

## Système As–Ge–Te

### II. Diagramme de phase du système ternaire As–Ge–Te

HAN WAN SHU, R. OLLITRAULT-FICHET, ET J. FLAHAUT

*Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, Laboratoire associé au CNRS  
UA 200, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de  
Paris–Luxembourg, 4, Avenue de l'Observatoire 75270, Paris Cedex 06,  
France*

Received July 7, 1986

Le système As–Ge–Te est découpé en 3 parties indépendantes par les deux quasi-binaires GeAs–GeTe et  $As_2Te_3$ –GeTe. La présence de 4 phases  $As_2Ge_nTe_{3+n}$  ( $n = 1$  à 4) à décomposition péritectique introduit 8 péritectiques ternaires dont les températures et compositions sont précisées. Les 3 eutectiques ternaires ont les caractères suivants:  $E_1$ ,  $As_{19}Ge_{52}Te_{29}$  (662°C);  $E_2$ ,  $As_{42}Ge_5Te_{53}$  (368°C);  $E_3$ ,  $As_{22}Ge_5Te_{73}$  (350°C). © 1987 Academic Press, Inc.

The As–Ge–Te system is formed by three independent triangles, corresponding to the two quasi-binary systems GeAs–GeTe and  $As_2Te_3$ –GeTe. The presence of four phases  $As_2Ge_nTe_{3+n}$  ( $n = 1$  to 4) having peritectic decomposition introduces eight ternary peritectic invariants, whose temperatures and compositions are described. The three ternary eutectics have the following characters:  $E_1$ ,  $As_{19}Ge_{52}Te_{29}$  (662°C);  $E_2$ ,  $As_{42}Ge_5Te_{53}$  (368°C);  $E_3$ ,  $As_{22}Ge_5Te_{73}$  (350°C). © 1987 Academic Press, Inc.

### I. Introduction

Le système As–Ge–Te présente l'intérêt de conduire à la formation de produits vitreux dans un très large domaine de compositions, aussi bien à l'intérieur du triangle As– $As_2Te_3$ –GeTe que dans le triangle  $As_2Te_3$ –Te–GeTe. Afin de mieux interpréter les conditions de formation et le comportement thermique de ces verres, la connaissance du diagramme de phase se révélait nécessaire.

Les échantillons sont préparés par union directe des éléments en ampoule scellée, à des températures qui seront précisées dans le texte. Les matières premières ont les caractères suivants: As purifié par sub-

limation; Ge 50 0HM CM; Te 99,999 pour cent.

#### 1.1. Méthodes expérimentales

Les techniques expérimentales utilisées sont essentiellement l'analyse thermique différentielle (ATD), les échantillons en quantité d'environ 500 mg étant contenus dans de petites ampoules de silice scellées sous vide ( $10^{-3}$  mm Hg), et la diffraction de rayons X à température ordinaire ou en température continuellement croissante (chambre de Guinier–Lenné). Dans ce dernier cas, les échantillons, finement pulvérisés, sont introduits dans de fins tubes de silice que l'on scelle sous vide, et ceux-ci sont placés côte à côte, de façon à

constituer un plan traversé par le faisceau de rayons X.

### 1.2. Études antérieures

Une description du système ternaire As-Ge-Te a été publiée en 1975 par Vinogradova *et al.* (1) (fig. 1). Aucune combinaison ternaire n'y est observée, mais un large domaine d'homogénéité désigné par 1 est formé à partir de GeTe.

Les deux sections  $As_2Te_3$ -GeTe et GeAs-GeTe ont un comportement de quasi-binaires. Cependant 4 eutectiques ternaires sont décrits:  $E_1$  (triangle  $As_2Te_3$ -Te-GeTe), à 350°C, et  $E_2$  (triangle  $As_2Te_3$ -GeTe), à 355°C, sont placés de part et d'autre du système quasi-binaire  $As_2Te_3$ -GeTe.  $E_4$ , à 640°C est dans le triangle GeAs-GeTe-Ge. Par contre  $E_3$ , à 480°C est situé comme  $E_2$ , dans le triangle  $As_2Te_3$ -GeTe, et sa localisation, ainsi que la nature des sections qui l'entourent auraient du conduire à le décrire comme un péritectique ternaire.

Deux phases métastables sont observées dans les régions hachurées 2 et 3 de la figure 1.

Le diagramme de phase du système quasi-binaire  $As_2Te_3$ -GeTe a été ultérieurement décrit par Abrikosov *et al.* en 1977 (2) et par nous-mêmes en 1986 (3). Nous les avons décrit dans l'article précédent (24).

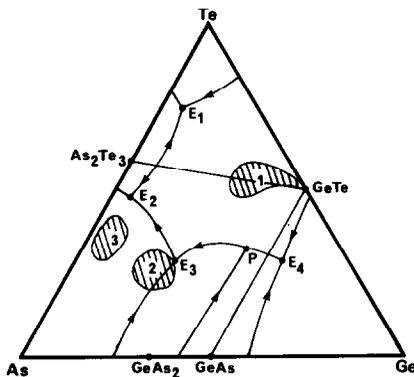


FIG. 1. Diagramme de phase Ge-As-Te (Vinogradova *et al.* (1)).

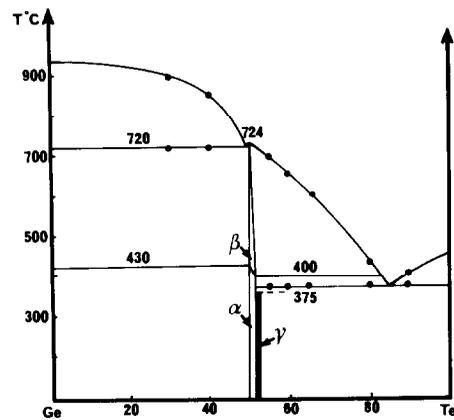


FIG. 2. Diagramme de phase du système Ge-Te (Legendre et Souleau (4-6)).

### 1.3. Diagramme de phase du système Ge-Te

Une seule combinaison intermédiaire existe dans ce système, mais elle présente un polymorphisme relativement complexe, illustré par les résultats de l'étude de Legendre et Souleau (4-6) (fig. 2). La variété  $\alpha$  de basse température, distorsion trigonale d'un réseau NaCl, forme un petit domaine d'homogénéité vers les régions plus riches en tellure, dont la limite supérieure est imprécisée. Cette variété  $\alpha$  se transforme, entre 400° et 430°C en une variété  $\beta$ , cubique type NaCl, stable à haute température. Cette dernière présente une fusion congruente à 724°C. Un premier eutectique est situé à 375°C pour une composition de 85 at Te pour cent; le second eutectique est au voisinage immédiat de GeTe, à la température de 720°C, très légèrement inférieure à la fusion congruente de ce composé. Cette faible différence avait conduit Klemm *et al.* (7) à décrire la fusion de GeTe comme étant une décomposition péritectique à la limite de la congruence. Par la suite, le composé est décrit avec une fusion congruente pas Shelimova *et al.* (21) et Koren' *et al.* (22), tandis qu'il est présenté avec une décomposition péritectique par Brebrick (23).

La variété cubique  $\beta$  apparaît entre 400° et 450°C, et l'étendue maximale de son domaine à 450°C va de 49.2 à 52 at Te pour cent (4-6).

Enfin, ainsi que l'avaient signalé Karbanov *et al.* (8), une variété  $\gamma$  non stoechiométrique existe vers 51 at Te pour cent. Elle n'est observée qu'à basse température et se décompose d'après Legendre et Souleau (4-6) à 365°C. Elle posséderait une structure orthorhombique de type GeS, et les paramètres suivants lui ont été attribués:  $a = 11,76$ ,  $b = 4,15$ ,  $c = 4,36$  Å, avec  $Z = 4$  (8).

#### 1.4. Diagramme de phase du système As-Te

Une seule combinaison intermédiaire est présente dans ce système:  $As_2Te_3$ .

Dans la description de Dembovskii *et al.* (9), le composé  $As_2Te_3$  a une fusion congruente, et est entouré de 2 eutectiques, l'un à environ 50 at As pour cent et  $T \approx 360^\circ C$ , l'autre à 20 at As pour cent et  $T \approx 350^\circ C$ . De plus une démixtion à 2 liquides est signalée du côté riche en As, mais n'a pas été retrouvée dans les travaux ultérieurs.

Dans la description de Cornet et Rossier (10), le premier eutectique est situé à  $27 \pm 1$  at As pour cent et  $T = 362^\circ C$ . Le second eutectique est à  $46 \pm 1$  at As pour cent et  $T = 378^\circ C \pm 1^\circ C$  (fig. 3). Mais la température de fusion de  $As_2Te_3$  ne peut être distinguée de celle de cet eutectique.

Cette disposition est en accord avec les observations d'Eifert et Peretti (11) et de Blacknik *et al.* (12), qui tous attribuent un caractère congruent à la fusion de  $As_2Te_3$ , bien que la température de fusion soit peu discernable de celle attribuée à l'eutectique voisin.

Plus récemment, Rouland (13) par l'étude des équilibres solide/liquide/vapeur, est conduit à admettre que le composé  $As_2Te_3$  présente en réalité une décomposition péritectique à 653 K soit 380°C.

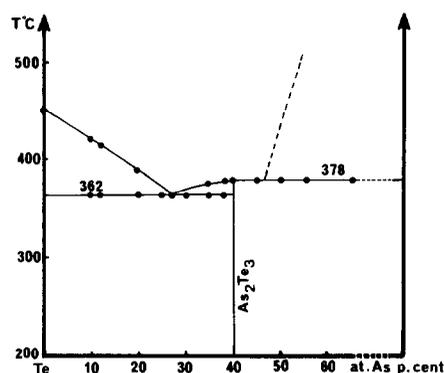


FIG. 3. Diagramme de phase du système As-Te (Cornet et Rossier (10)).

L'eutectique serait situé à 633 K (360°C) et environ 28 at As pour cent.

Sans reprendre l'étude complète de ce système, nous avons redéterminé les températures qui lui sont caractéristiques. Le composé  $As_2Te_3$  fond à 387°C et est entouré de 2 eutectiques, l'un  $e_6$  à 383°C, l'autre  $e_7$  à 372°C, que nous situons aux compositions définies par Cornet et Rossier (10). Nous confirmons donc la congruence de  $As_2Te_3$ .

#### 1.5. Diagramme de phase du système As-Ge

Dans la description de Stöhr et Klemm (14), les deux combinaisons intermédiaires GeAs et  $GeAs_2$  présentent des fusions congruentes à 737° et 732°C. Dans ce cas également, la congruence du composé GeAs n'est pas clairement montrée, puisque la température de l'eutectique localisé à 59 at Ge pour cent possède une valeur sensiblement identique (736°C) à celle attribuée à la fusion de GeAs. Ce diagramme est caractérisé par de très larges domaines d'homogénéité à partir de As, et de part de d'autre des deux combinaisons.

Par évaluation de la pression de dissociation du solide et du liquide en fonction de la température, dans le domaine de composition 57,5-20 at Ge pour cent, Ugai *et al.* (15) confirment le tracé du liquidus de

Stöhr et Klemm (14) et admettent l'existence d'un domaine d'homogénéité recouvrant toute l'étendue des compositions étudiées, en raison de l'absence de discontinuités dans les isothermes  $p-x$  à 700° et 720°C. Puis, Goncharov *et al.* (16), reprenant par une méthode tensiométrique l'étude de la variation de  $p$  à température constante en fonction de la concentration, constatent de brutales discontinuités au niveau des deux compositions GeAs et GeAs<sub>2</sub>, et nient l'existence de larges domaines d'homogénéité. Ultérieurement, à l'aide de méthodes tensiométriques plus fines, complétées de mesures d'effet Seebeck et de conductivité électrique en fonction de la pression d'arsenic, Ugai *et al.* (17, 18) montrent qu'un très étroit domaine d'homogénéité existe entre 50,02 et 50,45 ± 0,02 at Ge pour cent, n'incluant pas la composition stoechiométrique GeAs.

Pour notre part, sur des échantillons recuits à 700°C et trempés, nous avons vérifié par diffraction de rayons X que le domaine d'homogénéité formé par GeAs est très étroit et situé uniquement du côté riche en germanium. Nous admettons donc les conclusions de Goncharov *et al.* (16) et de Ugai *et al.* (17, 18).

Le domaine d'homogénéité formé au niveau de GeAs<sub>2</sub> a été étudié à partir du diagramme température–pression–concentration des porteurs de charge (obtenu par mesure d'effet Hall) par Ugai *et al.* (19). Il résulte de cette étude que GeAs<sub>2</sub> forme un étroit domaine d'homogénéité, incluant la composition stoechiométrique, s'étendant vers les régions riches en germanium, et accompagné d'une transformation  $p-n$ . Mais les compositions limites du domaine ne sont pas précisées.

Sans reprendre l'étude complète du système, nous avons déterminé les températures caractéristiques suivantes du système: fusion de GeAs, 749°C; fusion de GeAs<sub>2</sub>, 740°C; eutectique  $e_3$ , 741°C; eutectique  $e_4$ , 738°C; eutectique  $e_5$ , 734°C.

## II. Triangulation du système

Celle-ci a été réalisée (fig. 4) par identification des phases en équilibre par diffraction de rayons X. Les échantillons ont été préparés, en partant de mélanges en proportions convenables des 3 éléments As, Ge et Te, qui sont tout d'abord chauffés progressivement jusqu'à 1000°C, température qui est maintenue 2 heures, puis sont recuits pendant 2 semaines à 350°C, température inférieure à celles de tous les invariants ternaires du système afin d'obtenir l'équilibre thermodynamique à l'état solide.

Bien que le caractère congruent des deux combinaisons As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> et GeTe ne soit pas certain, l'ensemble de nos informations d'analyse thermique nous conduit à considérer le système As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–GeTe comme un véritable quasi-binaire. Nous montrerons que la vallée eutectique qui le traverse est en forme de selle et autorise une telle conception. Il faut alors admettre que As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> comme GeTe ont des fusions congruentes ou à la limite de la congruence.

Parmi les autres sections du ternaire, seule celle relative au système GeAs–GeTe est un quasi-binaire. Le triangle As–Ge–Te est donc finalement découpé en 3 régions indépendantes:

- le triangle GeAs–GeTe–Ge,
- le quadrilatère As–As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–GeTe–GeAs,
- le triangle As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–Te–GeTe.

## III. Triangle GeAs–GeTe–Ge

Les échantillons de ce triangle ont été préparés par union des 3 éléments en ampoule de silice, scellée après avoir été vidée d'air ( $p$ . résiduelle: 10<sup>-3</sup> mm Hg). Le chauffage a lieu dans les conditions suivantes: montée progressive à 800°C, palier de 24 heures à cette température, montée finale à 1000°C pendant 2 heures puis refroidissement progressif. On obtient des culots polycristallins homogènes.

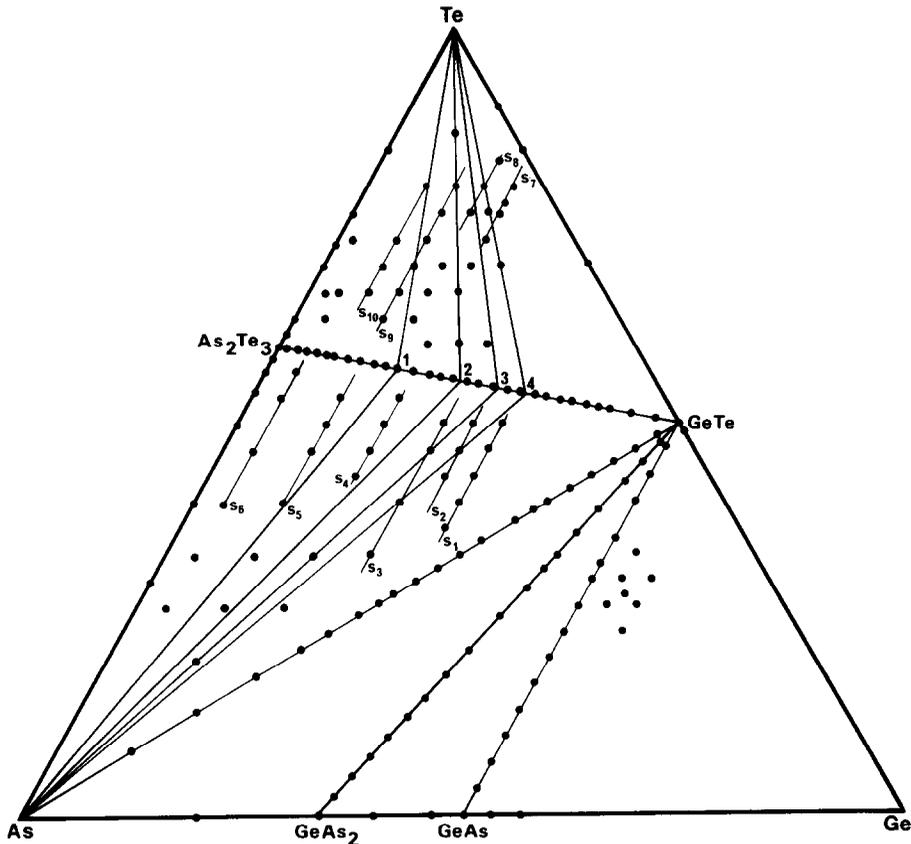


FIG. 4. Triangulation et compositions étudiées dans le ternaire. Les points représentent les compositions étudiées.

### III.1. Section quasi-binaire GeAs-GeTe

Une quinzaine de compositions intermédiaires ont été soumises à l'ATD. Une série de pics intenses est observée à  $662 \pm 2^\circ\text{C}$  (fig. 5). Une seconde série de pics toujours faibles se présente à  $632^\circ\text{C}$ . L'intensité de ces derniers pics s'atténue et s'annule même pour certains, à la suite de recuits vers  $600^\circ\text{C}$  pendant 15 jours. Il s'agit en réalité de pics liés au péritectique ternaire du triangle contigu  $\text{GeAs}_2\text{-GeTe-GeAs}$ , qui ne devraient pas être observés ici, si ce n'est pour des raisons de mauvais équilibre thermique.

Les lignes de liquidus convergent sur le palier situé à  $662^\circ\text{C}$  au point  $\epsilon_1$ , en  $y: 0,60$

(avec  $y = \text{Te/As} + \text{Te}$  en atomes). Par ailleurs, la courbe de Tammann construite à partir des intensités des pics à  $662^\circ\text{C}$  atteint son maximum en cette même composition. Bien que la vallée eutectique n'ait pas l'aspect caractéristique d'une selle lors de sa traversée du système  $\text{GeAs-GeTe}$ , en raison de la grande proximité de l'eutectique binaire de ce système et de l'eutectique ternaire  $E_1$ , il résulte de l'ensemble de nos observations que le système  $\text{GeAs-GeTe}$  présente un simple eutectique en  $\epsilon_1$ , et qu'il est quasi-binaire.

### III.2. Tracé des vallées eutectiques

Les eutectiques binaires des systèmes  $\text{GeTe-Ge}$  et  $\text{GeAs-Ge}$  sont situés à prox-

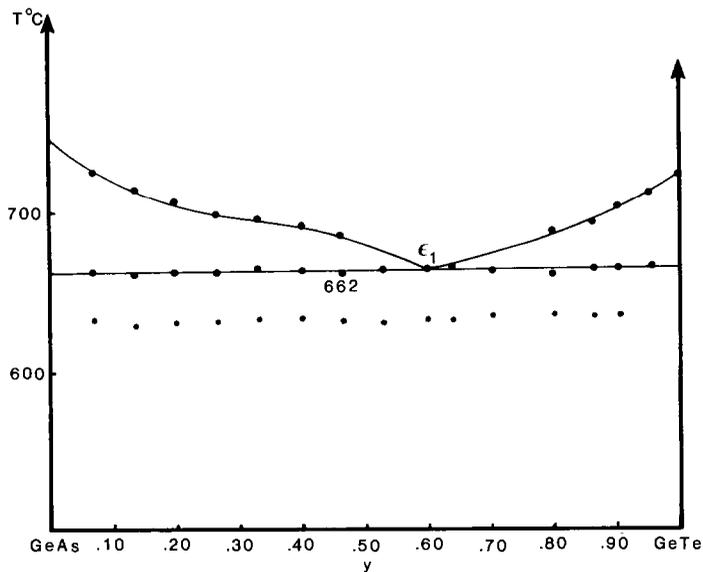


FIG. 5. Diagramme de phase du système GeAs-GeTe.  $y = \text{at. Te/at. As} + \text{at. Te}$ .

imité immédiate des composés GeTe et GeAs en  $e_2$  et  $e_3$ ; il en résulte que la vallée eutectique à l'intérieur du ternaire GeAs-GeTe-Ge est approximativement parallèle au côté GeAs-GeTe, à très peu de distance de celui-ci (voir fig. 8).

Diverses préparations effectuées au voisinage de l'eutectique binaire  $e_1$  ont montré que la température de l'invariant ternaire  $E_1$  est identique à celle de  $e_1$ , dans la limite de nos erreurs expérimentales. Nous en concluons que l'eutectique  $E_1$  est sinon confondu, du moins situé au voisinage immédiat de  $e_1$ .

#### IV. Quadrilatère As-As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-GeTe-GeAs

En raison de la forte volatilité de l'arsenic, les produits de teneurs élevées en arsenic ont été synthétisés en introduisant un contre-tube à l'intérieur de l'ampoule scellée afin de réduire le volume mort et l'importance de la phase gazeuse, et de limiter l'appauvrissement du produit en arsenic. De plus, suivant la technique proposée par Céolin (20), le porte-échantillon qui maintient l'ampoule à l'intérieur du four d'ATD

a été placé de telle façon qu'un gradient de température existe le long de l'ampoule: la base de celle-ci, qui contient l'échantillon et au niveau de laquelle sont les couples thermoélectriques, est dans une zone plus froide que le sommet ( $\Delta T = 5^\circ\text{C}$  à la température de  $600^\circ\text{C}$ ). Dans ces conditions, la vapeur d'arsenic se recondense de façon continue à la base de l'ampoule au niveau de l'échantillon, qui garde ainsi une composition sensiblement constante.

##### IV.1. Section GeAs<sub>2</sub>-GeTe

Trois paliers caractéristiques de ce système sont observés. Un palier à  $632 \pm 4^\circ\text{C}$  se manifeste par des pics intenses, que nous attribuons au péritectique ternaire  $P_1$ , relatif au triangle GeAs<sub>2</sub>-GeTe-GeAs (fig. 6). Un palier à  $660^\circ \pm 4^\circ\text{C}$  est observé uniquement du côté de GeTe. Un palier à  $703^\circ\text{C}$  n'est présent que pour des teneurs en GeTe relativement faibles, inférieures à  $y = 0.20$ . Ces deux paliers sont les traces des conodales qui joignent les sommets GeTe et GeAs<sub>2</sub> aux vallées eutectiques, et les représentent au moment où elles sont contenues dans le plan de la section GeAs<sub>2</sub>-GeTe.

Une quatrième série de pics, toujours faibles ou très faibles, est observée vers 551°C pour les compositions les plus riches en arsenic. Ces pics correspondent en réalité au péritectique ternaire P<sub>2</sub>, et ne devraient pas être observés ici. Ils se manifestent à la suite de déséquilibres thermodynamiques liés très probablement à la forte tension de vapeur de l'arsenic.

Finalement, nous proposons la description de la figure 6 dans laquelle la surface 3 représente la traversée du plan de la section par la nappe de cristallisation de GeAs.

IV.2. Section As-GeTe

Dans cette section, malgré les précautions prises, les résultats d'ATD dans la région riche en arsenic sont inexploitable. Les seules informations utilisables apparaissent pour les compositions y > 0.30 (fig. 7).

Deux paliers existent: l'un est constitué de pics intenses, à 551°C; l'autre est formé de pics également intenses, à 619°C, mais observés uniquement pour les composi-

tions y > 0.60. Il est impossible d'identifier de façon certaine un palier du côté de l'arsenic, qui semble cependant s'amorcer vers 670°C pour y ≈ 0.35.

Le palier situé à 551°C est caractéristique du péritectique ternaire P<sub>2</sub> relatif au triangle As-GeTe-GeAs<sub>2</sub>. Le palier à 619°C est la trace de la conodale issue du sommet GeTe, dont l'autre extrémité suit la vallée eutectique P<sub>1</sub>-P<sub>2</sub>. Le palier hypothétique situé à 670°C serait la trace de la conodale issue du sommet As et dirigée vers la vallée eutectique.

IV.3. Tracé de la vallée eutectique dans le quadrilatère

Issue de l'eutectique binaire ε<sub>1</sub> à 662°C, la vallée eutectique traverse le binaire GeAs<sub>2</sub>-GeTe en α<sub>1</sub> à 660°C, puis rencontre la vallée issue de l'eutectique binaire e<sub>4</sub> du système As-Ge, en un point péritectique ternaire P<sub>1</sub> (fig. 8). La position de ce péritectique est définie par la rencontre de la conodale GeAs-π<sub>1</sub> avec la vallée eutectique.

Partant de P<sub>1</sub>, la vallée eutectique tra-

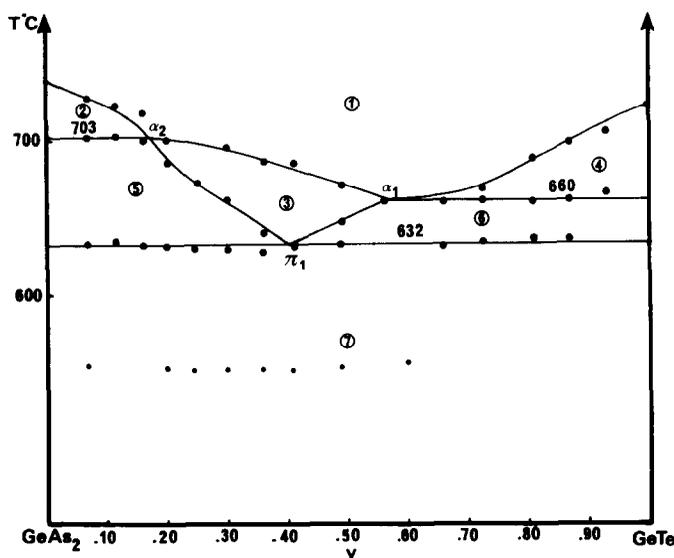


FIG. 6. Diagramme de phase du système GeAs<sub>2</sub>-GeTe. (1) Liquide; (2) L. + GeAs<sub>2</sub>; (3) L. + GeAs; (4) L. + GeTe; (5) L. + GeAs + GeAs<sub>2</sub>; (6) L. + GeAs + GeTe; (7) GeAs<sub>2</sub> + GeTe.

verse la section As-GeTe en  $\alpha_3$  à 619°C, puis rencontre la vallée issue du second eutectique binaire  $e_5$  du système As-Ge, au point péritectique ternaire  $P_2$  à 551°C. La localisation de ce point n'est qu'approchée, en raison de l'incertitude sur l'emplacement du point  $\pi_2$  dans le système As-GeTe, point qui est la trace de la conodale joignant  $GeAs_2$  au péritectique ternaire  $P_2$ . Cependant, le péritectique  $P_2$  n'est plus observé dans la section  $s_1$ , ce qui impose qu'il soit localisé entre cette section et le système As-GeTe.

Après  $P_2$ , la vallée longe approximativement le côté  $As_2Te_3$ -GeTe du quadrilatère et rencontre successivement les quatre lignes péritectiques correspondant aux décompositions péritectiques binaires des composés  $As_2Ge_nTe_{3+n}$  (avec  $1 \leq n \leq 4$ ), en quatre points péritectiques ternaires  $P_3$  à

$P_6$ . Les températures de ces points ont été évaluées avec précision à l'aide d'une série de sections effectuées dans le triangle As- $As_2Te_3$ -GeTe, dont les proportions de germanium sont constantes:  $s_2$ , 26,6;  $s_3$ , 23,3;  $s_4$ , 16,6;  $s_5$ , 10;  $s_6$ , 3,3 at Ge pour cent at (As + Ge + Te) (fig. 4). La proximité des péritectiques ternaires conduit à ce que ceux-ci soient observés simultanément dans les sections  $s_3$  et  $s_4$ . Mais, dans la section  $s_3$ , les pics relatifs à  $P_3$  et  $P_4$  sont intenses, tandis qu'ils deviennent faibles ou très faibles dans la section  $s_4$ . On peut donc admettre que ces deux points péritectiques sont localisés entre ces deux dernières sections.

De la même façon, les péritectiques ternaires  $P_5$  et  $P_6$ , qui sont vus intenses dans la section  $s_4$ , disparaissent complètement dans la section suivante  $s_5$ , où seul est visible l'eutectique ternaire  $E_2$ . On peut en con-

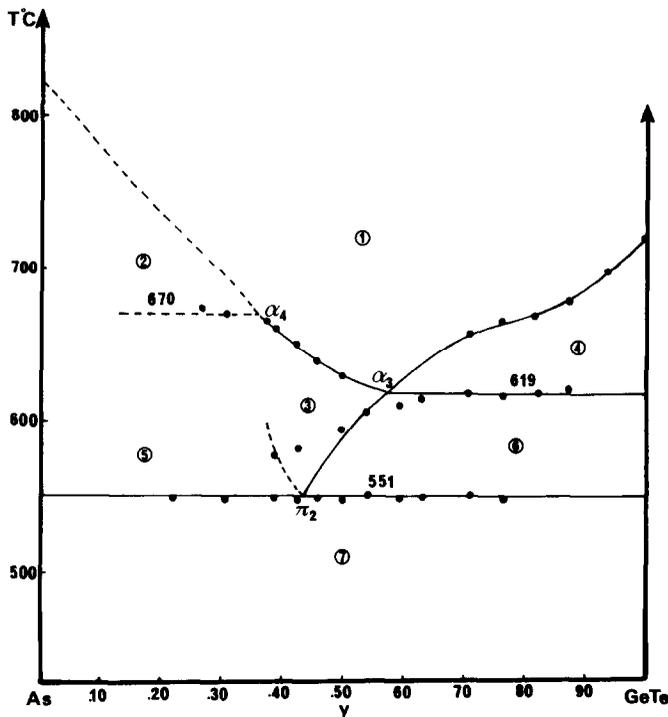
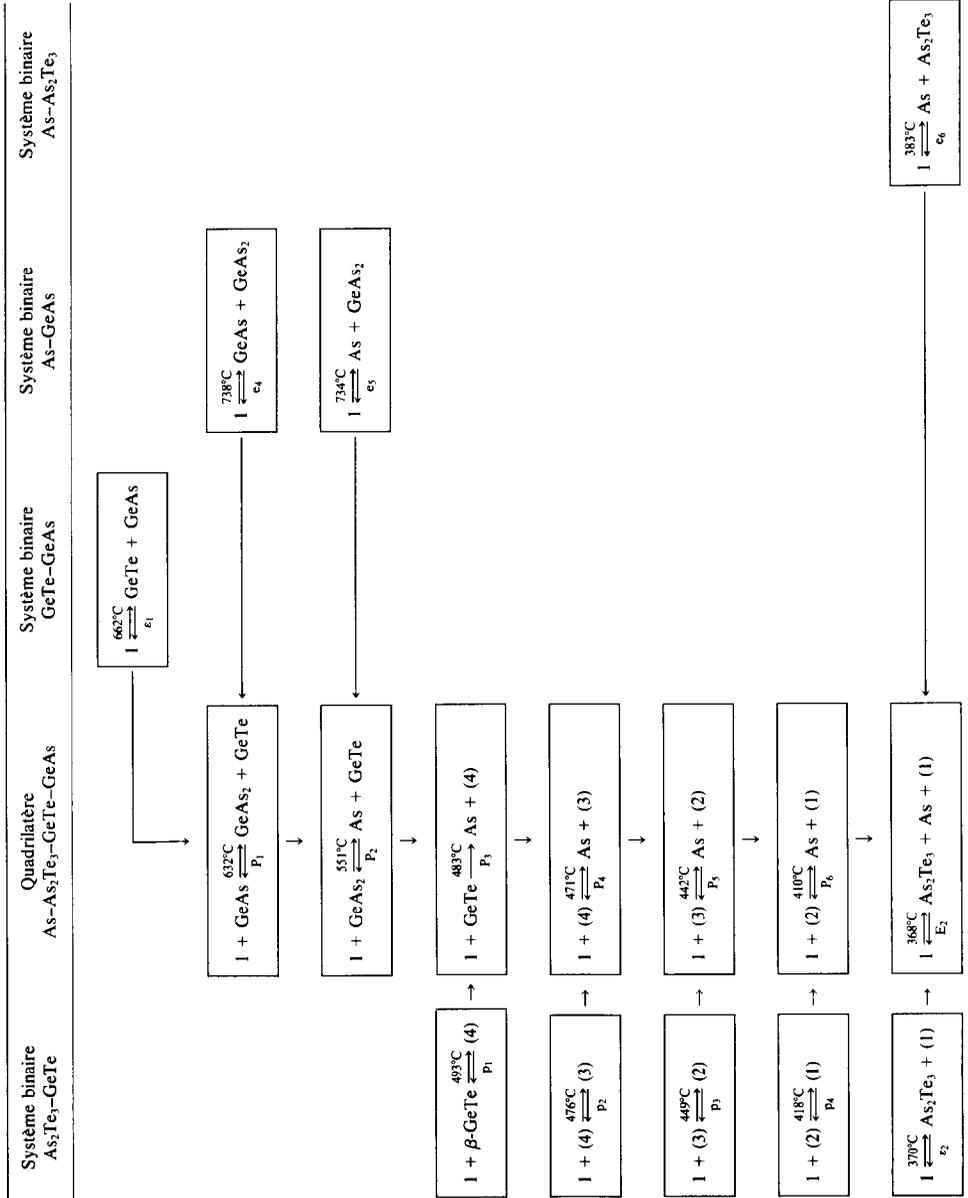


FIG. 7. Diagramme de phase du système As-GeTe. (1) Liquide; (2) L. + As; (3) L. +  $GeAs_2$ ; (4) L. + GeTe; (5) L. + As +  $GeAs_2$ ; (6) L. +  $GeAs_2$  + GeTe; (7) As + GeTe.



TABLEAU I  
EQUILIBRES OBSERVÉS DANS LE QUADRILATÈRE As-As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-GeTe-GeAs<sup>a</sup>



<sup>a</sup> (1): As<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>Te<sub>4</sub>; (2): As<sub>5</sub>Ge<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>; (3): As<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>Te<sub>6</sub>; (4): As<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>.

P<sub>8</sub>: 372°C correspondant au triangle As<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>Te<sub>6</sub>-Te-As<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>;

P<sub>9</sub>: 368°C correspondant au triangle As<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>-Te-As<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>Te<sub>6</sub>;

P<sub>10</sub>: 362°C correspondant au triangle As<sub>2</sub>GeTe<sub>4</sub>-Te-As<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>.

La température du péritectique est observée à l'intérieur du triangle d'invariance qui lui correspond. Pour tous ces invariants, les équilibres sont atteints plus facilement que pour ceux du quadrilatère inférieur, en raison sans doute de l'absence d'arsenic libre dans les matériaux étudiés.

À l'intérieur du triangle As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te-As<sub>2</sub>GeTe<sub>4</sub> est observée la plus basse température de ce système, à 350°C. Cette température est inférieure à celles des deux

eutectiques binaires e<sub>7</sub> (372°C) et e<sub>2</sub> (370°C) et correspond donc à un eutectique ternaire E<sub>3</sub>. Le caractère quasi-binaire du système As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-GeTe est encore confirmé puisque la vallée E<sub>2</sub>-e<sub>2</sub>-E<sub>3</sub> est en forme de selle.

La localisation de la vallée e<sub>1</sub>-E<sub>3</sub>-e<sub>7</sub> est établie d'après les minimums de la température de liquidus dans les diverses sections réalisées à teneurs en germanium constantes: S<sub>7</sub>, 16,6; S<sub>8</sub>, 13,3; S<sub>9</sub>, 10,0; S<sub>10</sub>, 6,6 en at Ge pour cent. L'emplacement sur cette vallée des invariants a été déterminé pour P<sub>9</sub>, P<sub>10</sub> et E<sub>3</sub> d'après la répartition des températures correspondantes entre les compositions étudiées. Pour les invariants P<sub>7</sub> et P<sub>8</sub>, la localisation n'est pas démontrée, et les vallées eutectiques qui

TABLEAU II  
EQUILIBRES OBSERVÉS DANS LE TRIANGLE As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te-GeTe<sup>a</sup>

Système binaire As <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> -GeTe	Triangle As <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> -Te-GeTe	Système binaire As <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> -Te	Système binaire Te-GeTe
$1 + \beta\text{-GeTe} \xrightleftharpoons[493^\circ\text{C}]{p_1} (4)$	$1 + \text{GeTe} \xrightleftharpoons[375^\circ\text{C}]{p_7} \text{Te} + (4)$		$1 \xrightleftharpoons[380^\circ\text{C}]{e_1} \text{Te} + \text{GeTe}$
	↓		
$1 + (4) \xrightleftharpoons[476^\circ\text{C}]{p_2} (3)$	$1 + (4) \xrightleftharpoons[372^\circ\text{C}]{p_8} \text{Te} + (3)$		
	↓		
$1 + (3) \xrightleftharpoons[449^\circ\text{C}]{p_3} (2)$	$1 + (3) \xrightleftharpoons[368^\circ\text{C}]{p_9} \text{Te} + (2)$		
	↓		
$1 + (2) \xrightleftharpoons[418^\circ\text{C}]{p_4} (1)$	$1 + (2) \xrightleftharpoons[362^\circ\text{C}]{p_{10}} \text{Te} + (1)$		
	↓		
$1 \xrightleftharpoons[370^\circ\text{C}]{e_2} (1) + \text{As}_2\text{Te}_3$	$1 \xrightleftharpoons[350^\circ\text{C}]{E_3} \text{As}_2\text{Te}_3 + \text{Te} + (1)$	$1 \xrightleftharpoons[372^\circ\text{C}]{e_7} \text{As}_2\text{Te}_3 + \text{Te}$	

<sup>a</sup> (1): As<sub>2</sub>GeTe<sub>4</sub>; (2): As<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>; (3): As<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>Te<sub>6</sub>; (4): As<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>.

y convergent sont indiquées en pointillé (fig. 8).

L'ensemble des équilibres observés dans le triangle  $As_2Te_3$ -Te-GeTe est donné, tableau II.

## VI. Conclusion

Le système ternaire As-Ge-Te est dominé par la présence d'une série de phases  $As_2Ge_nTe_{3+n}$ . Celles-ci introduisent quatre lignes péritectiques qui découpent successivement la nappe de liquidus issue de GeTe en pseudo-paliers sensiblement parallèles. La section  $As_2Te_3$ -GeTe qui contient ces phases a un comportement de quasi-binaire, impliquant que  $As_2Te_3$  et GeTe ont des fusions congruentes, ou à la limite de la congruence.

## References

1. G. Z. VINOGRADOVA, S. A. DEMBOVSKII, A. N. KOPEIKINA, ET N. P. LUZHAYA, *Zh. Neorg. Khim.* **20**, 1367 (1975).
2. N. KH. ABRIKOSOV, T. P. KOZHARINA, G. M. ORLOVA, ET V. R. PANUS, *Vestn. Leningr. Univ., Fiz., Khim.* **1**, 146 (1977).
3. HAN WAN SHU, S. JAULMES, A. MAZURIER, ET R. OLLITRAULT-FICHET, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. II* **302**, 557 (1986).
4. B. LEGENDRE ET C. SOULEAU, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C* **284**, 315 (1977).
5. B. LEGENDRE ET C. SOULEAU, *J. Chem. Res. (S)*, 306 (1977).
6. B. LEGENDRE ET C. SOULEAU, *J. Chem. Res. (M)*, 3701 (1977).
7. M. HANSEN AND K. ANDERKO, "Constitution of Binary Alloys," Diagramme de Klemm *et al.* se trouvant à la page 776 du Hansen. McGraw-Hill, New York (1958).
8. S. G. KARBANOV, V. P. ZLOMANOV, ET A. V. NOVOSELOVA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **182**, 832 (1968).
9. S. A. DEMBOVSKII, I. A. KIVILENKO, ET A. S. KHVOROSTENKO, *Russian J. Inorg. Chem.* **13**, 768 (1968).
10. J. CORNET ET D. ROSSIER, *Mater. Res. Bull.* **8**, 9 (1973).
11. J. R. EIFERT ET E. A. PERETTI, *J. Mater. Sci.* **3**, 293 (1968).
12. R. BLACKNIK, A. JAGER, ET G. ENNINGA, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **30**, 3 (1975).
13. J. C. ROULAND, Thèse Doctorat ès Sciences Paris, soutenue le 16 Juillet 1983.
14. H. STÖHR ET W. KLEMM, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **244**, 205 (1940).
15. YA. A. UGAI, L. N. MESHCHANINOVA, E. G. GONCHAROV, V. Z. ANOKHIN, ET V. R. PSHES-TANCHIK, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **11**, 602 (1975).
16. E. G. GONCHAROV, N. F. GLADYSHEV, ET YA. A. UGAI, *Zh. Neorg. Khim.* **22**, 1951 (1977).
17. YA. A. UGAI, A. E. POPOV, E. G. GONCHAROV, ET V. A. PAKHARUKOV, *Zh. Neorg. Khim.* **27**, 1783 (1982).
18. YA. A. UGAI, A. E. POPOV, E. G. GONCHAROV, A. N. LUKIN, ET A. M. SAMOILOV, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **19**, 190 (1983).
19. YA. A. UGAI, S. P. EVSEEVA, A. E. POPOV, E. G. GONCHAROV, ET I. V. VAVRESYUK, *Zh. Neorg. Khim.* **30**, 2084 (1985).
20. R. CÉOLIN, Thèse Doctorat ès Sciences Paris, soutenue le 20 novembre 1974.
21. L. E. SHELIKOVA, N. KH. ABRIKOSOV, ET V. V. ZHDANOVA, *Zh. Neorg. Khim.* **10**(5), 1200 (1965).
22. N. N. KOREN', V. I. LEVCHENKO, V. V. DIKAREVA, ET A. V. KAZUSHCHIK, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **21**, 578 (1985).
23. R. F. BREBRICK, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1495 (1966).
24. HAN WAN SHU, S. JAULMES, R. OLLITRAULT-FICHET, ET J. FLAHAUT, *J. Solid State Chem.* **69**, 48 (1987).