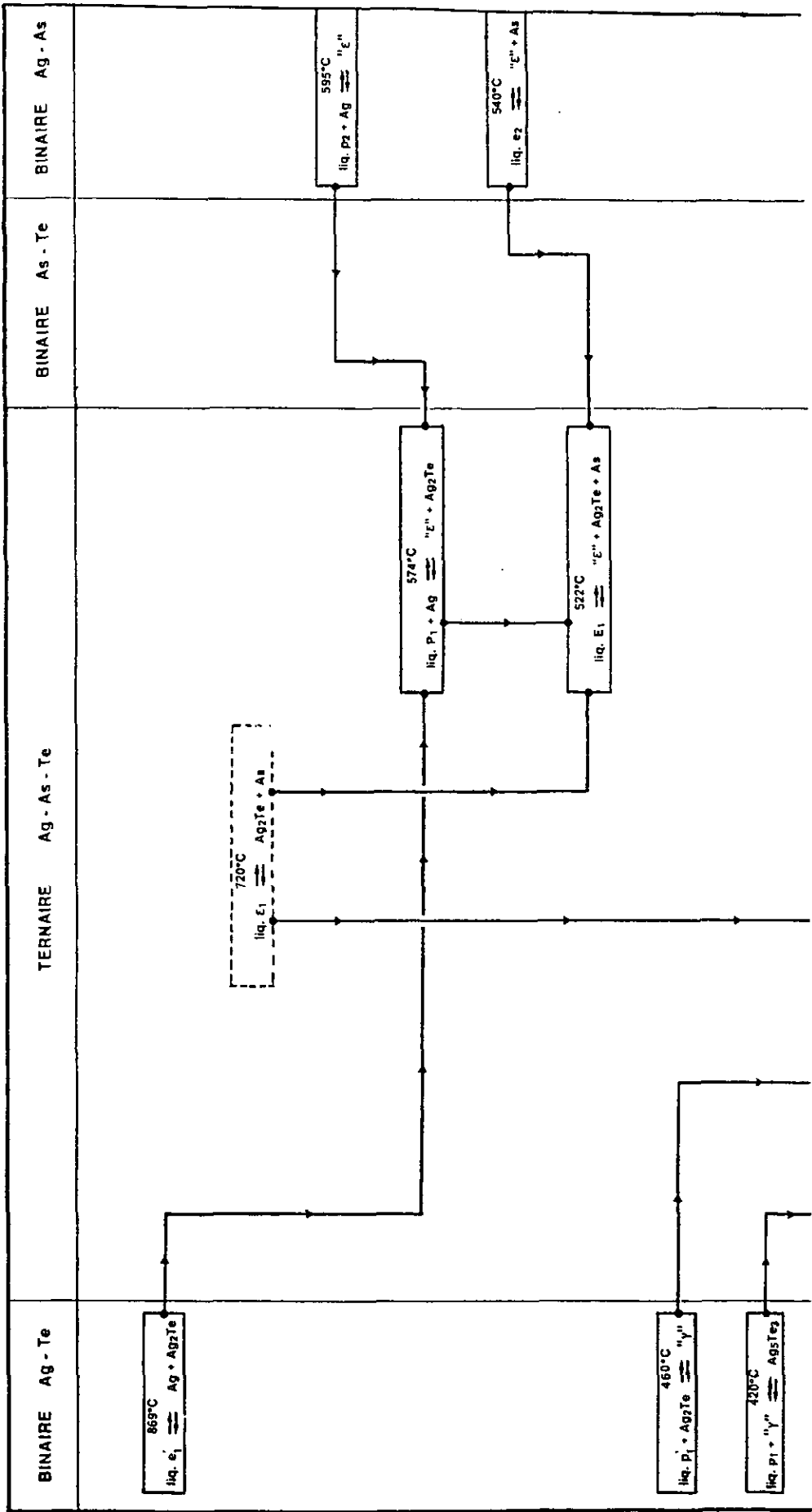
La vallée eutectique, issue de l'eutectique binaire e'<sub>1</sub> du système As-Te, longe la section Ag<sub>2</sub>Te-As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, à très proche distance de celle-ci, et avant d'atteindre l'eutectique E<sub>2</sub>, rencontre le point péritectique ternaire P<sub>3</sub> à 331°C. La section Ag<sub>2</sub>Te-As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ayant un comportement quasi péritectique suivant:

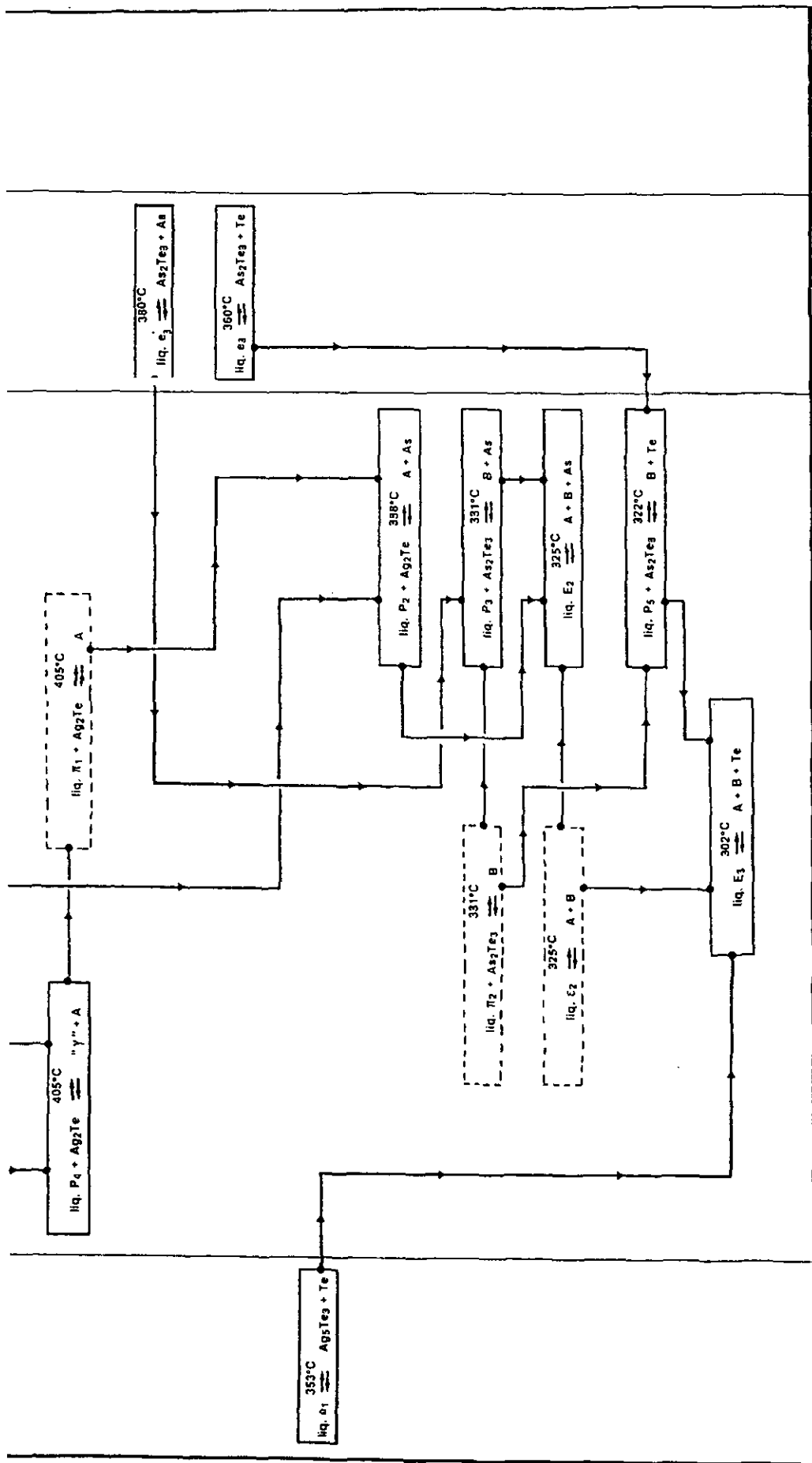


lié au triangle AgAs<sub>3</sub>Te<sub>5</sub>-As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-As. Enfin, cette vallée

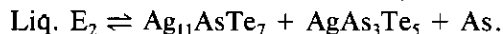


TABLEAU 4  
Evolution des équilibres liquide-liquide dans le triangle Ag-As-Te

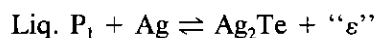




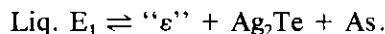
eutectique rejoint la précédente à l'eutectique ternaire  $E_2$  à 325°C, où intervient l'équilibre:



5.4.3. *Triangle Ag–Ag<sub>2</sub>Te–As.* Ce triangle est marqué par la présence d'une zone de démixtion ternaire à deux liquides qui s'appuie sur la démixtion du système binaire Ag–Te et s'enfonce dans le ternaire en direction du sommet As jusqu'à une teneur d'environ 20 atomes pour cent d'arsenic. Son extension dans le ternaire a été montrée par examen métallographique de diverses compositions (Fig. 8). La température des équilibres monotectiques décroît progressivement lorsque la teneur en As augmente. La courbe binodale qui délimite le plancher de cette démixtion passe par un point critique minimum  $C_m$  à 750°C. Une vallée eutectique, issue de l'eutectique binaire  $e'_2$  à 869°C, longe le côté Ag–As jusqu'à l'eutectique quasi binaire  $e_1$  du système Ag<sub>2</sub>Te–As. Les températures des invariants ternaires ont été déterminées à partir de compositions situées en amont dans le ternaire. Les résultats sont les suivants: 574°C pour le quasi-péritectique ternaire  $P_1$  associé au triangle Ag–Ag<sub>2</sub>Te–“ $\varepsilon$ ” et correspondant à l'équilibre:



et 522°C pour l'eutectique ternaire  $E_1$  associé au triangle “ $\varepsilon$ ”–Ag<sub>2</sub>Te–As, où intervient l'équilibre:



Les emplacements de ces deux invariants ont été déterminés en appréciant les intensités des pics qui leur sont

associés sur les thermogrammes. On peut dire qu'ils se situent sensiblement à l'aplomb des invariants binaires correspondants du système Ag–As:  $p_2$  et  $e_2$  mais un peu décalés vers le sommet As.

### 5.5. Evolution des équilibres liquide–solide

Le tableau 4 permet de suivre l'évolution des équilibres liquide–liquide dans le ternaire Ag–As–Te. Les réactions d'équilibres dans les cadres en pointillés se rapportent à des sections quasi binaires ou considérées comme telles.

## 6. CONCLUSION

La construction du diagramme de phases du système Ag–As–Te a été entreprise dans le but d'interpréter la formation des verres dans certaines régions de ce système.

L'une des difficultés de cette étude provenait de ce que les systèmes binaires Ag–Te et As–Te présentent l'un et l'autre, en dépit des nombreux travaux qui leur ont été consacrés, de multiples imprécisions: pour le système Ag–Te, absence presque complète d'information sur les structures des phases: Ag<sub>2</sub>Te $\gamma$ , “ $\gamma$ ”, et “Ag<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>”, pour As–Te, caractère mal défini de la nature de la fusion, congruente ou non, de As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. En ce qui concerne le premier système, l'étude de “Ag<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>” a été reprise et le réseau cristallin, qui lui avait été attribué par d'autres auteurs, confirmé. Il est, toutefois, préférable d'écrire sa formule sous la forme Ag<sub>11,67</sub>Te<sub>7</sub> afin de la mettre en harmonie avec le contenu de la maille. Pour ce qui est du second système, on pouvait espérer que la disposition des invariants ternaires et des vallées eutectiques situées à l'intérieur du ternaire apporteraient d'utiles indications sur le comportement congruent ou non de Ag<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> comme cela a, par exemple, été le cas dans la construction du ternaire As–Ge–Te où ce composé a manifesté un comportement nettement congruent associé à la présence d'eutectiques ternaires. Dans le cas présent, la construction du ternaire n'apporte aucune précision nouvelle, si ce n'est qu'ici le comportement à la fusion de As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> est bien à la limite de la congruence et de la non congruence. Il paraît tout à fait vraisemblable que suivant les éléments associés à As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, le développement dans le ternaire des vallées eutectiques peut être différent et peut conduire, suivant les cas, soit à l'apparence d'un comportement congruent, soit à celui d'un comportement situé à la limite de la congruence et de la non congruence, soit encore, bien que le cas n'ait pas été décrit jusqu'ici, à un comportement franchement non congruent. Ces différents comportements à la fusion de As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, observés à l'intérieur des systèmes ternaires dont il est un des constituants, doivent être reliés aux tensions de vapeur élevées de ce composé et encore plus de l'arsenic, ce qui implique la prise en considération du facteur pression. Il est enfin

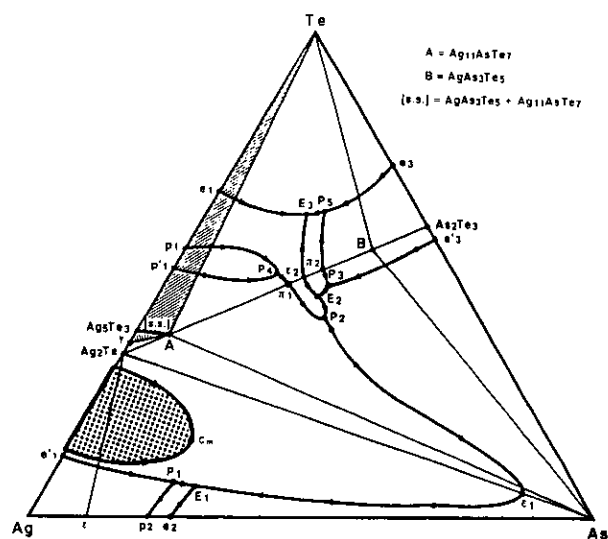


FIG. 8. Système ternaire Ag–As–Te.

probable, dans la construction d'un diagramme de phases qu'en présence d'un troisième élément associé à l'arsenic et au tellure, l'influence du facteur pression puisse se manifester de différentes façons et conduire ainsi, dans le ternaire, à des comportements variés de  $As_2Te_3$ .

Dans le système étudié ici, deux composés ternaires à décomposition péritectique, de type binaire, ont été identifiés; ils sont tous les deux situés sur la section  $Ag_2Te-As_2Te_3$ :  $Ag_{11}AsTe_7$  stable seulement dans un étroit domaine de température, isotype de  $Ag_{11,67}Te_7$  et formant avec celui-ci une solution solide continue, et  $AgAs_3Te_5$ . C'est vrai que, dans le ternaire Ag-As-Te, un domaine continu d'homogénéité existe entre  $Ag_{11,67}Te_7$  et  $Ag_{11}AsTe_7$ , mais la quasi-identité des paramètres des deux phases ne permet pas de confirmer son existence, comme on le fait habituellement, en étudiant la variation de paramètre en fonction de la composition. Ce sont, ici, des déductions faites à partir du ternaire lui-même qui confirment néanmoins son existence. En effet, si cette solution solide n'existait pas, cela aurait comme conséquence directe, l'apparition de deux triangles d'invariance supplémentaires par transformation de deux domaines à deux phases en deux domaines à trois phases, c'est-à-dire deux invariants ternaires de plus donc deux températures caractéristiques nouvelles qui devraient se manifester sur les thermogrammes, ce qui n'est absolument pas le cas.

Par ailleurs, à l'intérieur de ce système, deux sections ont un comportement quasi binaire:  $Ag_2Te-As_2Te_3$  et  $Ag_2Te-As$ . En réalité, le premier système, qui s'appuie sur  $As_2Te_3$ , reproduit, en quelque sorte, les caractères de ce composé: les invariants binaires caractéristiques des décompositions péritectiques des deux composés  $Ag_{11}AsTe_7$  et  $AgAs_3Te_5$  sont indiscernables d'avec les invariants ternaires qui leur sont associés respectivement dans les triangles  $Ag_{11}AsTe_7$  ( $P_4$ ) et  $Ag_{11}AsTe_7-As-AgAs_3Te_5$  ( $P_3$ ): le système  $Ag_2Te-As_2Te_3$  est donc à la limite d'un comportement quasi binaire.

En outre, une zone de démixtion à deux liquides a été caractérisée à l'intérieur du triangle Ag- $Ag_2Te$ -As. Elle n'est traversée par aucune vallée. La courbe binodale qui délimite le plancher de cette démixtion passe par un point critique minimal. En définitive, huit invariants ternaires ont été mis en évidence: trois eutaxies et cinq péritaxies transitoires. Les nappes de cristallisation de  $Ag_2Te$  et de As sont assez étendues, celles des phases  $Ag_{11}AsTe_7$ ,  $AgAs_3Te_5$ , [s.s.] et "ε" relativement réduites. Enfin, par trempe des produits fondus, la formation de verres a été observée dans un vaste domaine de compositions, au voisinage de  $As_2Te_3$ , approximativement compris entre les lignes suitées à 20 et 80 atomes de tellure pour cent et celle sensiblement parallèle au côté As-Te, et située à peu près à 30 atomes d'argent pour cent. Cette région formatrice de verres peut s'expliquer dans sa partie riche en tellure par un classique "effet de liquidus", car, dans

cette partie, sont localisés de nombreux invariants, situés aux températures les plus basses du système (300°C environ). Par contre, dans sa partie riche en arsenic, région exempte d'invariants ternaires et présentant des températures de liquidus relativement élevées (600-700°C environ), on ne peut plus invoquer une semblable interprétation. Il faut, ici, faire intervenir un mécanisme de "compétition structurale" entre des motifs structuraux différents, construits autour de l'arsenic ou du tellure; ce phénomène est en relation directe avec une "démixtion subliquidus" qui se produit dans la phase vitreuse homogène après un recuit de celle-ci à des températures inférieures à celles du liquidus. Ce travail, de type classique, fait intervenir, à plusieurs reprises, des observations et des interprétations originales, ce qui lui confère un intérêt particulier.

## RÉFÉRENCES

1. R. Ollitrault-Fichet, C. El Kfoury, et J. Rivet, *C.R. Acad. Sci.* **313**, 757 (1991).
2. J. Dugué et J. Rivet, à paraître.
3. S. Jaulmes, M. Julien-Pouzol, J. Dugué, et J. Rivet, *J. Solid State Chem.*, à paraître.
4. M. Hansen et K. Anderko, "Constitution of Binary Alloys." McGraw-Hill, New York, 1958.
5. F. C. Kracek, E. Ksanda, et L. J. Caki, *Am. Mineral.* **51**, 14 (1966).
6. S. Y. Meyatani, *J. Phys. Soc. Japan.* **13**, 341 (1958).
7. R. M. Honea, *Am. Mineral.* **49**, 325 (1964).
8. K. Range, M. Zabel, F. Rau, F. Von Krziwanek, R. Marx, et B. Panger, *Angew. Chem.* **94**, 717 (1982).
9. K. Range et M. Thomas, *Mater. Res. Bull.* **18**, 1195 (1983).
10. H. Pelabon, *Ann. Chim. Phys.* **17**, 526 (1909).
11. S. A. Dembovskii, I. A. Kirilenko, et A. S. Khvorostenko, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **13**, 758 (1968).
12. J. R. Eifert et E. A. Peretti, *J. Mater. Sci.* **3**, 293 (1968).
13. E. I. Yarambach et E. S. Vigiceva, *Russ. J. Inorg. Chem.* **7**, 1497 (1962).
14. M. B. Myers et E. S. Felty, *J. Electrochem. Soc.* **117**, 818 (1970).
15. J. Cornet et D. Rossier, *Mater. Res. Bull.* **8**, 9 (1973).
16. V. A. Kirkinskii et V. G. Yakushev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **10**, 1431 (1974).
17. R. Blachnik, A. Jager, et G. Enninga, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **30B**, 3 (1975).
18. J. C. Rouland, Thèse de Doctorat ès Sciences, Université Paris XI, 1983.
19. R. Ollitrault-Fichet, H. Wan Shu, J. Rivet, et J. Flahaut, *Mater. Res. Bull.* **24**, 351 (1989).
20. J. Zarzycki, "Les verres et l'état vitreux." Masson, Paris, 1982.
21. J. C. Rouland, R. Ollitrault-Fichet, J. Flahaut, J. Rivet, et R. Céolin, *Thermochim. Acta* **161**, 189 (1990).
22. W. Heike et A. Leroux, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **92**, 119 (1915).
23. E. A. Owen et V. M. Rowlands, *J. Inst. Met.* **66**, 361 (1940).
24. E. A. Owen et D. D. Morris, *J. Inst. Met.* **76**, 145 (1949/1950).
25. R. P. Elliott, "Constitution of Binary Alloys (First Supplement)." McGraw-Hill, New York, 1965.
26. G. A. Eade et W. Hume-Rothery, *Z. Metallkd.* **50**, 123 (1959).
27. W. Guertler, *Met. Erz.* **85**, 192 (1920).
28. F. N. Rhines, "Phase Diagrams in Metallurgy." McGraw-Hill, New York, 1956.