

ETUDE DU SYSTEME BINAIRE SELENIUM-TELLURE

G. Morgant et B. Legendre

LABORATOIRE DE CHIMIE MINÉRALE II, FACULTÉ DE PHARMACIE
RUE J. B. CLÉMENT, 92290 CHATENAY-MALABRY, FRANCE

(Reçu le 25 avril 1985)

Integral heats of mixing have been measured at 738 K by drop calorimetry. Liquidus and solidus temperatures T_g and recrystallisation temperatures have been measured by thermal analysis.

Introduction

Le système selenium tellure présente un grand intérêt compte tenu de la récente exploitation des propriétés physiques de ces alliages particulièrement dans le domaine des matériaux pour les mémoires optiques.

Ces alliages permettent [1]

— d'une part une grande capacité de stockage et un accès très rapide à l'information,

— d'autre part la possibilité d'effacement et d'introduction de nouvelles informations.

L'étude de la « durée de vie » de l'information dépend de la stabilité du matériau, aussi une étude fine du diagramme d'équilibre entre les phases ainsi que des propriétés thermodynamiques du système sont indispensables.

Le présent mémoire se replace dans le cadre général de l'étude des systèmes à base de chalcogénures Ge—Sb—Te [2], Ge—Sb—Se [3] et Se—Te—Tl (travail en cours).

Une telle étude nécessite la détermination préalable des grandeurs thermodynamiques des binaires constitutifs de ce système ternaire.

Te—Tl étudié par Castenet et coll. [4]

Se—Tl étudié par Morgant et coll. [5]

Se—Te étudié par différents auteurs [6, 7, 8, 9]

Nous avons repris ce dernier, puisque nous y avons constaté quelques différences par rapport à celui présenté par ces auteurs, et nous avons complété l'étude par la

détermination des enthalpies molaires intégrales de formation à 738 K, qui nous seront nécessaires pour la détermination des grandeurs thermodynamiques dans le système Se—Te—Tl.

Méthodes expérimentales

Préparation et traitement thermique des alliages

Les matières premières ont les degrés de pureté suivants : Se = 99,999% ; Te = 99,999%. Les éléments métalliques sont pesés au dixième de milligramme, puis introduits dans des ampoules de silice de diamètre intérieur de 5 mm, 0,5 mm d'épaisseur et de 25 à 30 mm de longueur, que l'on scelle sous vide (10^{-3} Torr). La masse de chaque mélange est d'environ 300 mg. Les ampoules ainsi préparées sont chauffées verticalement dans un four à moufle régulé à ± 5 degré C, pouvant atteindre $1\ 100^\circ$, par séries de dix à quinze ampoules qui subissent ainsi le même traitement thermique (24 heures à 300° , huit jours à 500° et ensuite refroidissement à 5° minute).

Certains alliages ont été chauffés dans un four permettant des trempes rapides tout en maintenant l'ampoule contenant l'alliage en position verticale [10].

Analyse thermique différentielle

L'appareillage utilisé est composé d'un four et d'un programmeur Netzsch. Les thermocouples utilisés sont en platine-platine rodé à 10%. Après leur élaboration, les alliages sont directement étudiés par analyse thermique différentielle sans que l'on ne les change d'ampoule. Une ampoule de silice contenant de l'alumine déshydratée est utilisée comme témoin. Ces ampoules sont directement mises au contact des soudures des thermocouples.

Nous avons choisi comme température de référence les points de fusion de l'Antimoine ($630, 7_3^\circ$), du Cadmium ($321, 1^\circ$), de l'Étain ($213,97^\circ$) et de l'Indium ($156, 6_3^\circ$). La vitesse de la montée en température est de $5^\circ\text{C}\ \text{mn}^{-1}$.

Analyse enthalpique différentielle

Nous disposons d'un ensemble DuPont de Nemours 990. Les échantillons d'environ 10 mg sont testés dans des capsules d'aluminium serties, les mesures sont effectuées sous atmosphère d'azote (le débit d'azote est de $50\ \text{cm}^3\ \text{mn}^{-1}$).

Mesures calorimétriques

Nous avons utilisé l'appareillage Tian—Calvet (Setaram), en enthalpimétrie de chute selon la technique décrite par Laffitte et coll. [11].

Les mesures enthalpiques sont effectuées par chutes successives de sélénium dans du tellure.

L'étude de l'isotherme à 738 K a été conduite à partir de trois séries de manipulations:

séries de 13, 18 et 11 chutes de sélénium dans le tellure.

L'inverse n'ayant pas été possible du fait de la tension de vapeur élevée du sélénium à 738 K.

Le calorimètre est calibré avant chaque série de mesures par chute de tellure porté à la température de l'introducteur (298 K environ) dans le tellure fondu à T/K . L'étalonnage du montage calorimétrique est contrôlé après chaque série de manipulations par plusieurs chutes d'alumine pesée à 1/100 de mg dont l'enthalpie de référence est donnée par le U. S. N. B. S. [12].

Le système de prise de données et d'exploitation statistique automatique des résultats expérimentaux bruts est décrit dans une communication d'ordre purement méthodologique où nous montrons que l'incertitude relative atteinte sur les mesures d'enthalpie avec notre appareillage est inférieure à un pour cent [13].

Les enthalpies entre 298 K et 738 K pour le sélénium et le tellure ont été prises dans les tables données par [14].

Résultats

Diagramme d'équilibre entre phases du binaire sélénium-tellure

Le diagramme proposé résulte de l'examen systématique de seize échantillons. Nous avons rassemblé dans le Tableau 1 les valeurs des températures des accidents thermiques enregistrées sur les courbes d'ATD pour chaque composition du binaire Se—Te préparé. Nous n'avons retenu que les températures enregistrées à l'équilibre, pendant la phase de chauffage (conditions plus proches de l'équilibre thermodynamique que pendant la phase de refroidissement). Nous pouvons ainsi construire le diagramme donné par la Figure 1.

Zone vitreuse dans le diagramme Se—Te

Par trempe, à partir de l'état liquide, nous avons obtenu sur le binaire Se—Te une zone de formation de verres. Nous avons rassemblé dans le Tableau 2, les valeurs des compositions des différents mélanges où se passe ce phénomène, ainsi que les températures

- des transitions vitreuses T_g
- de début de recristallisation T_{di}
- de fin de recristallisation T_{fr}

(valeurs obtenues pour une vitesse d'échauffement de 5° mn^{-1}).

Tableau 1 Températures des liquidus et des solidus observés sur les courbes d'ATD pendant la phase de chauffage des échantillons

Se, Mole %	Te, Mole %	Solidus, °C	Liquidus, °C
100	0		223
95	5	227	237
90	10	229	255
85	15	238	267
80	20	243	280
75	25	254	295
70	30	258	310
65	35	271	324
60	40	282	332
55	45	295	345
50	50	309	358
40	60	332	378
30	70	354	405
20	80	385	424
10	90	413	444
0	100		450

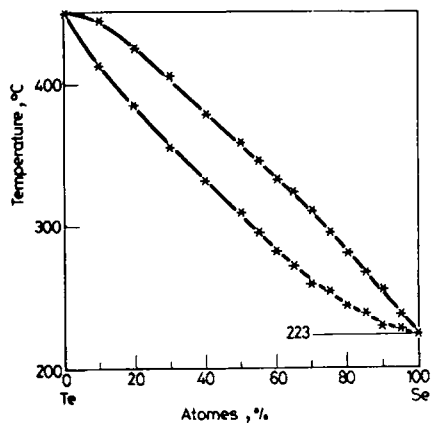


Fig. 1 Diagramme d'équilibre Te—Se

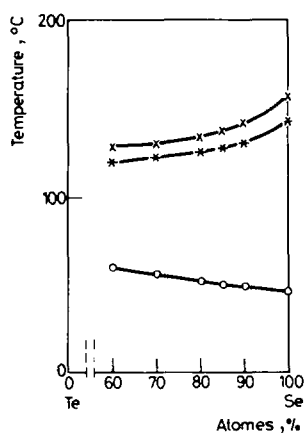
Nous donnons dans la Fig. 2 la représentation de nos résultats.

Il est à noter que la courbe représentative des températures de cristallisation présente une concavité inverse de celle proposée par Lanyon [16].

Par contre, nous sommes en accord avec Kotkata et coll. [18].

Tableau 2 Température des « accidents » exothermiques au cours de l'échauffement des échantillons

Se, Mole %	Te, Mole %	T_g , °C	T_d , °C	T_{fr} , °C
100	0	46	142	156
90	10	49	130	141
85	15	50	127	137
80	20	52	125	133
70	30	56	122	130
60	40	60	119	128

**Fig. 2** Diagramme de cristallisation dans le système Te-Se. $\times T_{fr}$, $* T_{di}$, $\circ T_g$

Mesures d'enthalpies

Les valeurs expérimentales lissées des enthalpies de formation des alliages du système Se—Te à 873 K, par référence aux constituants purs liquides sont regroupées sur la Fig. 3.

Des résultats expérimentaux, nous avons déduit l'expression polynomiale représentant les enthalpies molaires intégrales des alliages Se—Te à 873 K.

Le Tableau 3 rassemble les éléments du calcul statistique conduisant à des polynômes de forme générale.

$$h^F / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = X_{\text{Se}}(1 - X_{\text{Se}}) \sum_{i=0}^{i=n} a_i X_{\text{Se}}^i$$

et des coefficients a_0 et a_n des polynômes de degré n représentant l'enthalpie molaire intégrale.

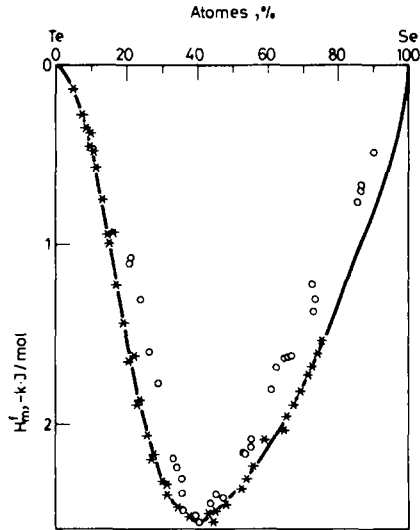


Fig. 3 Valeurs expérimentales et lissées des enthalpies molaires intégrales de formation des alliages du système Te-Se à 738 K par référence aux constituants purs liquides (○ Mackawa ; × nos valeurs)

$$\text{l'écart-type est donné par } \sigma^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(h^f(\text{mesure}) - h^f(\text{lissé}))^2}{(N-n)}$$

N étant le nombre de mesures effectuées ; n = degré du polynôme. ($N-n$) étant le nombre de degré de liberté. Nous donnons pour les différents degrés du polynôme $P(x)$ la précision (σ) sur le lissage des points expérimentaux.

Degré du polynôme

$$P(x) = \sum_{i=0}^{i=n} a_i x_{\text{Se}}^i$$

2

3

4

5

6

7

Ecart-type de la

détermination polynômiale

154,174

50,695

45,331

39,381

38,964

39,063

La meilleure représentation est donc donnée pour un polynôme de degré total égal à 8 (degré important, mais qui représente au mieux le phénomène chimique observé).

Nous donnons la liste des coefficients de $Y = X(1-X)(A_0 + A_1 \cdot X + A_2 \cdot X^2 +$

Tableau 3 Valeurs expérimentales et lisses des enthalpies molaires intégrales de formation des alliages Te—Se par référence aux constituants liquides purs à 738 K

X (Te)	X (Se)	H (Obs.), J/Mol	H (Calc.), J/Mol	Q (Calc.), $H/X(1-X)$
1,00	0	0,00	0	0
,983	,017	-25,50	-26	-1536
,953	,047	-140,50	-120	-2676
,926	,074	-282,20	-270	-3941
,914	,086	-359,50	-356	-4533
,906	,094	-382,70	-420	-4930
,904	,096	-454,90	-437	-5030
,898	,102	-479,90	-488	-5327
,889	,111	-570,80	-569	-5768
,87	,13	-755,20	-754	-6669
,854	,146	-942,40	-921	-7383
,849	,151	-992,20	-974	-7596
,84	,16	-935,70	-1070	-7965
,828	,172	-1226,00	-1200	-8426
,809	,191	-1439,00	-1403	-9081
,79	,21	-1654,00	-1599	-9638
,778	,222	-1625,00	-1716	-9938
,766	,234	-1887,00	-1828	-10198
,765	,235	-1878,00	-1837	-10218
,741	,259	-2064,00	-2037	-10614
,722	,278	-2183,00	-2173	-10824
,717	,283	-2163,00	-2205	-10865
,694	,306	-2319,00	-2332	-10981
,688	,312	-2331,00	-2360	-10994
,685	,315	-2396,00	-2373	-10998
,649	,351	-2462,00	-2489	-10925
,62	,38	-2515,00	-2531	-10743
,567	,433	-2494,00	-2516	-10249
,552	,448	-2543,00	-2496	-10094
,548	,452	-2489,00	-2490	-10053
,515	,485	-2447,00	-2428	-9719
,478	,522	-2363,00	-2342	-9385
,459	,541	-2306,00	-2294	-9238
,44	,56	-2235,00	-2244	-9108
,408	,592	-2087,00	-2157	-8929
,354	,646	-2033,00	-1993	-8715
,347	,653	-1958,00	-1969	-8692
,327	,673	-1897,00	-1899	-8629
,306	,694	-1826,00	-1819	-8564
,284	,716	-1727,00	-1727	-8491
,273	,727	-1684,00	-1678	-8452
,257	,743	-1612,00	-1602	-8392
,247	,753	-1536,00	-1553	-8352
0	1	0,00	0	0

$$A_0 = +1,15006 \cdot 10^3$$

$$A_1 = +1,85342 \cdot 10^4$$

$$A_2 = +3,98018 \cdot 10^5$$

$$A_3 = +2,12876 \cdot 10^6$$

$$A_4 = +4,20728 \cdot 10^6$$

$$A_5 = +3,73751 \cdot 10^6$$

$$A_6 = +1,25423 \cdot 10^6$$

X = fraction molaire du sélénium

Coefficients valables dans la zone des concentrations étudiées : de 0 à 75,3 atomes % de sélénium.

Dans le binaire Se—Te, les enthalpies molaires intégrales de formation sont négatives quelque soit la composition du mélange, le minimum est obtenu pour une fraction molaire de 0,40 en sélénium : en effet, la fonction $D(X) = (H(X) - H(X - 0,005))$, où X = fraction molaire en sélénium dans des intervalles de composition de 0,005 en sélénium s'annule en changeant de signe pour une fraction molaire de 0,40 en sélénium, ce qui indique que la fonction enthalpie a un extremum (minimum) pour cette composition. $D(X)$ est la fonction dérivée, calculée pour un accroissement infiniment petit en fraction molaire de sélénium. Elle nous donne donc avec précision le minimum de la fonction enthalpie.

Nous donnons dans le Tableau 4 les valeurs $D(X) = f$ (fraction molaire en Se). Tous nos résultats sont proches de ceux proposés par Maekawa [17], il est cependant à remarquer que la trop grande dispersion des résultats de cet auteur, nous a interdit une approche polynômiale de ceux-ci. Nos résultats doivent nous permettre d'une part de calculer à 738 K une représentation mathématique des enthalpies de formation des alliages dans le système Se—Te—Tl et d'autre part de les comparer à celles obtenues expérimentalement (ce qui fera l'objet d'une prochaine communication).

Tableau 4 Valeurs des différences d'enthalpies en fonction des fractions molaires en sélénium

X (Se)	D (X)	X (Se)	D (X)
,35	35	,4	0
,355	32	,405	-2
,36	28	,41	-6
,365	24	,415	-7
,37	20	,42	-11
,375	17	,425	-12
,38	13	,43	-15
,385	9	,435	-17
,39	7	,44	-19
,395	3	,445	-21

Bibliographie

1. N. Wiedenhorf et J. M. Waalwijk, *L'actualité Chimique* (1985) 51.
2. S. Bordas, M. T. Clavaguera-Mora et B. Legendre, *Thermochim. Acta*, 56 (1982) 161.
3. B. Legendre, Chhay, Hangheng, S. Bordas et M. T. Clavaguera-Mora, *Thermochim. Acta*, 18 (1984) 141.
4. R. Castanet, C. Bergman, M. L. Michel et H. V. Kehiaian, *Z. Metallkde.*, 68 (1977) 342.
5. G. Morgant, B. Legendre, S. Maneglier-Lacordaire et C. Souleau, *Ann. Chim. Fr.*, 6 (1981) 315.
6. H. P. D. Lanyon et E. F. Hochings, *Phys. Status Solidi*, 17 (1966) 185.
7. G. Pellini et G. Vio, *Atta Reale Accad. Lincei. Rend.*, 46 (1906) 46.
8. Y. Kimata, *Mem. Coll. Sci., Kyoto Univ.*, 1 (1915) 119.
9. E. Grison, *J. Chem. Phys.*, 19 (1951) 1109.
10. G. Morgant, B. Legendre, et C. Souleau, *Bull. Soc. Chim.*, 1 (1976) 133.
11. M. Laffitte, R. Castanet et Y. Claire, *High Temperature*, 2 (1970) 317.
12. U. S. Department of Commerce, *Nat. Bur. Stand., Certifi. Stand. Ref. Mater. Synthetic Sapphire (Al₂O₃)*, Washington, D. C., 1970.
13. G. Morgant, J. R. Didry, B. Legendre et C. Souleau, *J. Thermal Anal.*, 22 (1981) 119.
14. R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, K. K. Kelley et D. D. Wagman, *Selected values of the thermodynamic properties of the elements*. Amer. Soc. Met. Metals Park., Ohio, 1973.
15. M. Hansen, *constitution of binary alloys*, McGraw-Hill, N. Y., 1958, p. 1109.
16. *The physics of selenium and tellurium*. Edited by W. Charley Cooper, Pergamon Press, Toronto, 1969, p. 206–207.
17. T. Maekawa, T. Yokokawa et K. Niwa, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 46 (1973) 761.
18. M. F. Kotkata, E. A. Mahhoud et M. K. El Mously, *Acta Phys. Hung.*, 50 (1981) 61.

Zusammenfassung — Integrale Mischungswärmen wurden bei 738 K kalorimetrisch gemessen. Liquidus-, Solidus- and Rekrystallisationstemperaturen sowie T_g wurden thermoanalytisch bestimmt.

Резюме — С помощью микрокалориметра Калвет измерены интегральные теплоты смешения при температуре 738 К. Методом ТА измерены температуры ликвидуса и солидуса, T_g и температуре рекристаллизации.