

Contribution à l'étude du système quaternaire argent-mercure-thallium-tellure: Étude de la coupe AgTlTe-HgTe

B. GARDES

*Departamento de Química, UEL, Campus Universitario,
86100 Londrina, Brasil*

ET R. M. AYRAL-MARIN, G. BRUN, ET J. C. TEDENAC

*Laboratoire de Physicochimie des Matériaux USTL, Place E. Bataillon,
34060 Montpellier Cedex, France*

Received September 21, 1987

The AgTlTe-HgTe system has been studied by DTA and X-ray diffraction techniques. The diagram is characterized by an intermediate phase $\text{Ag}_3\text{HgTl}_3\text{Te}_4$ (or $\text{Ag}_{0.27}\text{Hg}_{0.09}\text{Tl}_{0.27}\text{Te}_{0.36}$) with 25 mol% HgTe and a high-temperature phase for $T > 597$ K in the range from 30 to 60 mol% HgTe. Electric measurements have been carried out for $\text{Ag}_3\text{HgTl}_3\text{Te}_4$. © 1988 Academic Press, Inc.

Introduction

A la suite des résultats concernant les propriétés thermoélectriques obtenus sur le composé AgTlTe de type p (1-4), nous avons réalisé plusieurs expériences de dopage afin d'obtenir un matériau de type n . Des mesures de transport ont notamment été effectuées sur des échantillons constitués de AgTlTe + HgTe (1% HgTe). On observe dans ce cas que l'introduction d'atomes de mercure crée un niveau d'impuretés E_{a_1} dont l'épuisement se traduit au niveau des caractéristiques par une forte variation du pouvoir thermoélectrique entre 200 et 400 K (de $S = 10 \mu\text{V K}^{-1}$ à $S = 700 \mu\text{V K}^{-1}$). Au delà de 300 K, le processus d'ionisation du niveau E_{a_2} , responsable des propriétés de AgTlTe entre en jeu et on retrouve une valeur de l'énergie d'activa-

tion comparable à celle du matériau non dopé.

On constate, par ailleurs, que entre 200 et 300 K le nombre de porteurs décroît de $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ à $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, ce qui s'explique par un phénomène de compensation (5).

Pour accentuer cette tendance, nous avons préparé une série d'échantillons de composition $\text{Ag}(1-x)\text{Hg}(x)\text{TlTe}$, x variant de 0 à 0.4 et étudié leurs caractéristiques par analyse thermique et radiocristallographie x . Le diagramme des équilibres de phases obtenu est complexe et ne peut être interprété que par une étude dans le système quaternaire. Cependant, on observe que les diagrammes de poudre des différentes compositions à la température ambiante demeurent inchangés dans l'intervalle $0 < x < 0.35$. La conductivité électrique mesurée sur l'échantillon de

composition limite $\text{Ag}_{0.65}\text{Hg}_{0.35}\text{TlTe}$ présente une valeur très faible à la température ambiante ($6 \times 10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$). Le nombre de porteurs a diminué de façon importante, le comportement est toujours celui d'un semi-conducteur de type p et le pouvoir thermoélectrique est de $400 \mu\text{V K}^{-1}$ à la température ambiante. Pour la composition $x = 0.4$, le système de pics de diffraction est entièrement modifié et indique la présence d'une phase nouvelle.

Ces premiers résultats, bien que peu encourageants pour ce qui est de l'obtention d'une phase AgTlTe de type n , nous ont amené à étudier les équilibres de phases dans la coupe binaire AgTlTe–HgTe.

Methodes experimentales

Les échantillons ont été obtenus par mélange stoechiométrique de AgTlTe et HgTe en tubes de quartz scellés sous un vide de 10^{-4} Torr. AgTlTe et HgTe avaient eux-mêmes été préparés dans les mêmes conditions à partir des éléments argent, thallium, tellure, et mercure (pureté 99,99%).

Chaque composition a subi un traitement thermique comportant une chauffe à 1000 K pour fusion et homogénéisation suivie d'une trempe à l'eau et d'un recuit à 573 K. Comme les équilibres sont lents à s'établir, les recuits ont été de longue durée (de un à trois mois).

L'étude des échantillons a été faite par analyse thermique différentielle à l'échauffement et diffraction des rayons X sur poudre à la température ambiante et en chambre de Guinier (Enraf–Nonius FR553) à haute température. La précision sur les mesures de température est de ± 3 K.

Chaque composition a été étudiée après plusieurs traitements thermiques spécifiques.

Etude du système AgTlTe–HgTe

Le diagramme des équilibres de phases est représenté sur la figure 1. Il est exprimé

TABLEAU I
ACCIDENTS THERMIQUES DU SYSTÈME
AgTlTe–HgTe

Fraction molaire en HgTe	Invariants T (°K)		T (°K) liquidus
0.00			758
0.05	701		749
0.10	704		739
0.15	700	676 690	718
0.20	702	678	711
0.25		677	696
0.275		683 590	693
0.30		690 595	696
0.35		684 595	705
0.40		685 599	711
0.45		594	717
0.50		601	720
0.55		598 721	721
0.60		597 723	743
0.65		601 720	774
0.70		597 722	796
0.75		597	826
0.80		598	853
0.85		598	875
0.90		596	895
0.95			929
1.00			943

en fraction molaire de HgTe. Les températures enregistrées sont rassemblées dans le tableau I. Le système est caractérisé par l'existence:

- d'une phase intermédiaire de formule $\text{Ag}_3\text{HgTl}_3\text{Te}_4$ (ou $\text{Ag}_{0.27}\text{Hg}_{0.09}\text{Tl}_{0.27}\text{Te}_{0.36}$) donnant naissance à une solution solide;
- de trois solutions solides terminales;
- d'une phase haute température occupant un large domaine de composition.

Cinq invariants sont répertoriés. Leurs principales caractéristiques sont présentées dans le tableau II. Chaque fois que cela a été possible, le diagramme de Tammann a été tracé afin de préciser la composition chimique correspondant à la réaction invariante.

AgTlTe dissout HgTe dans ses deux

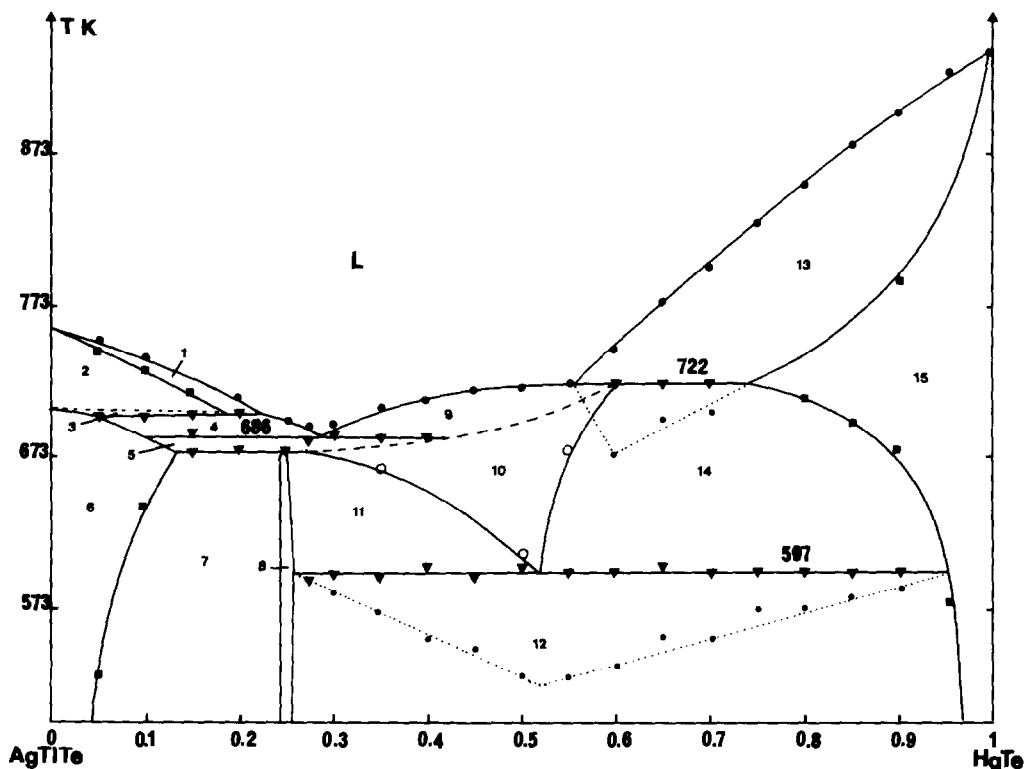


FIG. 1. Diagramme des équilibres de phases dans le système AgTlTe-HgTe. (1) $\alpha' + L$; (2) α' ; (3) $\alpha + \alpha'$; (4) $\alpha + L$; (5) $\alpha + \delta$; (6) α ; (7) $\alpha + \gamma$; (8) γ ; (9) $\delta + L$; (10) δ ; (11) $\gamma + \delta$; (12) $\beta + \gamma$; (13) $\beta + L$; (14) $\beta + \delta$; (15) β . Avec: α = solution solide terminale (AgTlTe)I $(1 - x) + (\text{HgTe}) (x)$ $x_{\text{max}} = 0,13$ à $T = 677$ K; α' = solution solide terminale (AgTlTe)II $(1 - x) + (\text{HgTe}) (x)$ $x_{\text{max}} = 0,18$ à $T = 702$ K; β = solution solide terminale (HgTe) $(1 - x) + (\text{AgTlTe}) (x)$ $x_{\text{max}} = 0,26$ à $T = 722$ K; γ = phase intermédiaire de formule $\text{Ag}_3\text{HgTl}_3\text{Te}_4$; δ = phase intermédiaire haute température.

formes allotropiques. Le résultat est l'existence de deux domaines monophasés indiqués 6 et 2 (solutions solides α et α'). Les limites de solubilité pour (AgTlTe)I et (AgTlTe)II sont de 13 et 18 mole% en HgTe à $T = 677$ K et $T = 702$ K, respectivement. Du côté HgTe, cette dernière phase dissout AgTlTe pour la teneur extrême de 74 mole% en HgTe à $T = 722$ K. La solution solide résultante, de type zinc blende, correspond au domaine monophasé 15.

La phase γ est formée autour de $\text{Ag}_3\text{HgTl}_3\text{Te}_4$ qui se décompose de façon péritectique à $T = 677$ K selon la réaction $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \delta$. La détermination des limites de solubilité de cette phase n'a pas été possible car

aucun déplacement des raies de diffraction n'a pu être enregistré sur les diagrammes de poudre, les rayons de Ag^+ (1.16 Å) et de Hg^{2+} (1.10 Å) (6) étant très voisins. N'ayant pu obtenir de monocristaux pour effectuer une étude cristallographique, cette phase n'a pu être caractérisée que par son diagramme X.

La réaction $\beta + \gamma \rightleftharpoons \delta$ à $T = 597$ K correspond à la formation d'une phase haute température qui se décompose à 722 K selon la réaction $\delta \rightleftharpoons L + \beta$. L'existence de cette phase a été démontrée par la mise en oeuvre de manipulations complémentaires.

Nous avons, dans ce but, procédé à une série d'essais en chambre de Guinier en

TABLEAU II
 INVARIANTS DU SYSTÈME AgTlTe-HgTe

Invariants	Réaction	Fraction molaire en HgTe	T (°K)
Eutectoïde	$\gamma + \beta \rightleftharpoons \delta$	0.26-0.94	597
Peritectoïde	$\gamma \rightleftharpoons \alpha + \delta$	0.13-0.27	677
Eutectique	$\alpha + \delta \rightleftharpoons L$	0.11-0.43	686
Metatectique	$L + \alpha \rightleftharpoons \alpha'$	0.05-0.23	702
Péritectique	$\delta \rightleftharpoons \beta + L$	0.55-0.74	722

programmes de chauffe de l'ordre de 10 K par heure entre les températures limites de 450 et 750 K. Les compositions étudiées correspondent à 35, 50, 55, 60 et 75 mole% en HgTe. A titre d'exemple, la figure 2 indique l'évolution du diffractogramme X entre les températures de 473 et 723 K pour la composition correspondant à 55 mole% en HgTe.

A basse température sont observées les raies de diffraction de HgTe et $\text{Ag}_3\text{HgTl}_3\text{Te}_4$. A partir de $T = 597$ K, les raies de Ag_3

HgTl_3Te_4 disparaissent alors que les raies caractéristiques de la phase haute température apparaissent. Les raies de HgTe sont conservées jusqu'à $T = 681$ K. L'essai à 50 mole% a également permis de confirmer le maximum du diagramme de Tammann constaté à 52 mole% pour l'invariant eutectoïde. En effet, on constate, pour cette composition, la présence des raies de diffraction de $\text{Ag}_3\text{HgTl}_3\text{Te}_4$ alors que celles de HgTe, observées à 55 mole%, ont disparu. Les températures de transition ont pu être déterminées à partir de ces essais. Elles sont symbolisées par ($^\circ$) sur le diagramme d'équilibre de la figure 1.

Mesures de transport

Le diagramme de diffraction X sur poudre de $\text{Ag}_3\text{HgTl}_3\text{Te}_4$ ressemble en tous points à celui qui a été obtenu pour la composition $\text{Ag}_{0.6}\text{Hg}_{0.4}\text{TlTe}$ (soit $\text{Ag}_{2.4}\text{Hg}_{1.6}\text{Tl}_4\text{Te}_4$). En étudiant la coupe $\text{Ag}(1-x)\text{Hg}(x)\text{TlTe}$ ($0 < x < 0.4$) pour la composition $x =$

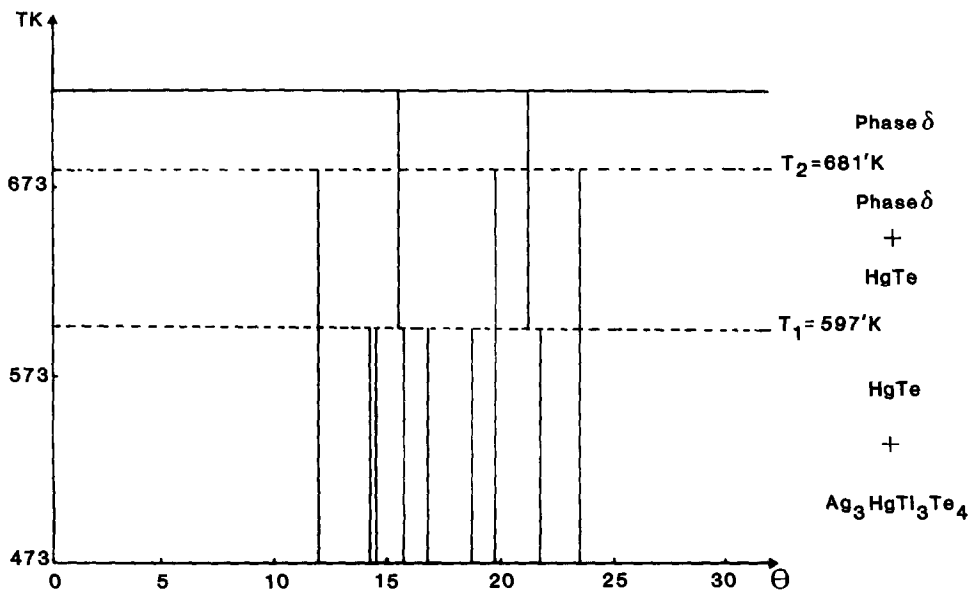


FIG. 2. Diffractogramme de rayons X obtenu en chambre de Guinier pour la composition correspondant à 55 mole% en HgTe.

TABLEAU III
VALEURS DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE À
TEMPÉRATURE AMBIANTE POUR $\text{Ag}_3\text{HgTl}_3\text{Te}_4$,
 $\text{Ag}_{2.4}\text{Hg}_{1.6}\text{Tl}_3\text{Te}_4$, $\text{Ag}_2\text{Hg}_2\text{Tl}_3\text{Te}_4$

	$\text{Ag}_3\text{HgTl}_3\text{Te}_4$	$\text{Ag}_{2.4}\text{Hg}_{1.6}\text{Tl}_3\text{Te}_4$	$\text{Ag}_2\text{Hg}_2\text{Tl}_3\text{Te}_4$
$\sigma(\Omega \text{ cm})^{-1}$	7	2.94×10^{-4}	1.52×10^{-4}
Type	p	n^*	n

* La mesure du pouvoir thermoélectrique a donné la valeur de $S = -4 \mu\text{V K}^{-1}$.

0.4 ($\text{Ag}_{2.4}\text{Hg}_{1.6}\text{Tl}_3\text{Te}_4$) nous obtenons un diagramme X de poudre en tous points semblable à celui de la composition $\text{Ag}_3\text{HgTl}_3\text{Te}_4$ de la coupe AgTlTe-HgTe . Il semble donc qu'il soit possible à partir de la composition $\text{Ag}_3\text{HgTl}_3\text{Te}_4$ de substituer une partie des atomes d'argent par des atomes de mercure. Nous avons pu le réaliser et préparer les compositions $\text{Ag}_{2.4}\text{Hg}_{1.6}\text{Tl}_3\text{Te}_4$ et $\text{Ag}_2\text{Hg}_2\text{Tl}_3\text{Te}_4$. Leurs diagrammes X de poudre sont encore identiques au précédent sans déplacement mesurable des angles θ . Cette substitution devrait créer un déséquilibre des valences favorable à la création d'électrons (impuretés de type n).

Des mesures de conductivité électrique ont été effectuées, à titre exploratoire, sur des échantillons polycristallins des différentes compositions par la technique de Van Der Pauw (7). Le tableau III présente les résultats de ces mesures. Elles permettent de constater que le composé $\text{Ag}_3\text{HgTl}_3\text{Te}_4$, de la coupe AgTlTe-HgTe , est toujours de type p . La conductivité électrique est pratiquement constante de 100 à 400 K, ce qui correspond à un comportement dégénéré. Dans le cas des autres phases, l'introduction d'atomes de mercure divalents en excès produit un phénomène de compensation et une forte diminution de la conductivité électrique. Le pouvoir thermoélectrique, bien que de signe négatif, demeure très faible autour de la température ambiante.

Conclusion

Ce travail constitue une diversification des recherches que nous conduisons depuis quelques années sur le composé AgTlTe dont nous avons établi par ailleurs les caractéristiques thermoélectriques (4).

Une étude complète nécessitant la connaissance du quaternaire, nous nous sommes limités, dans un premier temps, à la coupe AgTlTe-HgTe .

Le diagramme de phases que nous proposons correspond à des hypothèses conformes aux résultats de l'analyse thermique différentielle et de la diffraction des rayons X . Deux phases ont été mises en évidence dont une a plus spécialement attiré notre attention. Les mesures physiques ont porté sur cette dernière et sur des compositions dérivées de celle-ci. Les résultats ont montré une importante compensation du matériau par le mercure ce qui conduit à de faibles valeurs du pouvoir thermoélectrique alors que, simultanément, la conductivité thermique demeure basse ($\sim 4 \text{ mW cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Bibliographie

1. J. C. TEDENAC, B. GARDES, G. BRUN, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *J. Solid State Chem.* **33**, 429 (1980).
2. G. BRUN, A. PRADEL, J. C. TEDENAC, ET M. MAURIN, *Mater. Res. Bull.* **17**, 533 (1982).
3. J. C. TEDENAC, G. BRUN, A. PRADEL, D. COQUILLAT, B. PISTOULET, ET M. MAURIN, in "2nd European Conference on Solid State Chemistry, 1982" (Veldhoven, Ed.), Vol. 3, p. 361, Elsevier, Amsterdam/New York (1983).
4. B. PISTOULET, D. COQUILLAT, J. C. TEDENAC, G. BRUN, ET M. MAURIN, *Phys. Status Solidi A* **77**, 669 (1983).
5. D. COQUILLAT, Thèse Montpellier (1982).
6. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
7. L. S. VAN DER PAUW, *Philos. Res. Rep.* **19**, 1 (1958).