

Limites de stabilité de la phase (Ag, Cu)TlTe dans le système Ag-Cu-Tl-Te

GERARD BRUN, MAHJOUB BOUBALI, R. M. AYRAL, ET
JEAN-CLAUDE TEDENAC

*Laboratoire de Chimie des Matériaux Solides, Université de Montpellier II,
Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34095
Montpellier Cedex 5, France*

Received February 14, 1990

Three isopleth sections, AgTlTe-(CuTlTe), AgTlTe-Cu₂Te, and AgTlTe-Cu₂TlTe₂, of the quaternary system Ag-Cu-Tl-Te were investigated using thermal analysis, differential scanning calorimetry, and X-ray powder diffraction. The AgTlTe-based solid solution (Ag_xCu_yTl_zTe) limits were determined and the composition-structure relations depicted. © 1990 Academic Press, Inc.

Trois sections isoplethes AgTlTe-(CuTlTe), AgTlTe-Cu₂Te et AgTlTe-Cu₂TlTe₂ du système quaternaire Ag-Cu-Tl-Te ont été étudiées par analyse thermique, calorimétrie différentielle à balayage et radiocristallographie. On a déterminé les limites d'existence d'une solution solide Ag_xCu_yTl_zTe à base de AgTlTe et décrit les relations structure-composition de cette phase. © 1990 Academic Press, Inc.

Introduction

Le composé AgTlTe est une phase à fusion congruente (483°C) du système Ag₂Te-Tl₂Te (1, 2). Il cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace *Pnam*, avec quatre motifs par maille (3). La structure est formée d'un arrangement de tétraèdres AgTe₄ (ou TeAg₄). Quatre tétraèdres voisins mettant en commun un sommet, constituent le module de base. Ceux-ci s'enchainent le long de l'axe *c* par la mise en commun d'atomes de tellure. Les chaînes ainsi formées présentent un canal parallèle à la direction [001] à l'intérieur duquel se trouvent les atomes de thallium. Dans une publication récente (4) nous indiquons la présence d'un étroit domaine de solution solide entre AgTlTe et Ag_{0.92}

Tl_{0.98}Te et précisons la structure de la composition limite (Tableau I).

Enfin la recherche de matériaux thermoélectriques à haut facteur de mérite nous amenait à étudier la solution solide Ag_{1-x}Cu_xTlTe (0 < *x* < 0.43) de même structure (5). Les propriétés du matériau obtenu le plus performant (de composition Ag_{0.58}Cu_{0.29}Tl_{0.94}Te) résultent de la présence de plusieurs facteurs favorables: une faible conductivité thermique et des valeurs conjuguées de pouvoir thermoélectrique et conductivité électrique satisfaisantes. Il paraît évident que celles-ci et notamment la conductivité électrique sont étroitement liées à la composition atomique du matériau, c'est-à-dire aux pourcentages respectifs des différents éléments. La mobilité des porteurs étant bonne par ailleurs (liée aux

TABLEAU I
PARAMÈTRES DE MAILLE DES COMPOSITIONS LIMITES
DE LA SOLUTION SOLIDE

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V Å ³
Ag _{1+z} TlTe	8.775(2)	7.763(2)	4.867(1)	331.5(5)
Ag _{0.92} TlTe	8.754(2)	7.750(2)	4.854(1)	329.3(8)

conditions de cristallogénèse), la conductivité électrique est d'autant plus élevée que le rapport $n\text{Cu}/n\text{Ag}$ est élevé et le déficit cationique ($n\text{Cu} + n\text{Ag}$ et $n\text{Tl}$) plus grand. Ces considérations nous ont amené à définir plus précisément le domaine de stabilité de la solution solide $\text{Ag}_x\text{Cu}_y\text{Tl}_z\text{Te}$ dans le système quaternaire Ag-Cu-Tl-Te. Pour ce faire nous avons étudié par analyse thermique différentielle les équilibres de phase entre AgTlTe et (CuTlTe), AgTlTe et Cu_2Te , AgTlTe et Cu_2TlTe_2 . Le premier équilibre délimite la solution solide lorsqu'on substitue des atomes de cuivre aux atomes d'argent dans la structure. Dans le second la même substitution a lieu en même temps que le rapport $n(\text{Ag}, \text{Cu})/n\text{Tl}$ devient supérieur à 1. Le troisième enfin voit diminuer le rapport global cation-anion, le composé Cu_2TlTe_2 ayant ceci de particulier que le thallium y est formellement chargé I et III. (On peut dire aussi que les trous sont plus nombreux dans la bande de valence formée par les orbitales p du tellure).

Techniques expérimentales

Les mélanges sont préparés par fusion des éléments (Ag, Cu, Te de pureté 4 N, Tl 3 N fondu sous vide et nettoyé par une solution acide) en tubes de silice scellés sous un vide de 10^{-5} Torr. Ils sont fondus, trempés à la température ambiante et maintenus en recuit à une température légèrement inférieure à celle du premier invariant thermique, pendant trois semaines à un mois.

L'analyse est faite au réchauffement sur un appareillage DSC Setaram avec une vitesse de chauffe de 2°/min. Les échantillons à l'équilibre sont étudiés, en outre, par diffraction des rayons X sur poudre, les calculs de paramètre effectués et affinés au moyen d'un programme classique utilisant la méthode des moindres carrés.

Diagramme d'équilibre AgTlTe-(CuTlTe)

Treize échantillons $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{TlTe}$, x variant de 0.1 à 0.7 ont été préparés et étudiés. La composition (CuTlTe) n'est pas une phase définie du ternaire Cu-Tl-Te; la coupe n'est pas quasi-binaire mais une simple section isoplethe du système. Son interprétation (fig. 1) pour toute la partie voisine de la composition AgTlTe dépend de l'existence d'une transformation allotropique $\alpha \rightleftharpoons \beta$, et est très liée à un ensemble d'équilibres parfaitement décrits dans le binaire $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Tl}_2\text{Te}$ (2).

Dans celui-ci on voit comment intervient une zone biphasée (α et β) entre 400 et 447°C, et par quelle réaction peritectoïde elle se transforme en un mélange ($L + \beta$). Ceci explique la présence d'un domaine triphasé ($\alpha + \beta + L$) que nous observons d'ailleurs plus ou moins important sur les deux autres sections étudiées. On voit que la solution solide de structure α étend son domaine jusqu'à $x = 0.45$ à la température ambiante; ce qui est confirmé par diffraction des rayons X. L'évolution des paramètres de maille en fonction de la composition est visible sur le Tableau II.

La substitution des atomes d'argent dans la maille par des atomes de cuivre entraîne une diminution régulière du volume. L'évolution des paramètres suit la loi de Vegard dans le domaine de composition $0 < x < 0.45$. Au delà de la composition $x = 0.45$ apparaît un domaine solide biphasé formé de la phase α et du composé Cu_2TlTe_2 . Celui-ci est limité par une réaction eutectoïde à 384°C.

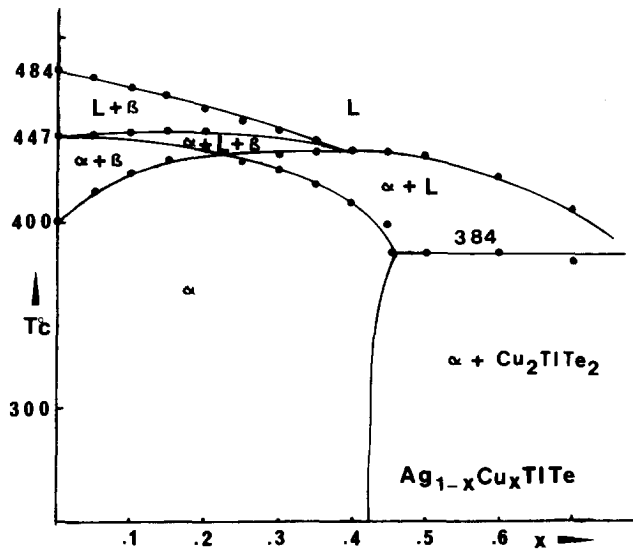


FIG. 1. Diagramme d'équilibre du système "AgTlTe(CuTlTe)."

Diagramme d'équilibre AgTlTe-Cu₂TlTe₂

Cu₂TlTe₂ est un composé à fusion congruente (402°C) de la coupe Cu₂Te-TlTe (6). Le diagramme obtenu (fig. 2) peut être assimilé à celui d'un système pseudo-binaire, il comporte, outre l'ensemble d'équilibres décrits précédemment dans la zone proche de AgTlTe, deux solutions solides terminales et un invariant eutectique (314°C). La solution solide α à base de AgTlTe est limitée à la composition $x = 0.24$ ((AgTlTe)_{0.76}(Cu₂TlTe₂)_{0.24}) ou (Ag_{0.61}Cu_{0.39}Tl_{0.8}Te) à la température de l'invariant (314°C).

L'étude en diffraction de rayons X permet de délimiter à la température ambiante un domaine de solution solide s'étendant jusqu'à 3% molaire de Cu₂TlTe₂ (Ag_{0.94}Cu_{0.06}Tl_{0.97}Te). Les paramètres de cette composition sont:

$$a = 8.781(4) \text{ \AA}$$

$$b = 7.702(3) \text{ \AA}$$

$$c = 4.846(9) \text{ \AA}$$

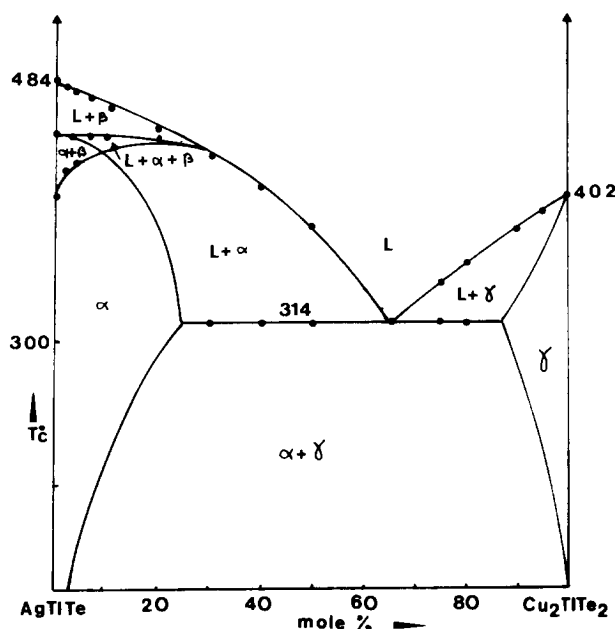
$$V = 327.8(3) \text{ \AA}^3.$$

On voit que le fait de diminuer le pourcentage en atomes de thallium (ici 97%)

TABLEAU II

PARAMÈTRES ET VOLUMES DE MAILLE DE LA PHASE α EN FONCTION DE x DANS Ag_{1-x}Cu_xTlTe

Composition en atomes de cuivre	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60
Paramètre a (Å)	8.793(7)	8.829(5)	8.840(7)	8.870(1)	8.872(2)	8.875(8)
Paramètre b (Å)	7.661(9)	7.598(0)	7.532(0)	7.471(4)	7.440(5)	7.441(6)
Paramètre c (Å)	4.840(9)	4.820(4)	4.800(2)	4.775(4)	4.763(0)	4.758(9)
Volume V (Å ³)	326.1(6)	323.3(9)	319.6(4)	316.4(7)	314.4(3)	314.3(2)

FIG. 2. Diagramme d'équilibre du système "AgTlTe-Cu₂TlTe₂."

limite la possibilité de substitution argent-cuivre à 6%.

Diagramme d'équilibre AgTlTe-Cu₂Te

Cu₂Te est un composé défini du diagramme d'équilibre Cu-Te dont la fusion est congruente à la température de 1110°C (7). Par augmentation de température il présente une série de transformations de phase (à 190; 305; 358 et 555°C) et sa structure est successivement orthorhombique, hexagonale et cubique face centrée (8). La figure 3 représente le diagramme tel que les enregistrements d'analyse thermique différentielle et les résultats de diffraction X nous ont permis de le tracer. Au voisinage de la composition AgTlTe on observe la même solution solide α et l'ensemble des domaines bi- et tri-phasés déjà décrits. On notera comme purement fortuit le fait que la ligne d'invariant eutectique à 438°C rejoint les lignes qui délimitent le domaine

triphase à leur point de concours. Outre ces remarques qui concernent précisément l'objet de cette étude on doit parler du domaine de solution solide X; les limites de celui-ci vont de 50% Cu₂Te (AgCu₂TlTe₂) à 66,6% Cu₂Te (AgCu₄TlTe₃); la structure est monoclinique et les paramètres évoluent comme dans le Tableau III.

L'invariant péritectique qui lui correspond (à 552°C) ne peut être poursuivi au delà de la composition 70% Cu₂Te, de même qu'il est difficile de décrire l'ensemble des réactions correspondant aux points haute température de la zone 70-100% molaire Cu₂Te. Par similitude avec ce qui ex-

TABLEAU III
PARAMÈTRES DE MAILLE DE LA SOLUTION SOLIDE X
DANS AgTlTe-Cu₂Te

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	V (Å ³)
AgCu ₂ TlTe ₂	7.03(2)	12.26(2)	21.69(8)	114.0(3)	1709
AgCu ₄ TlTe ₃	6.84(2)	12.00(2)	21.14(6)	113.5(3)	1590

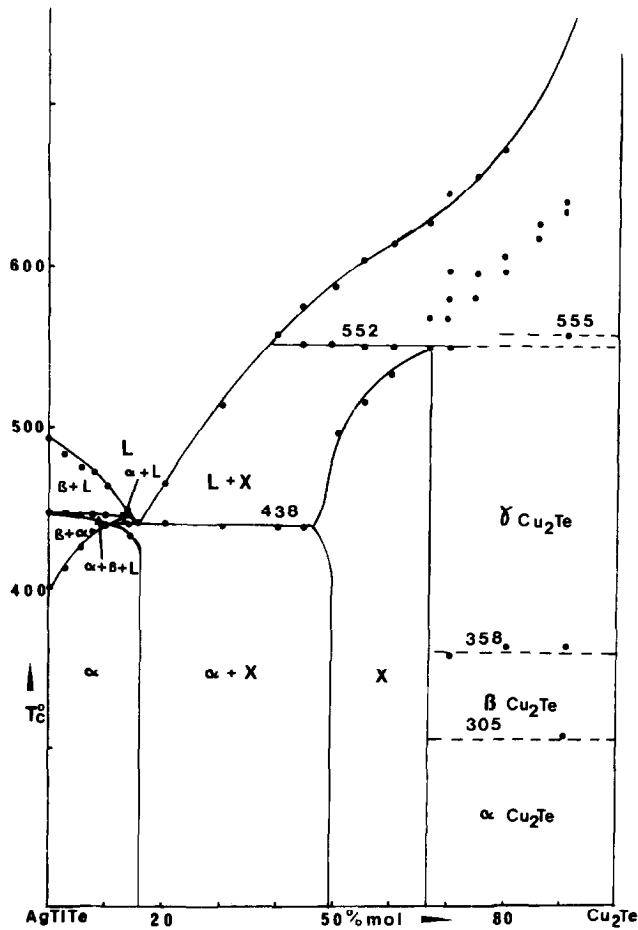


FIG. 3. Diagramme d'équilibre du système "AgTlTe-Cu₂Te."

iste dans le binaire Ag₂Te-AgTlTe (2) (présence des composés définis Ag₅TlTe₃, Ag₈Tl₂Te₅, Ag₉TlTe₅) on peut supposer que de tels arrangements se forment aux moins de façon transitoire. Cependant les diagrammes de diffraction X des mélanges de cette zone à basse température ne présentent que les raies correspondant aux phases X et Cu₂Te. La solution solide α est limitée à 16% molaire Cu₂Te, soit pour la composition Ag_{0.84}Cu_{0.32}Tl_{0.84}Te, à partir de laquelle apparaissent les raies de diffraction de la phase X. Les paramètres de maille affinés correspondants sont:

$$a = 8.823(3) \text{ \AA}$$

$$b = 7.632(3) \text{ \AA}$$

$$c = 4.839(2) \text{ \AA}$$

$$V = 325.9(7) \text{ \AA}^3.$$

On observe ici qu'un défaut en atomes de thallium dans la phase α , peut être compensé dans une certaine mesure par un excès d'atomes (Ag + Cu). Ceci permet de supposer que les lacunes de thallium sont alors occupées soit par des atomes d'argent, soit par des atomes de cuivre ou par les deux indifféremment.

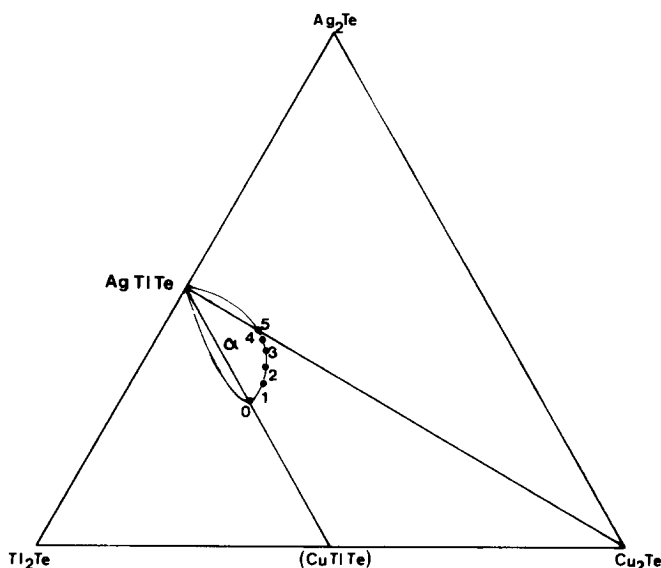


FIG. 4. Représentation partielle de la section $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Cu}_2\text{Te}-\text{Tl}_2\text{Te}$ du système quaternaire Ag-Cu-Tl-Te à la température ambiante.

Conclusion

La figure 4 représente le mélange ternaire additif $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Cu}_2\text{Te}$ du système quaternaire Ag-Cu-Tl-Te. On a tracé approximativement les limites de ce qui pourrait être le domaine d'existence de la solution solide α à la température ambiante: les compositions 0 et 5 sont déduites des résultats expérimentaux (A.T.D. et radiocristallographie); les compositions intermédiaires 1, 2, 3 et 4 sont extrapolées à partir des deux premières et on vérifie que les diffractogrammes leur correspondant ne contiennent pas des raies supplémentaires pouvant appartenir à des compositions voisines. Considérant ces compositions, on peut tracer (fig. 5) l'évolution parallèle des deux rapports (nombre d'atomes de cuivre/nombre d'atomes d'argent; nombre d'atomes de cuivre + argent/nombre d'atomes de thallium) qui permettent de voir comment évolue l'occupation des sites dans la maille. Il y a une limite à la substitution sur les sites du thallium (16%); la substitution par les ato-

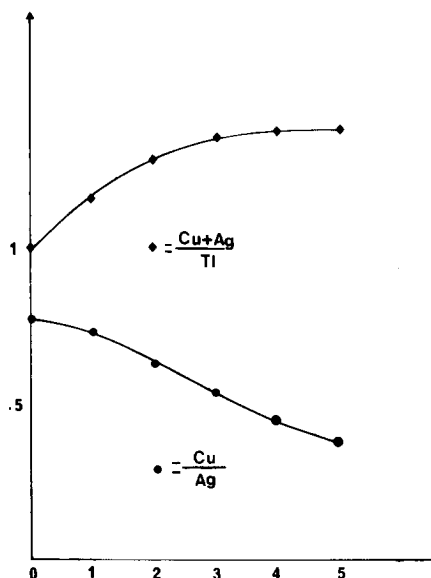


FIG. 5. Evolution des rapports de composition $n\text{Cu} + n\text{Ag}/n\text{Tl}$ et $n\text{Cu}/n\text{Ag}$ aux limites de la zone de solution solide (température ambiante).

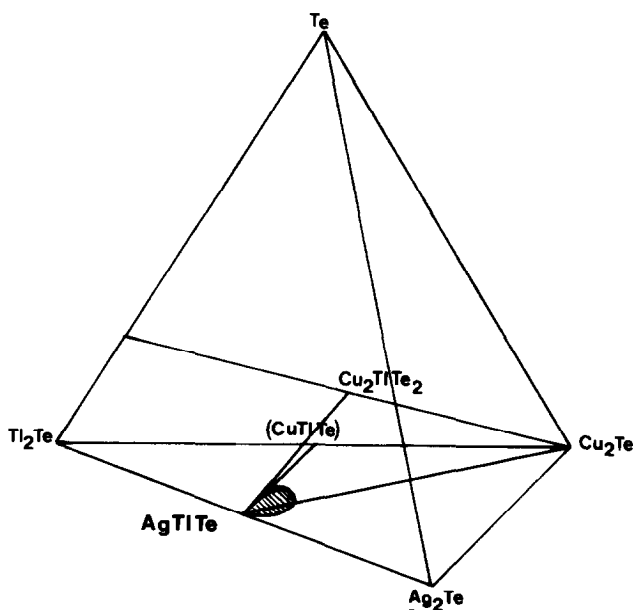


FIG. 6. Représentation en volume de la zone, dans l'espace quaternaire.

mes d'argent est plus favorable. La figure 6 donne une représentation en trois dimensions des trois équilibres étudiés; elle permet de visualiser le volume occupé par la phase α à la température ambiante dans le système quaternaire.

Remerciements

Les diffractogrammes de rayons X ont été effectués au laboratoire du Professeur G. Mascherpa et nous tenons à remercier pour son aide Mr. R. Fourcade.

Bibliographie

1. V. T. ABISHOV, M. B. BABANLY, ET A. A. KULIEV, *Zhur. Neorg. Khimii* **23**, 1982 (1978).
2. G. BRUN, M. BOUBALI, J. C. TEDENAC, ET R. M. AYRAL, B. LEGENDRE, *Thermochemica Acta* à paraître.
3. J. C. TEDENAC, B. GARDES, G. BRUN, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *J. Sol. Chem.* **33**, 429 (1980).
4. R. M. AYRAL, B. LIAUTARD, M. MAURIN, J. C. TEDENAC, ET G. BRUN, *J. Phys. Chem. Solids*, **49**(8), 939 (1988).
5. R. M. AYRAL, G. BRUN, B. LIAUTARD, ET J. C. TEDENAC, "First European Conference on Thermoemectrics (O. M. Rowe, Ed.), p. 24, P. Peregrinus Ltd. (1988).
6. B. GARDES, Thèse (juin 1988), USTL, Montpellier.
7. K. ANDERKO ET K. SCHUBERT, *Z. Metallkunde* **45**, 371 (1954).
8. A. L. N. STEVELS, "Phase Transitions in Nickel and Copper Selenides and Tellurides," thèse, Groningen (octobre 1969).