

## ENTHALPIES DE MELANGE DU SYSTEME TERNAIRE BISMUTH–ANTIMOINE–TELLURE A 911 K

Y. FEUTELAIS, G. MORGANT et B. LEGENDRE

*Laboratoire de Chimie Minérale II, Faculté de Pharmacie, 5 rue J.B. Clément,  
92296 Châtenay-Malabry (France)*

(Reçu le 29 septembre 1988)

### ABSTRACT

The enthalpies of mixing of the ternary system Bi–Sb–Te were calculated from the results of the experimental “drop calorimetric” method. The experimental data are presented in a graph of isoenthalpic lines and are compared with calculated ternary enthalpies of mixing.

### RESUME

Les enthalpies de mélange du système Bi–Sb–Te ont été déterminées à partir de mesures de calorimétrie de chute effectuées à 911 K. Les résultats, présentés sous forme de diagramme isoenthalpique, sont comparés avec ceux déduits des modèles thermodynamiques symétriques.

### INTRODUCTION

Les alliages à base de tellure et des éléments de la colonne VB (As, Sb, Bi) présentent un intérêt particulier dans la technologie des semiconducteurs; de ce fait, une étude approfondie des caractéristiques thermodynamiques est indispensable pour mettre en évidence la présence éventuelle d’associations ternaires au sein du mélange liquide.

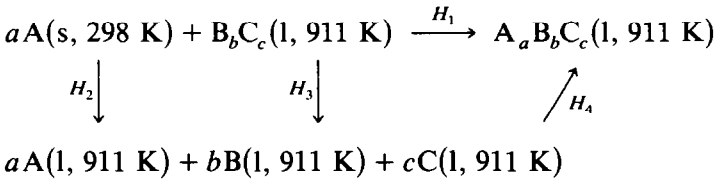
Le présent mémoire a pour objet de préciser le degré d’importance de ces associations par comparaison entre les chaleurs de mélange ternaire mesurées et celles calculées à partir des modèles thermodynamiques géométriques théoriques.

### METHODES EXPERIMENTALES

La méthode de calorimétrie de chute a été réalisée à l’aide d’un micro-calorimètre Calvet (Setaram, modèle de haute température) muni d’un dispositif thermostaté d’introduction d’échantillon; un système de prise de données et d’exploitation des résultats expérimentaux est décrit dans une publication d’ordre méthodologique [1].

L'enthalpie de formation des alliages ternaires est atteinte à partir des cycles thermodynamiques suivants.

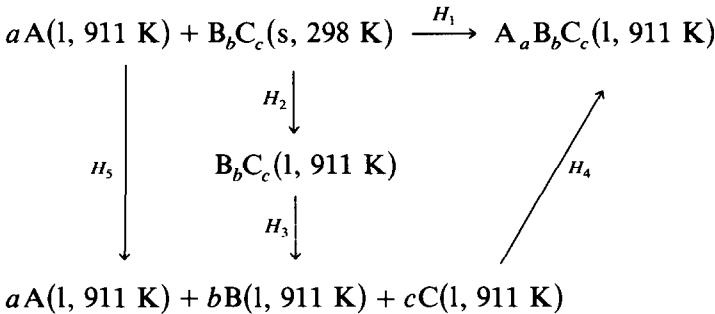
(i) cas de la chute d'un métal dans un alliage



Avec les états de référence choisis, l'enthalpie molaire intégrale de formation de l'alliage  $A_aB_bC_c$  s'écrit

$$h^{\text{form}} = \frac{H_1 - H_3 - aH_2}{a + b + c}$$

(ii) cas de la chute d'un alliage dans un métal



et, compte tenu du fait que  $H_5 = 0$ ,

$$h^{\text{form}} = \frac{H_1 - H_3 - (b + c)H_2}{a + b + c}$$

Les enthalpies de chute des métaux purs et des alliages binaires ont été mesurées lors de l'étude de chacune des coupes ternaires étudiées. Par addition successive de métal pur dans l'alliage binaire, puis de l'alliage binaire dans le métal pur, nous pouvons déterminer l'enthalpie de formation du mélange ternaire dans toute la zone de concentration existant sur la coupe étudiée. Les métaux utilisés sont des produits Koch-Light de pureté 5 N; l'antimoine et le tellure ont été débarrassés des impuretés non solubles par filtration sur laine de silice, sous atmosphère d'argon.

## RESULTATS

### *Systèmes binaires*

#### *Système binaire bismuth-tellure*

Ce système a été étudié par Maekawa et al. [2] à 877 K et par Laffitte et al. [3] à 737 K. Dans une étude récente [4], nous donnons les valeurs des enthalpies molaires intégrales de mélange à 911 K, 892 K, 871 K, 863 K, 853

TABLEAU 1

Liste des coefficients de la fonction  $\alpha$ , à 911 K, pour les systèmes binaires bismuth–antimoine, bismuth–tellure et antimoine–tellure. Coefficients de la fonction  $\alpha = A0 + (A1 \times X) + (A2 \times X^2) + \dots$

Coefficient	Système		
	Bi–Sb <sup>a</sup>	Bi–Te	Sb–Te
$X$	$X_{\text{Bi}}$	$X_{\text{Te}}$	$X_{\text{Te}}$
$A0$	2204.11	-22722.04	-20292.26
$A1$	51.045	-7271.453	-50951.6
$A2$		-77147.94	292815
$A3$		75887.07	-1280004
$A4$			1933006
$A5$			-919864.1
$\sigma$		95.45	76.09

<sup>a</sup> Coefficients donnés par Wittig [7].

K, 821 K et 775 K; les coefficients de la fonction  $\alpha$  à 911 K ( $\alpha = h_m/x(1-x)$ ) sont donnés dans le Tableau 1. La courbe d'enthalpies molaires intégrales de mélange est présentée sur la Fig. 1.

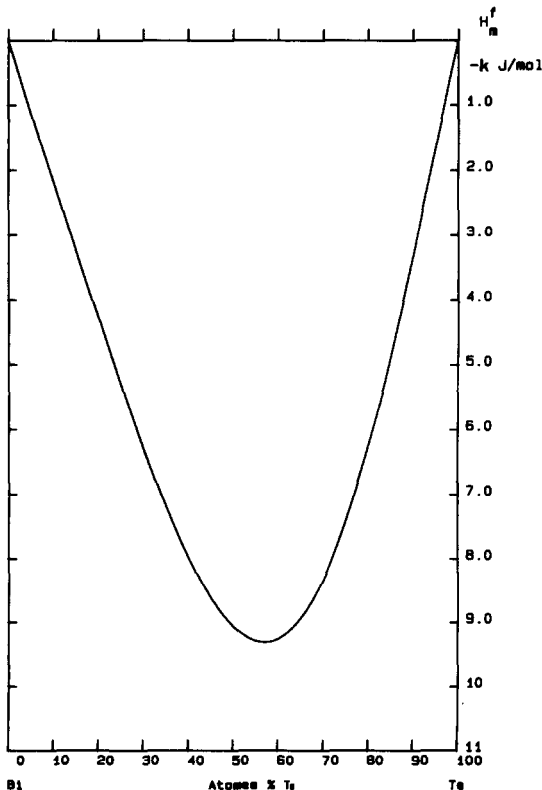


Fig. 1. Courbe représentative de la fonction  $h_m = f(X_{\text{Te}})$  pour le système bismuth–tellure à 911 K.

### Système binaire bismuth–antimoine

Les enthalpies de mélange ont été étudiées à 473 K [5], 945 K [6], 973 K [7] et 1073 K [8]. Nous avons utilisé, pour notre travail, les valeurs données par Wittig et Gehring à 973 K [7], celles-ci étant unanimement admises. La courbe représentative des chaleurs de mélange en fonction de la fraction molaire en antimoine est donnée sur la Fig. 2.

Le Tableau 1 présente les coefficients de la fonction  $\alpha$ . La valeur du maximum de la courbe étant de l'ordre de  $500 \text{ J mol}^{-1}$ , l'erreur commise due à l'écart entre la température à laquelle ces valeurs ont été obtenues et la température à laquelle est effectué ce travail, reste faible et vraisemblablement inférieure à l'erreur instrumentale (1%).

### Système binaire antimoine–tellure

Ce système a été étudié par Maekawa et al. [9] à 935 K. Nous donnons, dans une publication précédente [10], les valeurs des enthalpies molaires intégrales de mélange obtenues à 909 K, 911 K et 918 K ainsi que les coefficients de la fonction  $\alpha$ ; le Tableau 1 donne la liste de ces coefficients

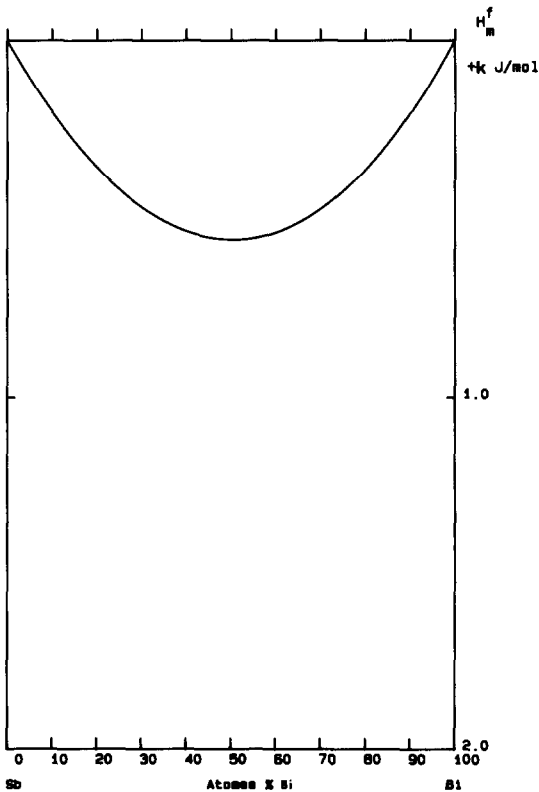


Fig. 2. Courbe représentative de la fonction  $h_m = f(X_{Bi})$  pour le système antimoine–bismuth à 911 K.

pour la température de 911 K. La courbe correspondante est représentée sur la Fig. 3.

### Système ternaire Bi-Sb-Te

#### Méthodologie de la détermination des lignes de mélange isoenthalpiques

Le tracé des lignes isoenthalpiques de mélange ternaire nécessite la connaissance des enthalpies de mélange pour des compositions régulièrement espacées. Nous avons donc effectué, à partir des chaleurs expérimentales binaires et ternaires, un maillage du système ternaire; celui-ci s'obtient en réalisant des coupes ternaires ayant comme support les valeurs expérimentales.

Le pas retenu pour la réalisation de ce maillage est de 5% en concentration, ce qui permet d'obtenir 231 valeurs. Pour chaque coupe expérimentale, nous donnons les valeurs lissées obtenues par affinement polynômial à partir

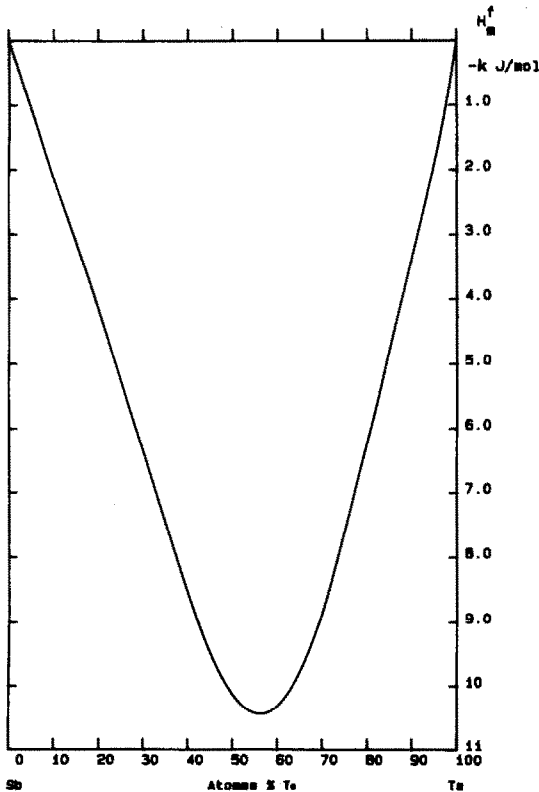


Fig. 3. Courbe représentative de la fonction  $h_m^f = f(X_{Te})$  pour le système antimoine-tellure à 911 K.

des valeurs observées ( $h_{\text{obs.,liss.}}$ ); la précision de ce lissage ( $\sigma_{\text{obs.,liss.}}$ ); les valeurs lissées obtenues par affinement polynômial à partir des valeurs maillées ( $h_{\text{mail.,liss.}}$ ); la précision de ce lissage ( $\sigma_{\text{mail.,liss.}}$ ); la différence  $R_i = |h_{\text{obs.,liss.}} - h_{\text{mail.,liss.}}|$ ; et le rapport de cette différence à la valeur maillée lissée  $i = (R_i/h_{\text{mail.,liss.}}) \times 100$ .

Le maillage du système ternaire est acceptable si  $\sigma_{\text{mail.,liss.}}$  est inférieur à  $\sigma_{\text{obs.,liss.}}$  et si "i" est de l'ordre de grandeur de l'erreur commise lors de la détermination expérimentale des chaleurs de mélange.

Les écart-types sont définis de la façon suivante.

$$\sigma_{\text{obs.,liss.}}^2 = \left[ \sum (h_{i,\text{obs.}} - h_{i,\text{calc.}})^2 \right] / (N - n)$$

avec  $N$  = nombre de valeurs observées,  $n$  = degré du polynôme,  $h_{i,\text{obs.}}$  = chaleur expérimentale observée et  $h_{i,\text{calc.}}$  = chaleur calculée correspondante.

$$\sigma_{\text{mail.,liss.}}^2 = \left[ \sum (h_{i,\text{mail.}} - h_{i,\text{calc.}})^2 \right] / (N - n)$$

avec  $N$  = nombre de valeurs obtenues par maillage,  $n$  = degré du polynôme,  $h_{i,\text{mail.}}$  = chaleur déterminée par maillage et  $h_{i,\text{calc.}}$  = chaleur calculée correspondante.

Le tracé des lignes isoenthalpiques de mélange est réalisé à l'aide d'un programme développé au laboratoire qui utilise l'interpolation parabolique selon la méthode de Brent [11].

### *Valeurs expérimentales*

Les chaleurs de mélange ternaire ont été mesurées sur les 8 sections suivantes

Bi-Sb<sub>2</sub>Te<sub>8</sub>

Sb-Bi<sub>2</sub>Te<sub>8</sub>

Sb-Bi<sub>4</sub>Te<sub>6</sub>

Te-Bi<sub>2</sub>Sb<sub>8</sub>

Te-Bi<sub>4</sub>Sb<sub>6</sub>

Te-Bi<sub>6</sub>Sb<sub>4</sub>

Te-Bi<sub>8</sub>Sb<sub>2</sub>

Bi<sub>4</sub>Te<sub>6</sub>-Sb<sub>4</sub>Te<sub>6</sub>

Les valeurs relatives à chacune de ces coupes sont présentées dans les Tableaux 2-9.

TABLEAU 2

Chaleurs molaires intégrales de mélange observées: coupe Bi-Sb<sub>2</sub>Te<sub>8</sub>

% Bi	% Sb	% Te	$h_{\text{obs.}}$ (J mol <sup>-1</sup> )
0.0000	0.2000	0.8000	-6188
0.0518	0.1896	0.7586	-7560
0.1510	0.1698	0.6792	-9337
0.2265	0.1547	0.6188	-10089
0.3008	0.1398	0.5594	-9721
0.3061	0.1388	0.5551	-9699
0.3613	0.1277	0.5110	-9252
0.3759	0.1248	0.4993	-9281
0.4265	0.1147	0.4588	-8600
0.4497	0.1101	0.4402	-8632
0.4801	0.1040	0.4159	-8098
0.5237	0.0953	0.3810	-7668
0.5415	0.0917	0.3668	-7081
0.6029	0.0794	0.3177	-5979
0.6198	0.0760	0.3042	-6332
0.7027	0.0595	0.2378	-5193
0.8007	0.0399	0.1594	-3608
1.0000	0.0000	0.0000	0

TABLEAU 3

Chaleurs molaires intégrales de mélange observées: coupe Sb-Bi<sub>2</sub>Te<sub>8</sub>

% Bi	% Sb	% Te	$h_{\text{obs.}}$ (J mol <sup>-1</sup> )
0.2000	0.0000	0.8000	-6258
0.1886	0.0572	0.7542	-7459
0.1744	0.1282	0.6974	-8703
0.1566	0.2170	0.6264	-9652
0.1418	0.2908	0.5674	-9632
0.1253	0.3733	0.5014	-8731
0.1078	0.4610	0.4312	-8570
0.0848	0.5759	0.3393	-6510
0.0737	0.6313	0.2950	-5609
0.0626	0.6869	0.2505	-4684
0.0528	0.7361	0.2111	-3845
0.0418	0.7912	0.1670	-3013
0.0294	0.8528	0.1178	-2011
0.0156	0.9222	0.0622	-1078
0.0078	0.9609	0.0313	-550
0.0000	1.0000	0.0000	0

TABLEAU 4

Chaleurs molaires intégrales de mélange observées: coupe Sb-Bi<sub>4</sub>Te<sub>6</sub>

% Bi	% Sb	% Te	$h_{\text{obs.}}$ (J mol <sup>-1</sup> )
0.4000	0.0000	0.6000	-9244
0.3720	0.0700	0.5580	-9327
0.3390	0.1524	0.5086	-8873
0.3108	0.2230	0.4662	-8338
0.2895	0.2763	0.4342	-7924
0.2856	0.2860	0.4284	-7644
0.2671	0.3322	0.4007	-7323
0.2547	0.3632	0.3821	-6740
0.2420	0.3949	0.3631	-6669
0.2278	0.4304	0.3418	-5950
0.2110	0.4726	0.3164	-5719
0.2018	0.4955	0.3027	-5194
0.1799	0.5503	0.2698	-4755
0.1795	0.5512	0.2693	-4554
0.1580	0.6051	0.2369	-3983
0.1464	0.6341	0.2195	-3743
0.1400	0.6500	0.2100	-3488
0.1112	0.7221	0.1667	-2805
0.0837	0.7907	0.1256	-2074
0.0619	0.8453	0.0928	-1539
0.0283	0.9292	0.0425	-722
0.0000	1.0000	0.0000	0

TABLEAU 5

Chaleurs molaires intégrales de mélange observées: coupe Te-Bi<sub>2</sub>Sb<sub>8</sub>

% Bi	% Sb	% Te	$h_{\text{obs.}}$ (J mol <sup>-1</sup> )
0.2000	0.8000	0.0000	354
0.1841	0.7363	0.0796	-929
0.1642	0.6567	0.1791	-2751
0.1434	0.5735	0.2831	-4678
0.1163	0.4652	0.4185	-7717
0.0990	0.3962	0.5048	-9154
0.0876	0.3506	0.5618	-9608
0.0757	0.3030	0.6213	-9674
0.0657	0.2628	0.6715	-9240
0.0544	0.2175	0.7281	-8252
0.0458	0.1833	0.7709	-7228
0.0364	0.1455	0.8181	-5841
0.0259	0.1036	0.8705	-4259
0.0153	0.0612	0.9235	-2612
0.0071	0.0283	0.9646	-1253
0.0000	0.0000	1.0000	0



Chaleurs molaires intégrales de mélange observées: coupe Te-Bi<sub>4</sub>Sb<sub>6</sub>

% Bi	% Sb	% Te	$h_{\text{obs.}}$ (J mol <sup>-1</sup> )
0.4000	0.6000	0.0000	534
0.3824	0.5737	0.0439	-334
0.3608	0.5413	0.0979	-1262
0.3415	0.5123	0.1462	-2145
0.3206	0.4808	0.1986	-3130
0.3001	0.4501	0.2498	-4038
0.2813	0.4220	0.2967	-4904
0.2589	0.3883	0.3528	-5897
0.2517	0.3776	0.3707	-6946.5
0.2378	0.3566	0.4056	-6830
0.2187	0.3280	0.4533	-7676
0.2098	0.3147	0.4755	-8639
0.2079	0.3119	0.4802	-8868
0.1840	0.2759	0.5401	-9616
0.1537	0.2305	0.6158	-10125
0.1358	0.2038	0.6604	-9704
0.1166	0.1750	0.7084	-8843
0.0950	0.1424	0.7626	-7525
0.0763	0.1145	0.8092	-6232
0.0582	0.0872	0.8546	-4838
0.0400	0.0600	0.9000	-3314
0.0203	0.0304	0.9493	-1733.5
0.0000	0.0000	1.0000	0

TABLEAU 7

Chaleurs molaires intégrales de mélange observées: coupe Te-Bi<sub>6</sub>Sb<sub>4</sub>

% Bi	% Sb	% Te	$h_{\text{obs.}}$ (J mol <sup>-1</sup> )
0.6000	0.4000	0.0000	536
0.5183	0.3456	0.1361	-1726
0.4765	0.3177	0.2058	-2922
0.4290	0.2860	0.2850	-4733
0.3856	0.2571	0.3573	-6257
0.3586	0.2390	0.4024	-6797
0.3409	0.2272	0.4319	-7621
0.3012	0.2008	0.4980	-8772
0.2658	0.1772	0.5570	-9602
0.2623	0.1748	0.5629	-9922
0.2252	0.1501	0.6247	-10048
0.2137	0.1424	0.6439	-9724
0.1915	0.1277	0.6808	-9502
0.1600	0.1067	0.7333	-8495
0.1256	0.0837	0.7907	-6950
0.0897	0.0598	0.8505	-5086
0.0644	0.0430	0.8926	-3699
0.0380	0.0253	0.9367	-2181
0.0000	0.0000	1.0000	0

TABLEAU 8

Chaleurs molaires intégrales de mélange observées: coupe Te-Bi<sub>8</sub>Sb<sub>2</sub>

% Bi	% Sb	% Te	$h_{\text{obs.}}$ (J mol <sup>-1</sup> )
0.8000	0.2000	0.0000	359
0.7572	0.1893	0.0535	- 969
0.7051	0.1763	0.1186	- 2533
0.6860	0.1715	0.1425	- 2772
0.5777	0.1444	0.2779	- 5364
0.4955	0.1239	0.3806	- 7189
0.4316	0.1079	0.4605	- 8138
0.4244	0.1061	0.4695	- 8538
0.3784	0.0946	0.5270	- 9396
0.3708	0.0927	0.5365	- 9153
0.3358	0.0839	0.5803	- 10062
0.2878	0.0720	0.6402	- 9757
0.2684	0.0671	0.6645	- 10265
0.2450	0.0612	0.6938	- 8910
0.1990	0.0498	0.7512	- 7764
0.1532	0.0383	0.8085	- 6098
0.1020	0.0255	0.8725	- 4224
0.0559	0.0140	0.9301	- 2213
0.0000	0.0000	1.0000	0

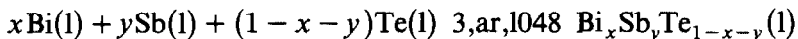
TABLEAU 9

Chaleurs molaires intégrales de mélange observées: coupe Bi<sub>4</sub>Te<sub>6</sub>-Sb<sub>4</sub>Te<sub>6</sub>

% Bi	% Sb	% Te	$h_{\text{obs.}}$ (J mol <sup>-1</sup> )
0.0000	0.4000	0.6000	- 10306
0.0158	0.3842	0.6000	- 10371
0.0432	0.3568	0.6000	- 10435
0.0682	0.3318	0.6000	- 10289
0.0906	0.3094	0.6000	- 10269
0.1109	0.2891	0.6000	- 10156
0.1291	0.2709	0.6000	- 10188
0.1463	0.2537	0.6000	- 10158
0.1636	0.2364	0.6000	- 10051
0.1804	0.2196	0.6000	- 10023
0.1978	0.2022	0.6000	- 10046
0.2195	0.1805	0.6000	- 10162
0.2446	0.1554	0.6000	- 10202
0.2749	0.1251	0.6000	- 10140
0.4000	0.0000	0.6000	- 9244

*Valeurs expérimentales lissées, valeurs maillées lissées et résidus*

Les chaleurs expérimentales lissées et maillées lissées présentées dans les Tableaux 10–16 sont ramenées à une mole d'alliage



Sur la Fig. 4 sont représentées les courbes expérimentales lissées et les valeurs maillées lissées.

Les variations relevées entre les chaleurs de mélange observées le long de la coupe  $\text{Bi}_4\text{Te}_6$ – $\text{Sb}_4\text{Te}_6$  étant de l'ordre de grandeur de l'erreur instrumentale, ces valeurs n'ont pas été prises en considération pour l'établissement du diagramme isoenthalpique ternaire. Nous donnons, pour cette coupe, sur la Fig. 4h, les chaleurs de mélange observées ainsi que les valeurs obtenues à partir du maillage.

TABLEAU 10

Valeurs des chaleurs de mélange observées lissées, maillées lissées et coefficients des fonctions  $\alpha$  correspondantes: coupe Bi–Sb<sub>2</sub>Te<sub>8</sub>

% Bi	% Sb	% Te	$h_{i,\text{obs.,liss.}}$ (J mol <sup>-1</sup> )	$h_{i,\text{mail.,liss.}}$ (J mol <sup>-1</sup> )	R (J mol <sup>-1</sup> )	$i$ (%)
0.00	0.20	0.80	-6126	-6117	9	0.1
0.10	0.18	0.72	-8686	-8675	11	0.1
0.20	0.16	0.64	-9783	-9672	111	1.1
0.30	0.14	0.56	-9769	-9583	186	1.9
0.40	0.12	0.48	-9000	-8797	203	2.3
0.50	0.10	0.40	-7802	-7614	188	2.5
0.60	0.08	0.32	-6433	-6244	189	3.0
0.70	0.06	0.24	-5047	-4809	238	4.9
0.80	0.04	0.16	-3656	-3343	313	9.4
0.90	0.02	0.08	-2100	-1788	312	17.4
1.00	0.00	0.00	0	0	0	0.0

Coefficients des polynômes  $h_i = A1 \times (1 - X) + A2 \times (1 - X)^2 + \dots$  avec  $X$  = fraction molaire en antimoine

	$h_{i,\text{obs.,liss.}}$	$h_{i,\text{mail.,liss.}}$
A1	-25570.47	-19749.47
A2	57234.63	22976.48
A3	-126580.40	-46385.03
A4	119115.70	37041.34
A5	-30325.59	
$\sigma$	181.92	68.54

TABLEAU 11

Valeurs des chaleurs de mélange observées lissées, maillées lissées et coefficients des fonctions  $\alpha$  correspondantes: coupe Sb-Bi<sub>2</sub>Te<sub>8</sub>

% Bi	% Sb	% Te	$h_{i,obs.,liss.}$ (J mol <sup>-1</sup> )	$h_{i,mail.,liss.}$ (J mol <sup>-1</sup> )	$R$ (J mol <sup>-1</sup> )	$i$ (%)
0.20	0.00	0.80	-6226	-6252	26	0.4
0.18	0.10	0.72	-8335	-8765	430	4.9
0.16	0.20	0.64	-9364	-9601	237	2.5
0.14	0.30	0.56	-9492	-9524	32	0.3
0.12	0.40	0.48	-8895	-8834	61	0.7
0.10	0.50	0.40	-7750	-7672	78	1.0
0.08	0.60	0.32	-6234	-6188	46	0.7
0.06	0.70	0.24	-4524	-4566	42	0.9
0.04	0.80	0.16	-2797	-2984	187	6.3
0.02	0.90	0.08	-1230	-1511	281	18.6
0.00	1.00	0.00	0	0	0	0.0

Coefficients des polynômes  $h_i = A1 \times (1 - X) + A2 \times (1 - X)^2 + \dots$  avec  $X$  = fraction molaire en antimoine

	$h_{i,obs.,liss.}$	$h_{i,mail.,liss.}$
A1	-10028.23	-16528.70
A2	-25690.96	23143.68
A3	29492.84	-103991.90
A4		146523.10
A5		4340.86
A6		-130769.20
A7		71030.38
$\sigma$	175.60	17.73

TABLEAU 12

Valeurs des chaleurs de mélange observées lissées, maillées lissées et coefficients des fonctions  $\alpha$  correspondantes: coupe Sb-Bi<sub>4</sub>Te<sub>6</sub>

% Bi	% Sb	% Te	$h_{i,obs.,liss.}$ (J mol <sup>-1</sup> )	$h_{i,mail.,liss.}$ (J mol <sup>-1</sup> )	$R$ (J mol <sup>-1</sup> )	$i$ (%)
0.40	0.00	0.60	-9260	-9252	8	0.1
0.36	0.10	0.54	-9186	-9490	304	3.2
0.32	0.20	0.48	-8559	-8700	141	1.6
0.28	0.30	0.42	-7589	-7534	55	0.7
0.24	0.40	0.36	-6442	-6299	143	2.3
0.20	0.50	0.30	-5245	-5106	139	2.7
0.16	0.60	0.24	-4081	-3973	108	2.7
0.12	0.70	0.18	-2995	-2900	95	3.3
0.08	0.80	0.12	-1987	-1889	98	5.2
0.04	0.90	0.06	-1016	-940	76	8.1
0.00	1.00	0.00	0	0	0	0.0

Coefficients des polynômes  $h_i = A1 \times (1 - X) + A2 \times (1 - X)^2 + \dots$  avec  $X$  = fraction molaire en antimoine

	$h_{i,obs.,liss.}$	$h_{i,mail.,liss.}$
A1	-10757.07	-9841.04
A2	8241.36	8353.78
A3	-24078.60	-49488.84
A4	17333.89	110866.40
A5		-123917.80
A6		54775.97
$\sigma$	90.99	27.02

TABLEAU 13

Valeurs des chaleurs de mélange observées lissées, maillées lissées et coefficients des fonctions  $\alpha$  correspondantes: coupes Te-Bi<sub>2</sub>Sb<sub>8</sub>

% Bi	% Sb	% Te	$h_{i,obs,liss.}$ (J mol <sup>-1</sup> )	$h_{i,mail,liss.}$ (J mol <sup>-1</sup> )	R (J mol <sup>-1</sup> )	i (%)
0.20	0.80	0.00	304	371	67	18.1
0.18	0.72	0.10	-1188	-1213	25	2.1
0.16	0.64	0.20	-3066	-3112	46	1.5
0.14	0.56	0.30	-5263	-5381	118	2.2
0.12	0.48	0.40	-7420	-7592	172	2.3
0.10	0.40	0.50	-9033	-9168	135	1.5
0.08	0.32	0.60	-9605	-9623	18	0.2
0.06	0.24	0.70	-8792	-8718	74	0.8
0.04	0.16	0.80	-6550	-6531	19	0.3
0.02	0.08	0.90	-3285	-3436	151	4.4
0.00	0.00	1.00	0	0	0	0.0

Coefficients des polynômes  $h_i = A1 \times (1 - X) + A2 \times (1 - X)^2 + \dots$  avec  $X$  = fraction molaire en tellure

	$h_{i,obs,liss.}$	$h_{i,mail,liss.}$
A1	-27805.06	-34052.37
A2	-82799.30	-12421.82
A3	359964.00	84778.02
A4	-372577.80	109979.40
A5	123521.60	-268547.40
A6		120635.10
$\sigma$	132.77	41.73

TABLEAU 14

Valeurs des chaleurs de mélange observées lissées, maillées lissées et coefficients des fonctions  $\alpha$  correspondantes: coupe Te-Bi<sub>4</sub>Sb<sub>6</sub>

% Bi	% Sb	% Te	$h_{i,obs,liss.}$ (J mol <sup>-1</sup> )	$h_{i,mail,liss.}$ (J mol <sup>-1</sup> )	R (J mol <sup>-1</sup> )	i (%)
0.40	0.60	0.00	559	497	62	12.5
0.36	0.54	0.10	-1358	-1272	86	6.8
0.32	0.48	0.20	-3026	-2887	139	4.8
0.28	0.42	0.30	-4991	-4919	72	1.5
0.24	0.36	0.40	-7138	-7133	5	0.1
0.20	0.30	0.50	-8950	-8925	25	0.3
0.16	0.24	0.60	-9771	-9662	109	1.1
0.12	0.18	0.70	-9075	-8931	144	1.6
0.08	0.12	0.80	-6720	-6707	13	0.2
0.04	0.06	0.90	-3220	-3431	211	6.1
0.00	0.00	1.00	0	0	0	0.0

Coefficients des polynômes  $h_i = A1 \times (1 - X) + A2 \times (1 - X)^2 + \dots$  avec  $X$  = fraction molaire en tellure

	$h_{i,obs,liss.}$	$h_{i,mail,liss.}$
A1	-23221.92	-31132.06
A2	-138303.60	-54105.66
A3	543343.10	232630.20
A4	-600519.80	-77275.69
A5	219260.70	-191626.00
A6		122006.60
$\sigma$	251.81	29.06

TABLEAU 15

Valeurs des chaleurs de mélange observées lissées, maillées lissées et coefficients des fonctions  $\alpha$  correspondantes: coupe Te-Bi<sub>8</sub>Sb<sub>4</sub>

% Bi	% Sb	% Te	$h_{i,obs.,liss.}$ (J mol <sup>-1</sup> )	$h_{i,mail.,liss.}$ (J mol <sup>-1</sup> )	$R$ (J mol <sup>-1</sup> )	$i$ (%)
0.60	0.40	0.00	534	504	30	6.0
0.54	0.36	0.10	-1183	-1585	402	25.4
0.48	0.32	0.20	-2837	-3103	266	8.6
0.42	0.28	0.30	-4860	-4988	128	2.6
0.36	0.24	0.40	-7074	-7151	77	1.1
0.30	0.20	0.50	-8944	-8986	42	0.5
0.24	0.16	0.60	-9820	-9796	24	0.2
0.18	0.12	0.70	-9179	-9102	77	0.8
0.12	0.08	0.80	-6872	-6843	29	0.4
0.06	0.04	0.90	-3368	-3483	115	3.3
0.00	0.00	1.00	0	0	0	0.0

Coefficients des polynômes  $h_i = A1 \times (1 - X) + A2 \times (1 - X)^2 + \dots$  avec  $X$  = fraction molaire en tellure

	$h_{i,obs.,liss.}$	$h_{i,mail.,liss.}$
A1	-25 924.27	-31 087.56
A2	-123 057.60	-62 076.55
A3	508 886.70	256 983.10
A4	-563 141.50	-84 722.03
A5	203 770.60	-225 436.40
A6		146 843.30
$\sigma$	173.99	31.50

TABLEAU 16

Valeurs des chaleurs de mélange observées lissées, maillées lissées et coefficients des fonctions  $\alpha$  correspondantes: coupe Te-Bi<sub>8</sub>Sb<sub>2</sub>

% Bi	% Sb	% Te	$h_{i,obs.,liss.}$ (J mol <sup>-1</sup> )	$h_{i,mail.,liss.}$ (J mol <sup>-1</sup> )	$R$ (J mol <sup>-1</sup> )	$i$ (%)
0.80	0.20	0.00	473	380	93	24.5
0.72	0.18	0.10	-2142	-1979	163	8.2
0.64	0.16	0.20	-3796	-3644	152	4.2
0.56	0.14	0.30	-5508	-5516	8	0.1
0.48	0.12	0.40	-7409	-7516	107	1.4
0.40	0.10	0.50	-9071	-9112	41	0.4
0.32	0.08	0.60	-9821	-9712	109	1.1
0.24	0.06	0.70	-9073	-8936	137	1.5
0.16	0.04	0.80	-6645	-6769	124	1.8
0.08	0.02	0.90	-3087	-3574	487	13.6
0.00	0.00	1.00	0	0	0	0.0

Coefficients des polynômes  $h_i = A1 \times (1 - X) + A2 \times (1 - X)^2 + \dots$  avec  $X$  = fraction molaire en tellure

	$h_{i,obs.,liss.}$	$h_{i,mail.,liss.}$
A1	-19 895.02	-35 192.63
A2	-165 383.20	-17 219.48
A3	624 490.40	109 123.50
A4	-708 103.00	115 823.60
A5	269 364.00	-345 650.30
A6		173 495.40
$\sigma$	282.15	47.67

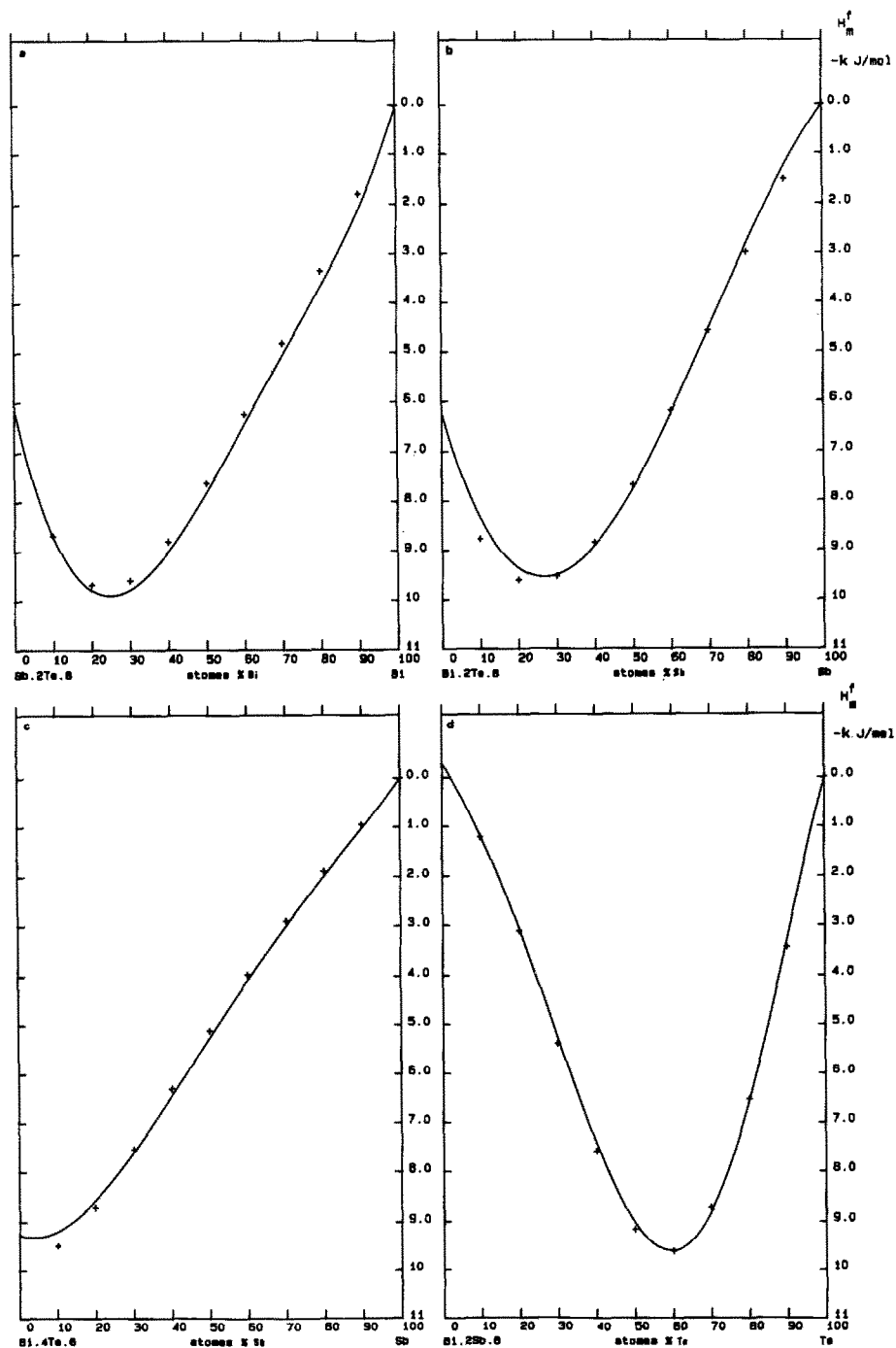


Fig. 4. Courbes représentatives des fonctions  $h_{\text{obs.,liss.}} = f(X)$  et valeurs maillées lissées correspondantes à 911 K (enthalpie en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ): a, coupe Bi-Sb<sub>2</sub>Te<sub>8</sub>; b, coupe Sb-Bi<sub>2</sub>Te<sub>8</sub>; c, coupe Sb-Bi<sub>4</sub>Te<sub>8</sub>; d, coupe Te-Bi<sub>2</sub>Sb<sub>8</sub>; e, coupe Te-Be<sub>4</sub>Sb<sub>8</sub>; f, coupe Te-Bi<sub>6</sub>Sb<sub>4</sub>; g, coupe Te-Bi<sub>8</sub>Sb<sub>2</sub>; h, coupe Bi<sub>4</sub>Te<sub>8</sub>-Sb<sub>4</sub>Te<sub>8</sub>.

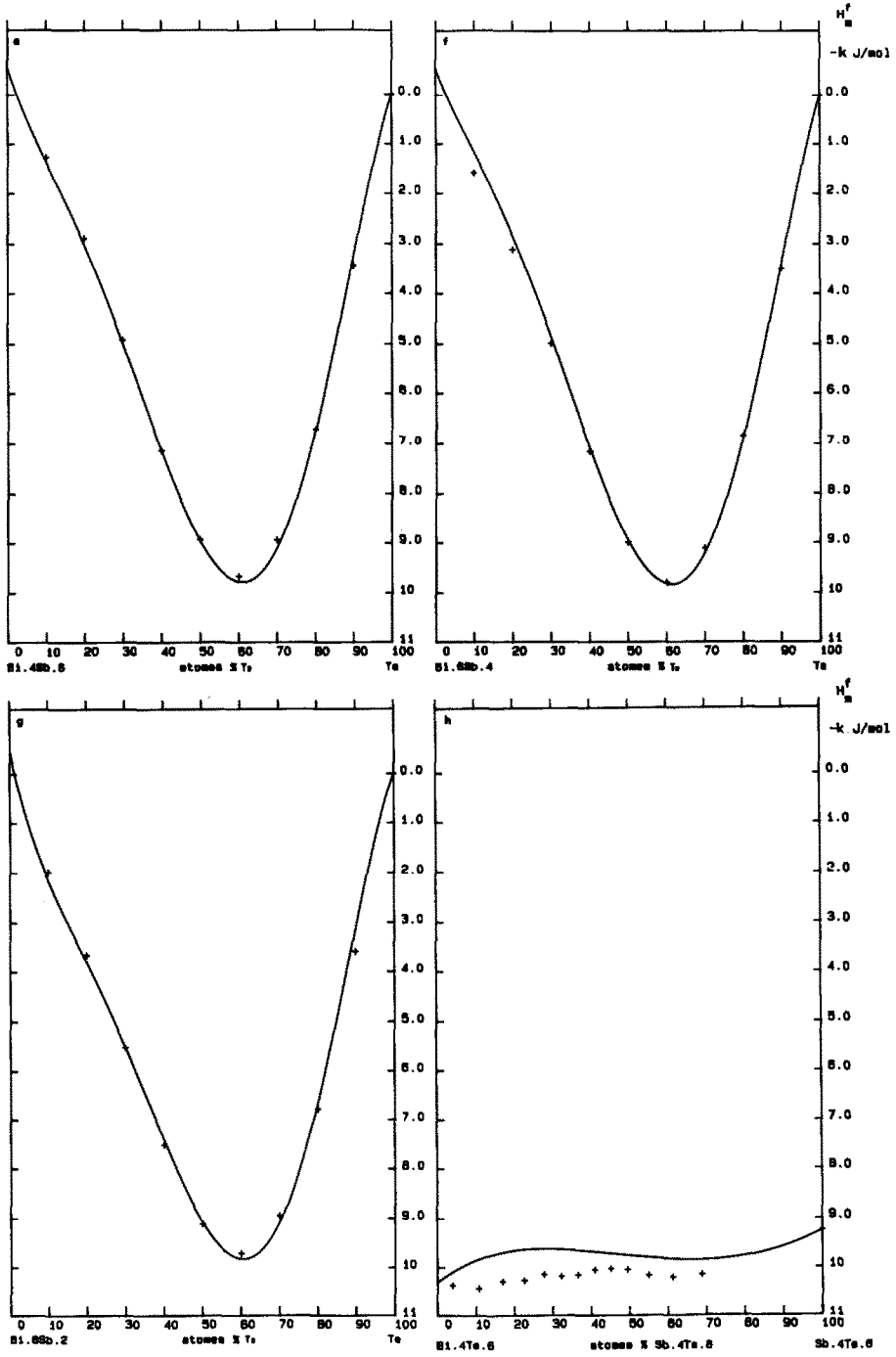


Fig. 4 (continuée).



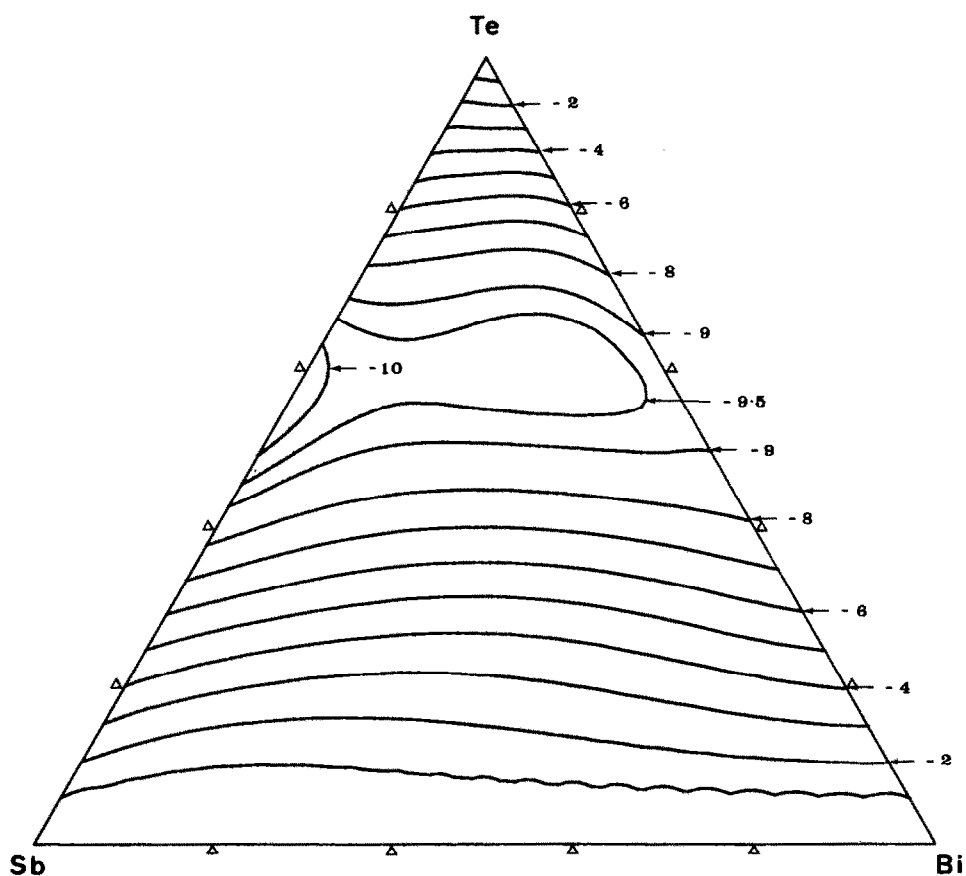


Fig. 5. Lignes isoenthalpiques du système ternaire Bi-Sb-Te à 911 K (enthalpie en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

#### *Diagramme isoenthalpique ternaire*

La Fig. 5 montre le diagramme isoenthalpique du système ternaire Bi-Sb-Te à 911 K en fonction des fractions molaires des constituants.

#### DISCUSSION

La comparaison des chaleurs de mélange ternaire observées à celles calculées d'après les modèles géométriques théoriques permet de mettre en évidence la présence d'associations ternaires au sein du liquide; en effet, ces modèles ne tiennent compte que des interactions binaires.

Parmi les différents modèles géométriques proposés, nous n'avons retenu

que les plus employés: Toop [12], Bonnier [13], Kohler [14], Chatillon-Colinet [15], Muggianu [16], Hillert 1 et 2 [17].

Cependant, l'examen des trois systèmes binaires appelle deux remarques. (i) le minimum des chaleurs de mélange pour les systèmes Bi-Te ( $\approx -9300 \text{ J mol}^{-1}$ ) et Sb-Te ( $\approx -10500 \text{ J mol}^{-1}$ ) est sensiblement voisin, alors que, pour le système Bi-Sb, il n'existe pas de minimum mais au contraire un maximum ( $\approx +560 \text{ J mol}^{-1}$ ). (ii) un composé défini de type  $\text{M}_2\text{Te}_3$  se manifeste dans les systèmes Bi-Te et Sb-Te, alors que l'examen du système Bi-Sb ne révèle la présence d'aucun composé défini.

Nous pensons donc que les deux systèmes binaires Bi-Te et Sb-Te apportent des contributions voisines au système ternaire Bi-Sb-Te. Les lignes d'isodifférence entre les lignes isoenthalpiques ternaires observées et celles obtenues à partir des modèles géométriques symétriques de Toop, Hillert 1, Hillert 2 et Bonnier sont représentées sur la Fig. 6. Les différences

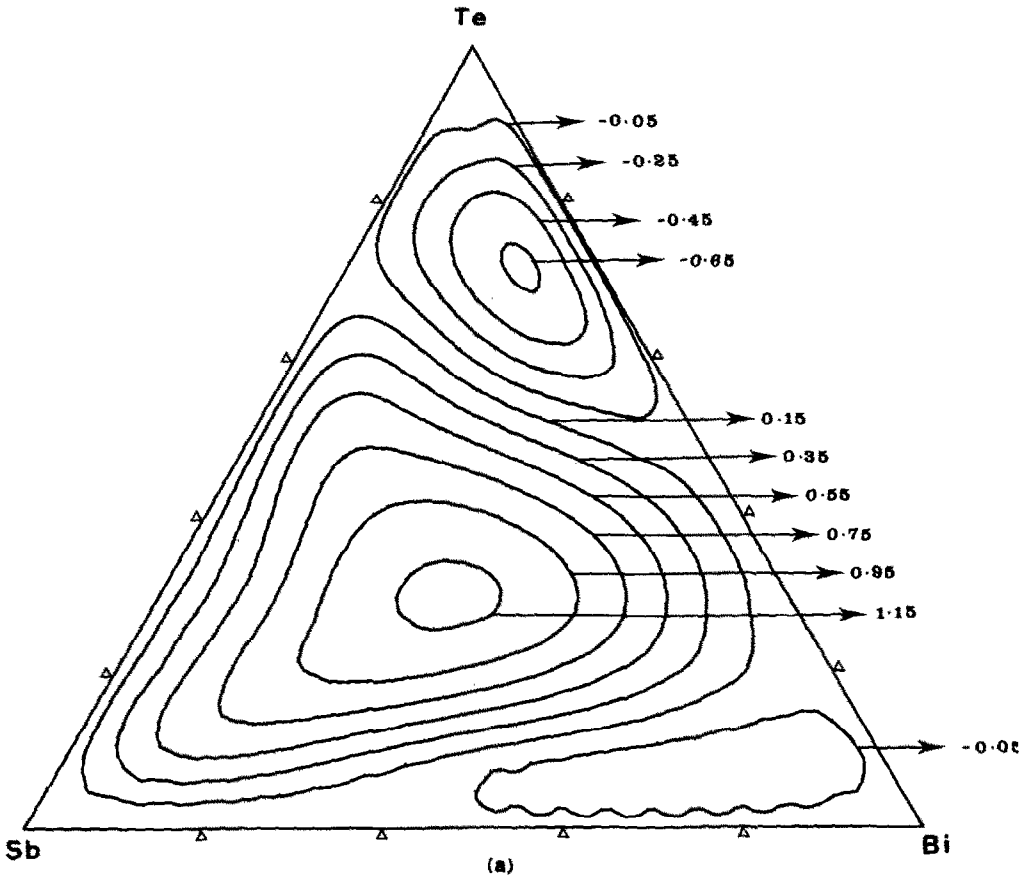


Fig. 6. Lignes d'isodifférences entre les chaleurs de mélange maillées lissées et les chaleurs de mélange calculées (différences en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ): a, à partir des modèles de Toop, Hillert 1 et Hillert 2, à  $T = 911 \text{ K}$ ; b, à partir du modèle de Bonnier, à  $T = 911 \text{ K}$ .

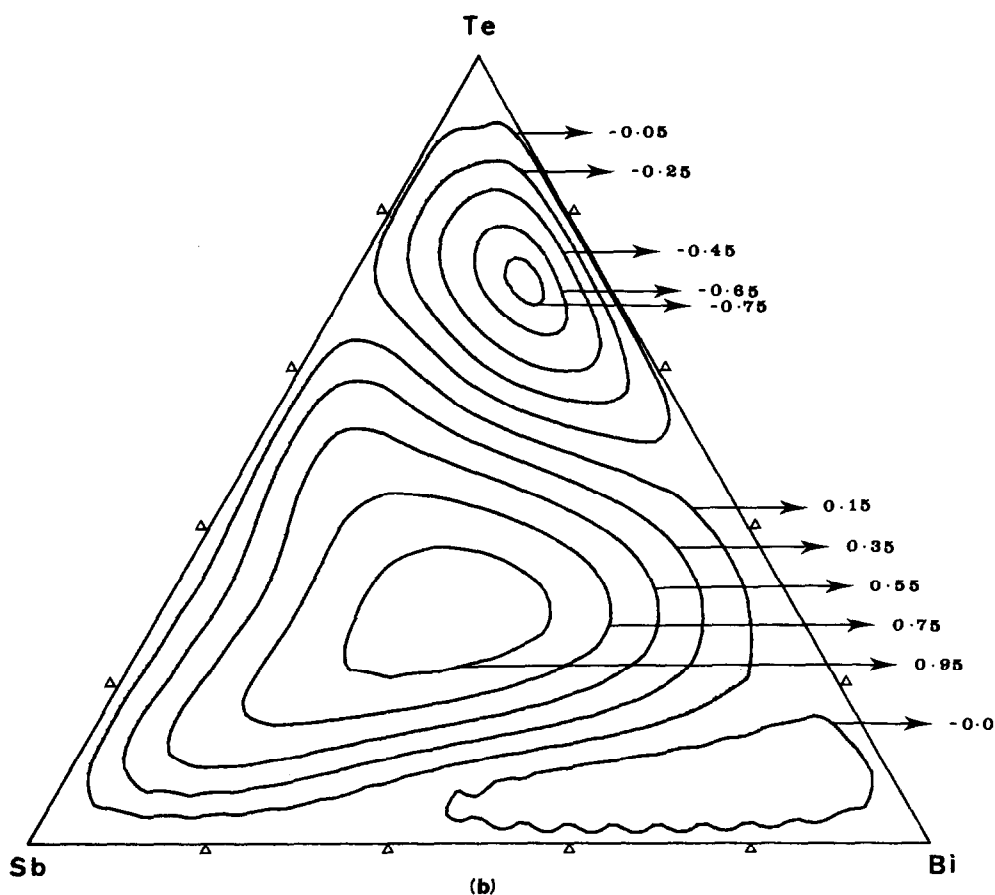


Fig. 6 (continuée).

obtenues avec les trois premiers modèles étant très voisines, nous présentons les 3 diagrammes correspondants sur le même graphe.

L'examen de ces graphes révèle que

(i) la composition des extrema observés est la même pour chacune des figures, ce qui laisse penser que les modèles théoriques utilisés décrivent le système ternaire Bi-Sb-Te avec la même validité. Ce résultat est en accord avec les conclusions de Spencer [18] qui a montré que les différents modèles géométriques peuvent conduire simultanément à des résultats satisfaisants.

(ii) L'extremum situé à la composition  $\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{0.7}$  est de  $-662$  ou  $-767 \text{ J mol}^{-1}$  (selon le modèle choisi) pour une chaleur de mélange observée de  $-9107 \text{ J mol}^{-1}$ ; cette différence ne nous apparaît pas suffisamment important pour être attribuée à une présence d'associations de type ternaire dans le liquide. Ce résultat est à rapprocher des conclusions de Castanet et Laffitte [19] qui ont montré que, dans la zone riche en tellure, du fait de l'existence d'une répulsion entre les atomes de bismuth et d'antimoine, les agrégats formés sont préférentiellement de nature binaire.

(iii) L'extremum situé dans la région pauvre en tellure ( $\text{Bi}_{0,35}\text{Sb}_{0,4}\text{Te}_{0,25}$ ) fait ressortir une différence positive (1152 ou 1048 J mol<sup>-1</sup> selon le modèle) qui peut s'expliquer par la destruction, au sein du mélange ternaire, d'une fraction des associations binaires présentes dans les systèmes Bi-Te et Sb-Te.

En conclusion, il nous semble que le sous-ternaire Te-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> peut être convenablement représenté par chacun des modèles géométriques théoriques, du fait de la prépondérance de l'influence des systèmes binaires Bi-Te et Sb-Te; par contre, dans la région pauvre en tellure, l'influence du système binaire Bi-Sb devient suffisamment importante pour perturber l'accord existant entre les valeurs observées et celles déduites des modèles.

L'étude du diagramme de phases Bi-Sb-Te, actuellement en cours, nous permettra de vérifier la compatibilité entre les données thermochimiques et le diagramme d'équilibre.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Morgant, J.R. Didry, B. Legendre et C. Souleau, *J. Therm. Anal.*, 22 (1981) 119.
- 2 T. Maekawa, T. Yokokawa et K. Niwa, *J. Chem. Thermodyn.*, 3 (1971) 143.
- 3 M. Laffitte, R. Castanet et Y. Claire, *High Temp. High Press.*, 2 (1970) 317.
- 4 R. Castanet, G. Morgant, Y. Feutelais et B. Legendre, à paraître.
- 5 W.A. Badawi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60 (1987) 2599.
- 6 A. Yazawa, T. Kawashima et K. Itagaki, *Nipp. Kinz. Gakk.*, 32 (12) (1968) 1288.
- 7 F.E. Wittig et E. Gehring, *Naturwiss.*, 6 (1959) 200.
- 8 M. Kawakami, *M. Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. Sendai*, 19 (1930) 521.
- 9 T. Maekawa, T. Yokokawa et K. Niwa, *J. Chem. Thermodyn.*, 4 (1972) 153.
- 10 Y. Feutelais, B. Legendre et G. Morgant, *J. Therm. Anal.*, 34 (1988) 1093.
- 11 R.P. Brent, *Algorithms for Minimization without Derivates*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NY, 1973, Chap. 5.
- 12 G.W. Toop, *Trans. Met. Soc. AIME*, 233 (1965) 850.
- 13 E. Bonnier et R. Caboz, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 250 (1960) 527.
- 14 F. Kohler, *Monatsh. Chem.*, 91 (1960) 738.
- 15 C. Chatillon-Colinet, I. Ansara, P. Desré et E. Bonnier, *Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract.*, 6 (1969) 227.
- 16 Y.M. Muggianu, M. Gambino et J.P. Bros., *J. Chim. Phys.*, 72 (1975) 83.
- 17 M. Hillert, *Calphad*, 4 (1) (1980) 1.
- 18 R.J. Spencer, F.H. Hayes et O. Kubaschewski, *Rev. Chim. Miner.*, 9 (1972) 13.
- 19 R. Castanet et M. Laffitte, *J. Less-Common Met.*, 40 (1975) 221.