

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS XI

par

Bernard LEGENDRE

pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences

Sujet de la thèse :

LES SYSTEMES TERNAIRES OR - TELLURE - ELEMENT IV B

Si - Ge - Sn - Pb

Soutenue le 9 novembre 1976

devant la commission d'examen :

messieurs MICHEL, président

COHEN-ADAD, examinateur

FLAHAUT

KHODADAD

SOULEAU

LEG  
422

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS XI

par

Bernard LEGENDRE

pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences

ST4/4012

Sujet de la thèse :

LES SYSTEMES TERNAIRES OR - TELLURE - ELEMENT IV B

Si - Ge - Sn - Pb

Soutenue le 9 novembre 1976

devant la commission d'examen :

messieurs MICHEL, président

COHEN-ADAD, examinateur

FLAHAUT

KHODADAD

SOULEAU

**A monsieur le professeur A. MICHEL,**  
qui a bien voulu nous faire l'honneur de présider  
notre jury de thèse,  
En hommage de notre respectueuse gratitude.

**A monsieur le professeur R. COHEN-ADAD,**  
qui a bien voulu juger ce travail et participer à  
notre jury.  
En hommage de notre profonde reconnaissance.

**A monsieur le professeur J. FLAHAUT,**  
qui a accepté de faire partie de notre jury  
En témoignage de nos remerciements les plus vifs.

**A monsieur le professeur C. SOULEAU,**  
à qui nous exprimons toute notre reconnaissance pour  
le soutien et l'encouragement qu'il n'a cessé de nous  
prodiguer tout le long de ce travail.

**A monsieur le professeur P. KHODADAD,**  
qui n'a jamais cessé de nous encourager  
En témoignage de notre profonde reconnaissance,

**Que monsieur le professeur RODIER,**  
qui a guidé nos pas en cristallographie, trouve ici  
l'expression de nos sincères remerciements.

**A tous nos amis du laboratoire : René CEOLIN, René JULIEN,**  
**Patrick TOFFOLI, Lamine BALDE, Marielle BOUCHETIERE,**  
**Jean-Charles ROULAND, Guy THEVENET et très particu-**  
**lièrement monsieur le professeur CHHAY-HANCHENG**  
qui m'ont aidé et encouragé tout au long de ce travail.

# S O M M A I R E

574/4012

## INTRODUCTION

### CHAPITRE I

- I - Préparation des alliages
- II - Méthodes d'analyse thermique
- III - Métallographie
  - 1) méthodes de mise en évidence des lacunes de miscibilité
  - 2) métallographie
  - 3) microdureté
- IV - Analyse radiocristallographique

### CHAPITRE II - le système ternaire or - plomb - tellure

- I - Les binaires constitutifs
  - a) le binaire Au-Te
  - b) le binaire Pb-Te
  - c) Le binaire Au-Pb
- II - Etude expérimentale, triangulation
- III - Détermination de la position d'un eutectique dans le cas général
- IV - Recherche de la position de l'eutectique dans le sous-ternaire  $\text{AuTe}_2\text{-PbTe-Te}$
- V - Recherche de la position de l'eutectique dans le sous-ternaire  $\text{AuTe}_2\text{-PbTe-Au}$
- VI - Hypothèses sur les lignes de cristallisation dans le triangle Au-PbTe-Pb

### CHAPITRE III - Le système ternaire or - étain - tellure

- I - Les binaires constitutifs
- II - Etude expérimentale, triangulation
- III - Etude du quasi-binaire  $\text{AuTe}_2\text{-SnTe}$
- IV - Etude du quasi-binaire  $\text{AuSn- SnTe}$
- V - Etude du quadrilatère Au -  $\text{AuTe}_2\text{- SnTe - Sn}$
- VI - Etude du triangle  $\text{AuTe}_2\text{- SnTe - Te}$
- VII - Courbes isothermes de liquidus



## CHAPITRE IV

- I - Binaires constitutifs
  - I Le binaire Ge-Te
  - II Le binaire Au-Ge
- II - Triangulation du ternaire
  - a) Etude de la solution solide ternaire Au dans GeTe
  - b) Lignes quasi-binaires AuTe<sub>2</sub>-GeTe et Au-GeTe
- III - Etude des sous ternaires
  - AuTe<sub>2</sub>-GeTe-Te
  - AuTe<sub>2</sub>-GeTe-Au
  - Au-GeTe-Ge

## CHAPITRE V

- I - Binaire Si-Te
  - a) Données bibliographiques
  - b) Etude du binaire
  - c) Etude du composé Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>
- II - Binaire Au-Si
- III - Le système ternaire or - silicium - tellure

## INTRODUCTION

L'étude systématique des systèmes ternaires formés par des éléments appartenant aux trois groupes Ib, IVb et VIB de la classification périodique se justifie par l'intention d'y découvrir des composés définis ternaires susceptibles de posséder des propriétés semi conductrices. Ainsi Rivet (1), Khanafer (2), Carcaly (47) et Gorochov (48) ont-ils étudié des systèmes ternaires ou des sections de ternaires répondant à la définition précédente dans les cas du cuivre ou de l'argent. Pour notre part, nous nous sommes fixés l'étude des ternaires  $OR$ , élément IVB tellure comme sujet de ce travail et nous présentons dans ce mémoire quatre diagrammes ternaires d'équilibre de phases des systèmes :

Au-Si-Te

Au-Ge-Te

Au-Sn-Te

Au-Pb-Te

Notre travail n'a pas pris la même orientation que les travaux cités précédemment car il s'est rapidement avéré que les systèmes ternaires étudiés ne comportaient pas (sauf Au-Si-Te) de composés définis ternaires, par contre ces systèmes étaient intéressants par certaines réactions démixtion complexes et originales que nous nous sommes appliqués à élucider en détail. L'essentiel de notre effort s'est donc orienté vers l'établissement de diagrammes d'équilibre de phases complets, sur toute l'étendue des ternaires à l'aide de l'étude de nombreuses sections soit quasi binaires soit choisies pour les informations qu'elles apportent quant aux réactions trouvant leur siège dans les ternaires.

En outre, nous avons constaté que les systèmes binaires constituant ces ternaires nécessitaient une étude expérimentale nouvelle parcequ' ils avaient été étudiés un assez grand nombre d'années auparavant avec des techniques moins sûres que celles dont nous disposons au laboratoire, ou parceque les données bibliographiques existant à leur sujet ne conver-geaient pas. Ainsi le binaire or-plomb et les conditions d'existence des composés  $Au_2Pb$  et  $AuPb_3$ , le binaire Ge-Te et la solution solide  $GeTe_{1-x}$  le composé  $Si_2Te_3$  ont-ils fait l'objet d'une étude thermique et cristallographique approfondie.

En résumé, nous donnons donc les diagrammes d'équilibre de quatre systèmes ternaires et des binaires qui les limitent, établis à l'aide d'une gamme très large de moyens d'étude de l'état solide, avec une interprétation cohérente de toutes les réactions qui y trouvent leur siège, les températures et les coordonnées de tous les invariants rencontrés et les réseaux de courbes de liquidus établis à partir des données de l'analyse thermique.

## CHAPITRE I

**I Préparation des alliages**

**II Méthodes d'analyse thermique**

**III Métallographie**

- 1) Méthode de mise en évidence des lacunes de miscibilité
- 2) Métallographie
- 3) Microdureté

**IV Analyse Radiocristallographique**

## CHAPITRE I

### I Préparation des alliages

Nos alliages sont préparés à partir d'éléments de pureté suivante :

Au	99,9	et 99,999 pour cent
Te	99,99	pour cent
Pb	99,999	pour cent
Sn	99,999	pour cent
Ge	99,999	pour cent
Si	99,999	pour cent

Les éléments métalliques débités en minces copeaux, et le tellure pulverulent sont pesés au dixième de milligramme près, puis introduits dans des ampoules de silice de diamètre intérieur de 5mm que l'on scelle sous vide ( $10^{-3}$  mmHg).

La masse de chaque mélange est d'environ 500 mg. Les ampoules ainsi préparées sont chauffées verticalement dans un four à moufle réglé à  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  pouvant atteindre  $1100^{\circ}\text{C}$ , par séries de dix à quinze ampoules qui subissent ainsi le même traitement thermique. Ce traitement, variable selon les zones des ternaires étudiés, sera indiqué dans le cours du développement. A l'issue de ce traitement, certaines préparations présentent un distillat condensé à la partie supérieure de l'ampoule. Ce phénomène doit être attribué au défaut d'homogénéité des températures que l'on peut observer dans un four à moufle. Toutes les ampoules présentant ce phénomène, sont à nouveau chauffées dans un four électrique vertical à gradient de température connu de façon à condenser dans la partie basse de l'ampoule le distillat.

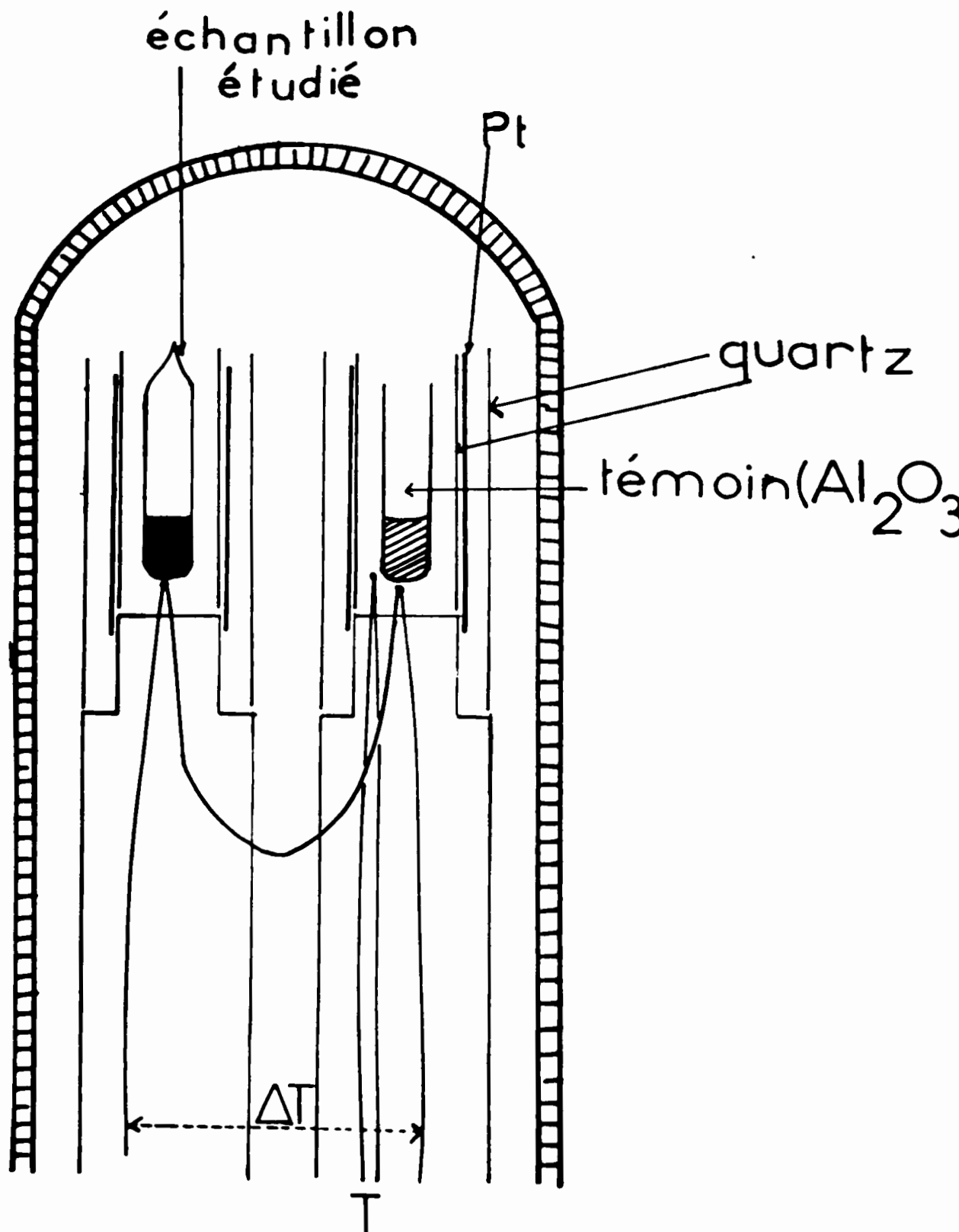


Figure 1

## II Méthodes d'analyse thermique

Pour la mise en oeuvre des méthodes et l'interprétation des résultats des analyses thermiques, nous nous sommes inspirés de Rollet et Bouaziz (49), aussi; nous ne reviendrons pas sur les principes bien connus de ces méthodes. Nous disposons de deux types d'appareillage :

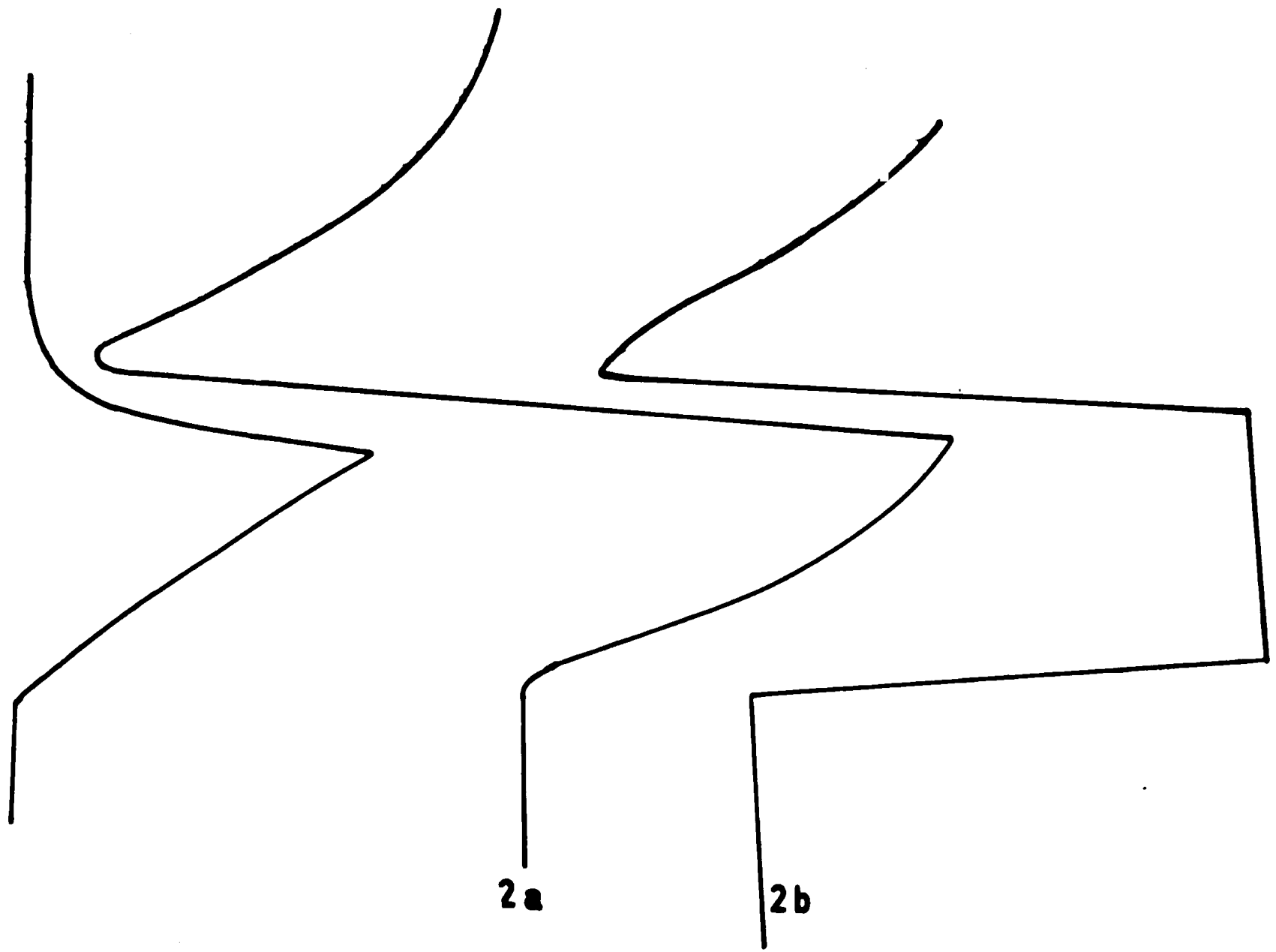
Analyse Thermique Différentielle (Netzsch) avec son complément pour l'analyse thermique différentielle dérivée (ATDD) et un ensemble Dupont De Nemours pour mesure de DSC (ou Analyse Enthalpique différentielle selon la terminologie française). Le support essentiel de notre travail est constitué par les courbes d'ATD réalisées systématiquement sur les huit cents alliages étudiés dans les conditions suivantes :

- Nature des couples : Pt - Pt Rh 10 pour cent.
- Témoin inerte : alumine
- Echantillons : 400 à 500mg en ampoules de silice sous  $10^{-3}$  torr.
- Etalonnage : point de fusion de l'étain à  $232^{\circ}\text{C}$  et de l'argent à  $961^{\circ}\text{C}$
- Vitesse de variation de la température : généralement  $5^{\circ}\text{Cmn}^{-1}$  ou  $2^{\circ}\text{Cmn}^{-1}$ .

Nous rappelons que l'analyse thermique différentielle dérivée permet d'obtenir des courbes dérivées du signal différentiel et ainsi d'analyser la signification d'un pic complexe correspondant à des phénomènes thermiques se produisant à des températures très proches.

Nous avons essayé de retrouver par le calcul l'allure de la courbe dérivée, sans y parvenir, car il apparaît que le circuit électronique de l'appareillage commercial Netzsch ou Dupont De Nemours a une constante de temps très longue qui ne conduit pas à une courbe dérivée idéale. Cependant, les résultats sont interprétés comme nous le montrons sur la figure 2 qui reproduit le pic de fusion de l'argent et la courbe dérivée obtenue avec un déroulement très rapide du papier. Les résultats de l'ATDD nous ont en particulier permis d'établir le diagramme du binaire Au-Pb où existent deux invariants séparés par  $4^{\circ}\text{C}$  qui ne peuvent être distingués par l'ATD classique.

Nous avons utilisé la DSC (ou AED) Dupont De Nemours lorsque nous avons voulu mesurer avec précision les effets thermiques associés aux changements de phase du système Ge-Te autour de  $\text{GeTe}_{1+x}$ . (Voir système Ge-Te chapitre IV). L'analyse dilatométrique a été utilisée uniquement pour l'étude du système Ge-Te, nous exposerons les conditions de travail au chapitre IV.



**Coube différentielle**

**Coube derivée**

**Courbe dérivée différentielle  
théorique**



III Examen métallographique et mesure de microdureté

Les échantillons fondus après A.T.D (refroidissement lent) ou trempés après recuit, sont inclus dans des blocs de résine, puis à l'aide de papiers abrasifs et de disques imprégnés de pâtes diamantées (15µ à 0,2µ) à l'aide de polisseuses Struers.

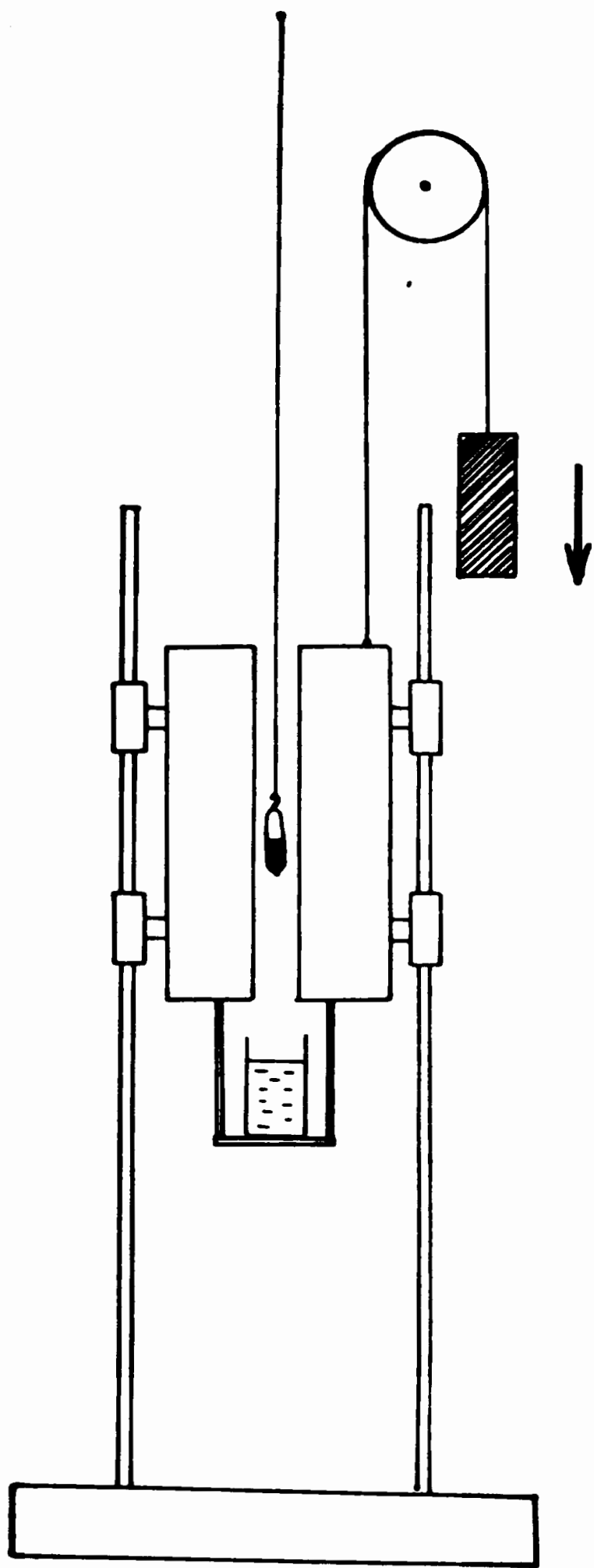
Les échantillons contenant plusieurs phases peuvent alors être directement examinés au microscope métallographique Reichert MF2. Il sera précisé au cours du texte les attaques chimiques que nous avons faites pour différencier les phases,

- les mesures de Microdureté sont effectuées sur un appareil OPL à cycle automatique.

Mise en évidence des zones de démixtion par trempe rapide

Pour mettre en évidence les zones de démixtion à deux liquides et leurs limites, nous avons construit un four à trempe rapide dans lequel l'ampoule est placée verticalement. La figure 3a montre le principe de ce four qui se déplace verticalement lors de la trempe alors que l'ampoule suspendue à un fil en metal refractaire reste immobile; La figure 3b schématise le dispositif d'alimentation du four et de régulation de la température. La sèparation des phases liquides en équilibre est obtenue par gravité en se plaçant à une température maintenue constante dans la zone de démixtion; on procède alors à une trempe rapide de l'échantillon. Le lingot est ensuite poli verticalement et observé au microscpe métallographique. Cette méthode s'est révélée très précieuse pour l'étude des zones de démixtion.

Figure 3 a



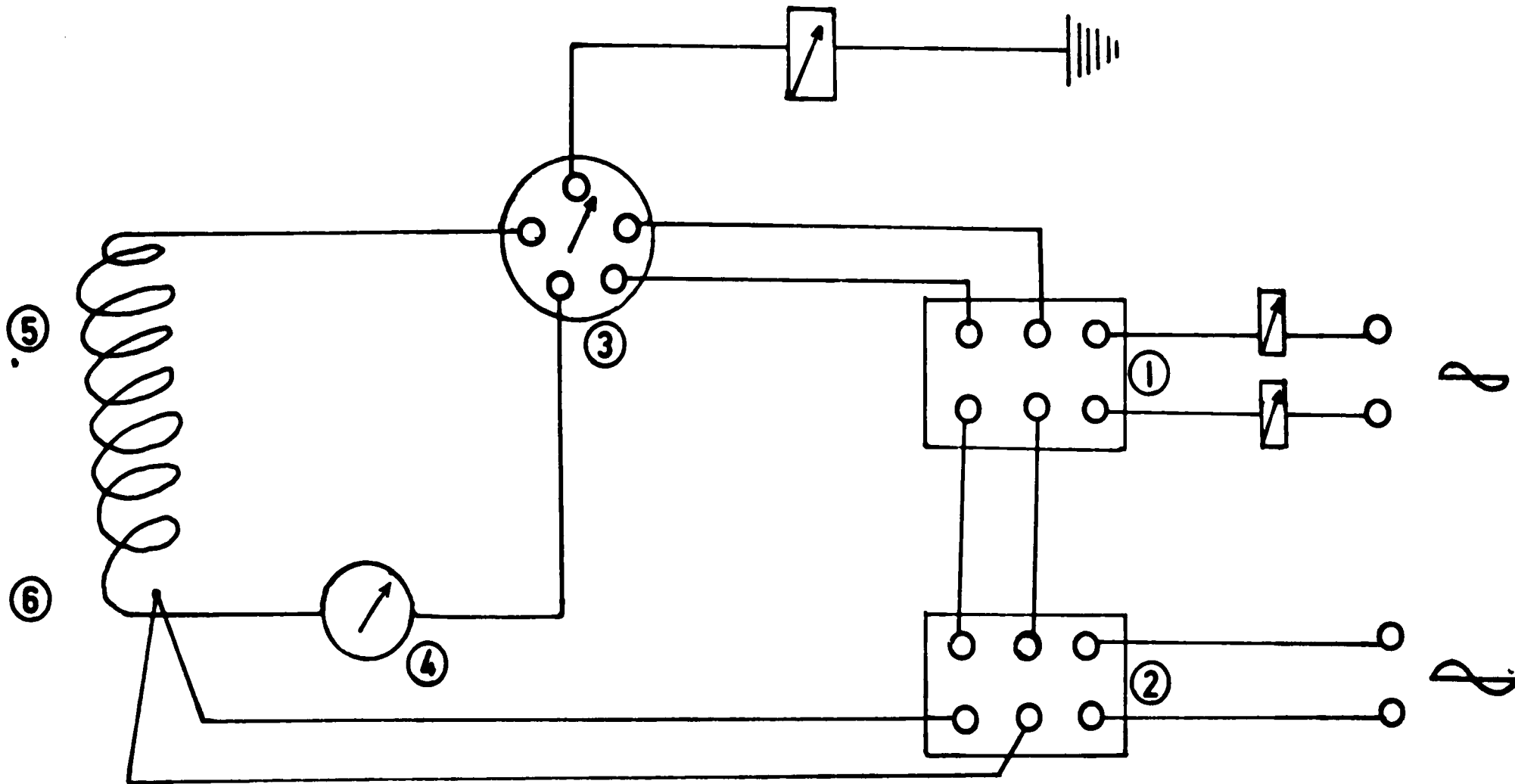


Figure 3b

- |               |                |
|---------------|----------------|
| 1 Relai       | 4 Ampéremetre  |
| 2 Statop      | 5 Résistance   |
| 3 Alternostat | 6 Thermocouple |

#### IV Analyse Radiocristallographique

Nous avons systématiquement utilisé les méthodes de Debye et Scherrer ou de Guignier afin d'identifier les constituants des mélanges et de rechercher d'éventuelles variations de paramètres permettant de prouver l'existence de solutions solides.

D'autre part, les monocristaux  $\text{AuPb}_3$  et  $\text{SiTe}_3$  ont été étudiés par la méthode de Weissenberg.

Les monocristaux de  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  ont été étudiés au diffractomètre automatique à 4 cercles (CAD 4 Nonius).

## CHAPITRE II

### Le système ternaire or-plomb-tellure

#### I Les binaires constitutifs

- a) Le binaire Au-Te
- b) Le binaire Pb-Te
- c) Le binaire Au-Pb

#### II Etude expérimentale, triangulation

#### III Détermination de la position d'un eutectique dans le cas général.

#### IV Recherche de la position de l'eutectique dans le sous-ternaire AuTe<sub>2</sub>-PbTe-Te.

#### V Recherche de la position de l'eutectique dans le sous-ternaire AuTe<sub>2</sub>-PbTe-Au.

#### VI Hypothèses sur les lignes de cristallisation dans le triangle Au-PbTe-Pb.

Figure 4

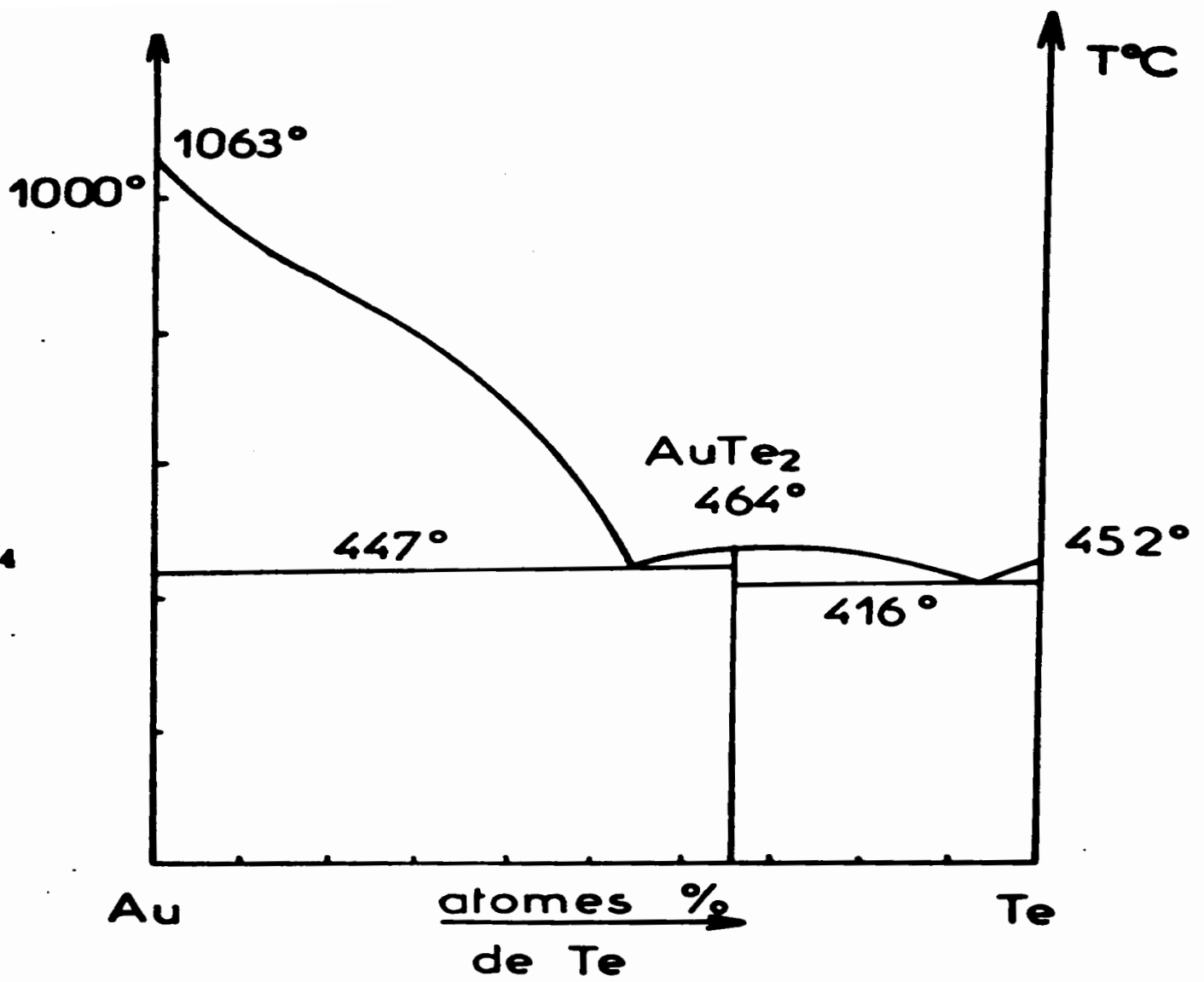
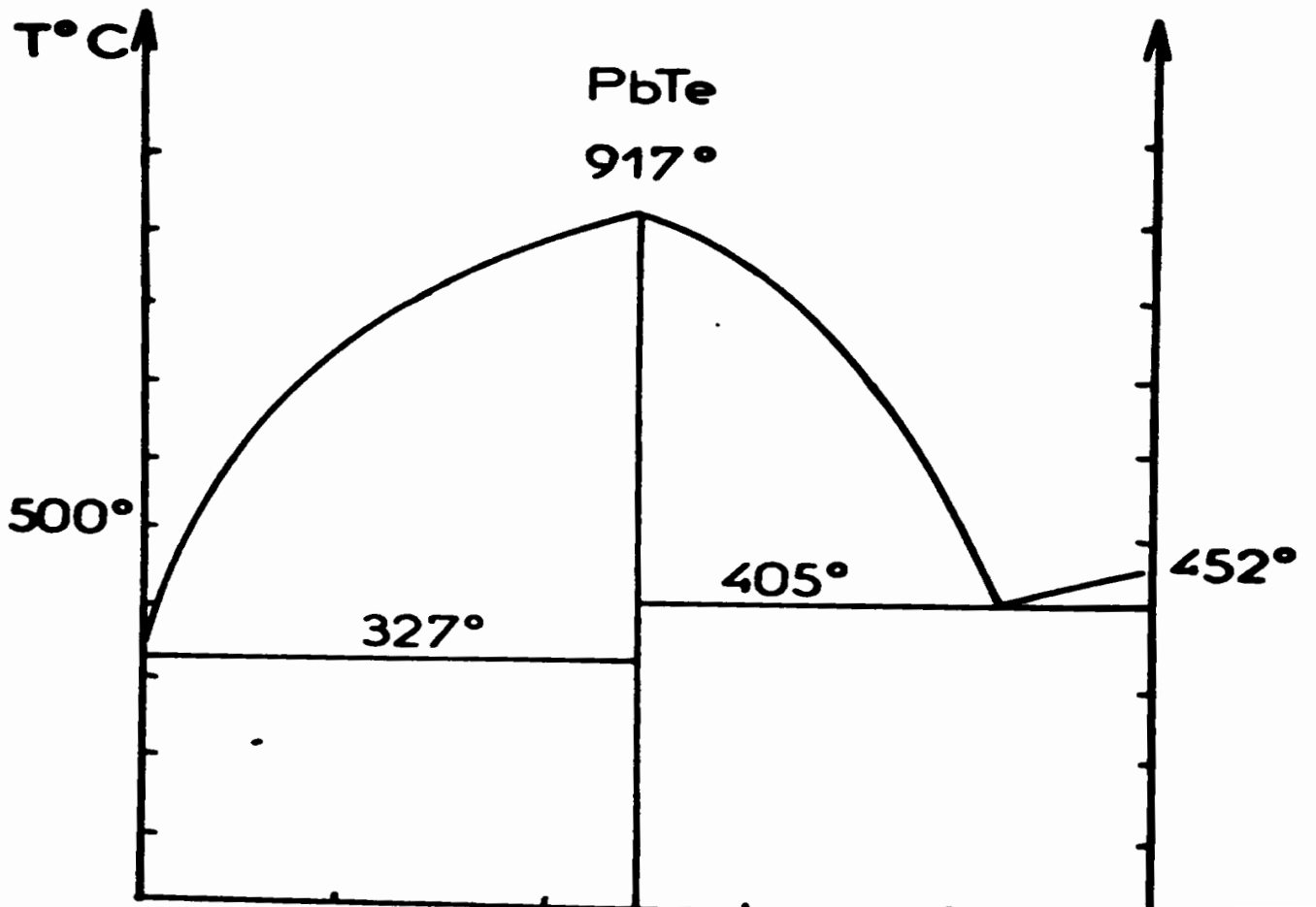


Figure 5



## I Les binaires constitutifs

### a) Le binaire or - tellure

Le diagramme du système Au - Te est décrit dans plusieurs mémoires concordants (3) (4) (5) et nous représentons sur la figure (4) le diagramme donné par Hansen (6). On y voit le composé Au Te<sub>2</sub> à fusion congruente à 464°C (température que nous retrouvons expérimentalement). Au Te<sub>2</sub> est un minéral connu sous le nom de calavérite, de maille élémentaire monoclinique (orthorhombique déformé) :

$$a = 7,19 \text{ \AA} \quad b = 4,41 \text{ \AA} \quad c = 5,08 \text{ \AA} \quad \beta \neq 90^\circ \quad (7)$$

Il existe un autre minéral, la krennérite, de formule Au<sub>2</sub> Te<sub>3</sub>, de maille orthorhombique, qui ne semble pas intervenir dans le diagramme binaire Au - Te.

### b) Le binaire plomb - tellure

Nous adoptons pour le système Pb - Te la description donnée par Hansen (8) et Abrikosov (9) figure (5), sans tenir compte de l'étroit domaine d'homogénéité existant autour de Pb Te (10) situé hors d'atteinte de nos méthodes expérimentales (Pb Te c. f. c. type NaCl :  $a = 6,433 \text{ \AA}$ )

### c) Le binaire Au-Pb

Plusieurs publications récentes traitent du diagramme Au-Pb (15,16,18) ; nous présentons une revue critique des résultats publiés comparés à notre propre étude menée par les méthodes classiques d'étude des alliages : ATD, ATDD, RX et métallographie.

#### 1) Données bibliographiques :

Le diagramme d'équilibre de phases du système Au-Pb est donné pour la première fois par Vogel en 1905 (11) (fig. 6). Dans cette description interviennent seulement deux composés définis intermétalliques  $Au_2Pb$  et  $AuPb_2$ .

Ce diagramme a été considéré comme valable par Elliott en 1965 (12) malgré la découverte par Fujiki en 1958 (14) du composé  $AuPb_3$  obtenu par dépôt de vapeurs métalliques d'or et de plomb sous vide. Nous avons pour notre part préparé, isolé et identifié des monocristaux de  $AuPb_3$  en 1971, la structure de ce composé ayant été décrite la même année par Wang et Giessen (15) (type  $V_3S$ ). La région riche en or du diagramme donné par Vogel prête également à discussion, puisque ce dernier note l'existence d'une ligne d'invariance à  $254^\circ C$  de part et d'autre du composé  $Au_2Pb$ . Kleppa et Clifton en 1951 (17) montrent que le composé  $Au_2Pb$  est métastable à température ordinaire. Une étude nouvelle et complète du diagramme Au-Pb s'avérait donc nécessaire. Récemment Bhattacharya et Reynolds (16) ont présenté un diagramme qui confirme nos propres résultats dans la région  $AuPb_3$  mais qui ne reprend pas la question de l'existence de  $Au_2Pb$  à basse température. Enfin une autre étude récente de Broek et Staats (18) (1972) donne des informations sur la stabilité du composé  $AuPb_2$  à basse température. Nous avons donc réétudié complètement le binaire Au-Pb et la figure 7 donne le diagramme que nous déduisons de cette étude expérimentale. Ce diagramme d'équilibre montre l'existence de trois composés,  $Au_2Pb$ ,  $AuPb_2$  et  $AuPb_3$ , tous trois à décomposition péritectique respectivement aux températures de  $(429 \pm 2)^\circ C$ ,  $(251 \pm 2)^\circ C$  et  $(217 \pm 2)^\circ C$ . Le composé  $Au_2Pb$  se décompose au-dessous de  $247^\circ C$  en  $AuPb_2$ , et Au. L'existence de cette décomposition est prouvée par des données métallographique et des données d'A.T.D.D. qui montrent l'existence de la double ligne d'invariance à  $251^\circ C$  (péritexie de  $AuPb_2$ ) et à  $247^\circ C$  (décomposition de  $Au_2Pb$ ).



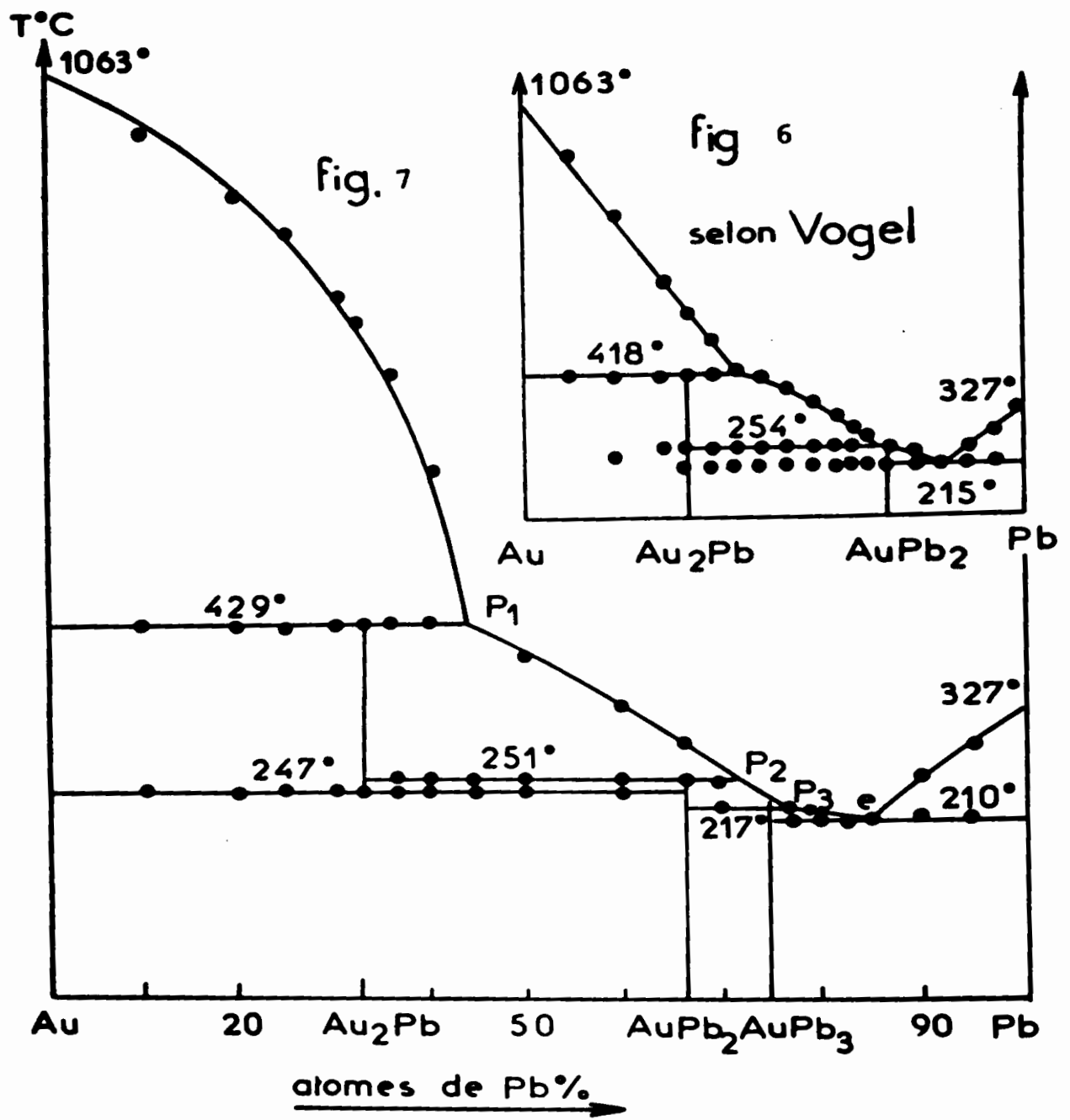


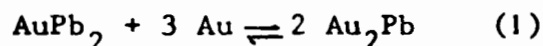
Diagramme d'équilibre du binaire Au-Pb

## 2) Domaine d'existence du composé $Au_2Pb$

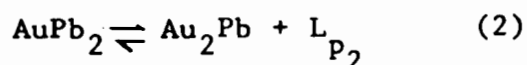
### a) Analyse thermique

La stabilité du composé  $Au_2Pb$  à basse température et le palier de décomposition de  $Au_2Pb$  en  $Au$  et  $AuPb_2$  restent les points les moins clairs du diagramme  $Au-Pb$ . Rappelons que cette instabilité avait été notée par Kleppa et coll. (17) sans qu'une température de décomposition soit clairement définie. C'est l'existence de deux lignes d'invariance à  $4^\circ C$  d'écart ( $247-251^\circ C$ ) dans la région située entre les compositions  $Au_2Pb$  et  $AuPb_2$  et le prolongement de l'invariant  $247^\circ C$  jusqu' l'or pur, qui nous conduit à penser que le composé  $Au_2Pb$  était instable au-dessous de  $247^\circ C$ . Cette double ligne est définie grâce à des thermogrammes d'A.T.D et d'A.T.D.D effectués sur de nombreux échantillons de décompositions situées entre  $Au_2Pb$  et  $AuPb_2$  dont les tracés sont schématisés sur la figure 8.

Les thermogrammes d'A.T.D. montrent en montée de température un accident dont la pente varie notablement, il s'agit en fait de deux accidents endothermiques, le premier de cinétique lente correspond à une réaction avec diffusion dans l'état solide :



Le second correspond à l'apparition du liquide (décomposition péritectique de  $AuPb_2$ ) :

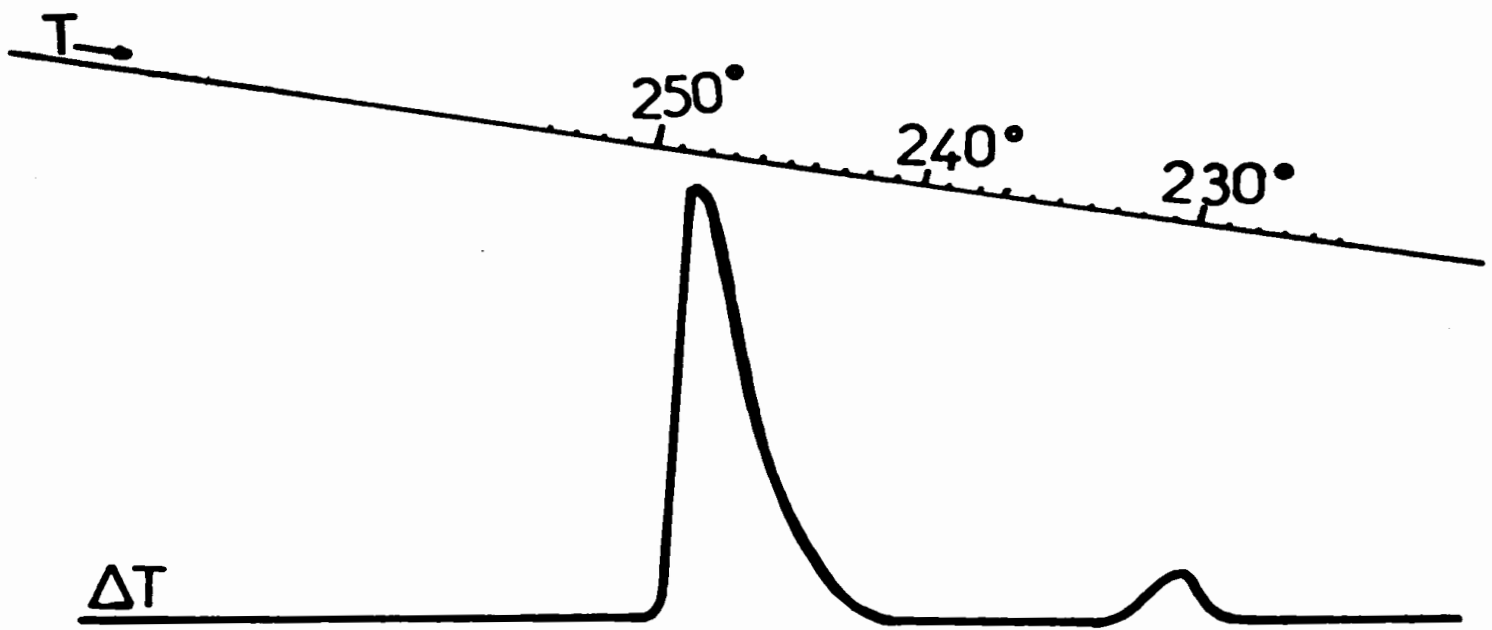


Les thermogrammes correspondant à la descente en température confirment ce point de vue, les deux accidents thermiques sont alors bien différenciés. Le premier correspond à la réaction péritectique (2), le second apparaissant avec un retard important est dû à la réaction (1) dans l'état solide.

Enfin, le tracé obtenu en A.T.D.D. montre indiscutablement l'existence des deux phénomènes thermiques distincts se succédant à  $4^\circ C$  d'intervalle.

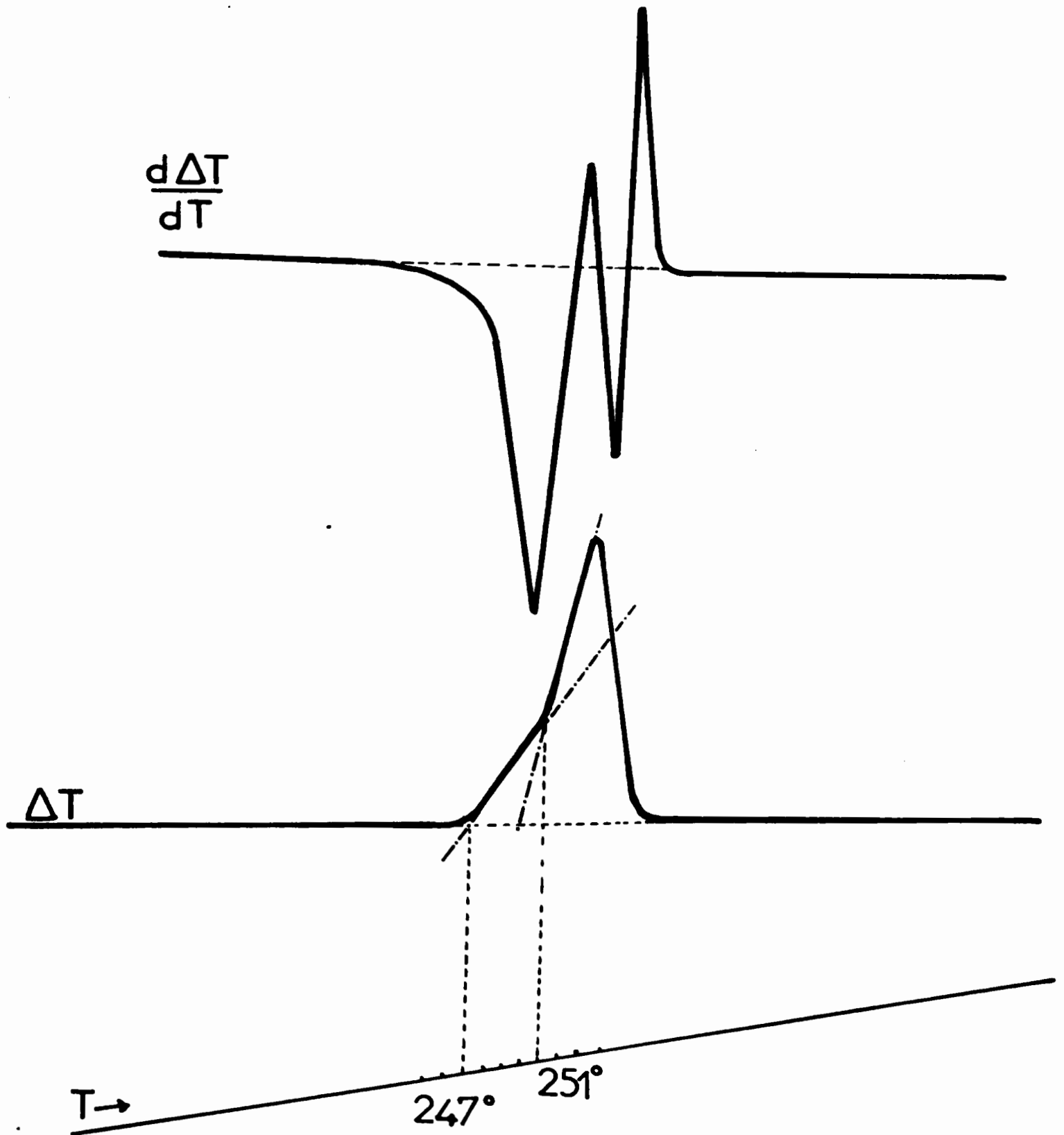
D'autre part, nous avons pu placer l'invariant de la décomposition péritectique de  $Au_2Pb$  (réaction  $Au_2Pb \rightleftharpoons Au + L_{p_1}$ ) à la température de  $429^\circ C$ . Cette température est sensiblement différente de la température donnée par Vogel (11) dans son diagramme initial ( $418^\circ C$ ), qui semble avoir été reprise sans vérification particulières dans d'autres publications (16,18). Nous plaçons la composition du point  $p_1$  à  $(43 \pm 2) \%$  en atomes de plomb.

Figure 8



Thermogramme(ATD) d'un alliage Au 50%-Pb 50%  
(températures décroissantes)

Figure 8



Thermogrammes (ATD et ATDD) d'un alliage  
 Au 50%-Pb 50% (températures croissantes)

Nous avons recherché la preuve de la décomposition de  $Au_2Pb$  par analyse aux rayons X sur poudres. Cette preuve indiscutable serait constituée par des clichés obtenus sur chambre de Guinier-Lenné avec variation de la température, malheureusement pour des raisons liées à la malléabilité de l'or et à la grande dureté de  $AuPb_2$  il est impossible d'obtenir une poudre homogène correspondant à la composition 2 Au-1 Pb. Cette expérience pourrait être également tentée en utilisant un échantillon du composé  $Au_2Pb$  recuit au-dessus de  $247^\circ C$  puis trempé à la température ordinaire. Le simple broyage d'un tel échantillon, comme l'ont montré Kleppa et coll. (17) conduit à la décomposition du composé  $Au_2Pb$  en Au et  $AuPb_2$ .

Nous avons pu procéder à l'analyse radiocristallographique de poudres provenant d'échantillons de composition  $Au_2Pb$ , recuits 200 h à  $400^\circ C$ , trempés, puis étudiés en A.T.D. et refroidis lentement à la vitesse de  $2^\circ C. mn^{-1}$ .

Dans ces conditions, le diagramme de poudre montre nettement les réflexions de  $AuPb_2$  il demeure cependant des réflexions de faible intensité que l'on peut attribuer à  $Au_2Pb$ . La transformation  $2Au_2Pb \rightleftharpoons 3Au + AuPb_2$  est certainement très lente et la persistance de  $Au_2Pb$  au-dessous de la température de  $247^\circ C$  confirme les données de Broeket coll. (18).

Le tableau I donne les raies de  $Au_2Pb$  et  $AuPb_3$  que nous avons mesurées.

### c) Analyse métallographique.

L'examen métallographique et l'emploi d'une chambre de haute température couplée avec le microscope aurait également dû permettre de résoudre la question de l'instabilité de  $Au_2Pb$  à basse température. Ici encore, nos essais se sont heurtés à une difficulté due à la séparation physique des phases Au et  $AuPb_2$ . L'échantillon de  $Au_2Pb$ , obtenu par recuit (200 h à  $400^\circ C$ ), trempé puis convenablement poli, est observé au microscope métallographique, en fonction de la température. Au refroidissement on observe qu'au-dessous de  $250^\circ C$  environ, l'observation devient impossible, la surface de l'échantillon devenant rugueuse et irrégulière par suite de la séparation des phases Au et  $AuPb_2$ .

Des observations métallographiques ont pu être faites à température ordinaire sur des échantillons recuits (200 h à  $400^\circ C$ ) refroidis à diverses vitesses allant de  $0,1^\circ Cmn^{-1}$  à  $2^\circ Cmn^{-1}$ .

Nous montrons sur la figure 9 les clichés correspondant à deux essais. La figure (a) correspond à un refroidissement lent d'un alliage ( $0,1mn^{-1}$ ); on peut y voir deux phases seulement; Au et  $AuPb_2$ , identifiables par leurs microdureté. La figure (b) correspond à un refroidissement plus rapide ( $0,2^\circ Cmn^{-1}$ )

TABLEAU I

Diagramme de DEBYE et SCHERRER  
de  $\text{Au}_2\text{Pb}$  (type  $\text{MgCu}_2$ )

Intensités	d	h k l
m	2,798	2 2 0
FF	2,386	3 1 1
m	2,290 <sub>5</sub>	2 2 2
f	1,618	4 2 2
F	1,522	{ 5 1 1 3 3 3
F	1,400	4 4 0
f	1,252 <sub>5</sub>	6 2 0
m	1,210	5 3 3
m	1,194	6 2 2
f	1,060	6 4 2
F	1,033	{ 5 3 3 7 3 1
f	0,991	8 0 0
f	0,935	6 6 0
F	0,917	7 5 1
F	0,910	6 6 2
f	0,846	6 6 4
m	0,832	9 3 1
m	0,810	8 4 4

Diagramme de DEBYE et SCHERRER  
de  $\text{AuPb}_3$

Intensités	d	h k l
m	2,908	3 2 1
f	2,831	3 3 0
F	2,806	1 1 2
f	2,680	4 2 0
F	2,616	4 1 1
F	2,434	2 2 2
f	2,354	5 1 0
f	2,343	3 1 2
ff	2,113	4 0 2
ff	2,050	5 2 1
f	1,872	6 1 1
m	1,699	7 1 0
f	1,657	6 0 2
m	1,634	7 1 1
f	1,587	7 2 1
f	1,525	6 5 0
f	1,471	{ 0 0 4 5 2 3
f	1,441	{ 7 4 1 8 1 1
f	1,395	{ 6 1 3 2 2 4
f	1,366	8 3 1
f	1,336	8 4 0
ff	1,323	9 1 0
m	1,311	4 1 4
m	1,296	9 0 1
f	1,263	{ 9 2 1 7 6 1
f	1,253	{ 5 0 4 4 3 4

mais peut s'expliquer par la cinétique lente de la réaction de décomposition de  $Au_2Pb$ .

Les résultats que nous venons d'exposer permettent donc de faire le point sur le domaine d'existence de  $Au_2Pb$  : lorsque la température s'élève il existe un phénomène endothermique à  $247^\circ C$  de cinétique lente suivi par une réaction péritectique à  $251^\circ C$ . Ce phénomène endothermique correspond à la formation de  $Au_2Pb$  à partir de  $Au$  et  $AuPb_2$ . Des données thermodynamiques citées par Hultgren et coll (19) donnent pour cette formation une chaleur de  $125 \pm 220 \text{ cal. at. g}^{-1}$ , il règne évidemment une incertitude quant au signe de cette chaleur, mais une chaleur endothermique correspondant à nos résultats expérimentaux et à l'instabilité de  $Au_2Pb$  à basse température n'est pas exclue.

### 3) Décompositions péritectiques

L'analyse thermique différentielle montre dans la région de composition riche en plomb (teneur des alliages supérieurs à 60 % en atomes de plomb), plusieurs lignes de température invariante. Nous avons tout d'abord retrouvé la décomposition péritectique de  $AuPb_2$  à  $251^\circ C$  jusqu'à la composition du péritectique  $p_2$  à  $(71 \pm 2) \%$  en atomes de plomb. Ces valeurs sont en accord avec celles de nombreux auteurs (16,18). Le composé  $AuPb_2$  de type cristallin  $CuAl_2$  (quadratique) et de paramètres,

$$a = 7,32 \text{ \AA} \quad c = 7,65 \text{ \AA}$$

est bien connu (12) et ne présente pas de difficultés de préparation ni d'identification.

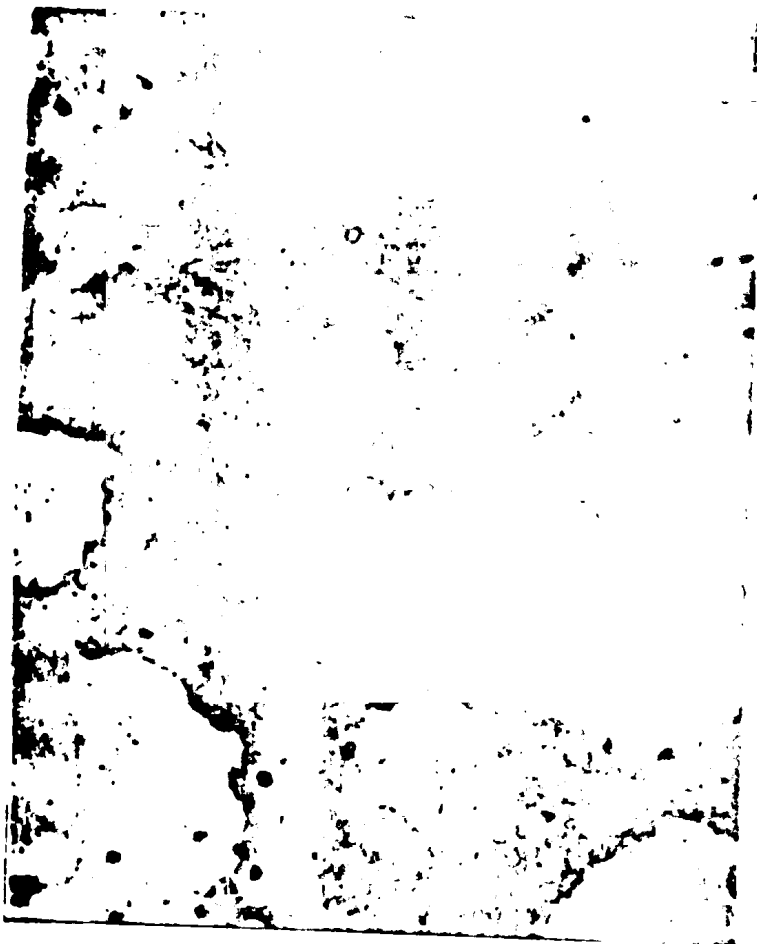
Au delà de la composition de  $AuPb_2$  (66 % en atomes de plomb), nous voyons apparaître un nouvel invariant à  $(217 \pm 2)^\circ C$  qui pourrait correspondre à la décomposition péritectique du composé  $AuPb_3$ , signalé par Fujiki (14) en 1958, mais préparé dans des conditions spéciales de dépôt de vapeurs métalliques d'or et de plomb sous vide. En recuisant longuement (120 h) au-dessous de  $200^\circ C$ , les préparations de compositions  $AuPb_3$  nous avons préparé des monocristaux que nous avons étudié par rayons X. Nous avons ainsi identifié une maille quadratique de paramètres

$$a = 11,98 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad c = 5,89 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

qui correspond à la maille décrite par Fujiki.

Les conditions systématiques de réflexion ont été déterminées sur des clichés de chambre de Weissenberg :

$$h \ k \ l : \quad h+k+l = 2n$$



a (X 250)



b (X 250)

Figure 10

a (X 250)



b (X 250)





Nous avons mesuré la masse spécifique ( $\rho = 12,9 \text{ g. cm}^{-3}$ ) qui permet de placer huit masses formulaires par maille.

Récemment une étude structurale de  $\text{AuPb}_3$  a été publiée par Wang et coll. (15) qui attribue à  $\text{AuPb}_3$  le groupe d'espace  $I 42 m$  et le type structural  $V_3S$ .

Outre la démonstration de l'existence de  $\text{AuPb}_3$  par mesures thermiques et analyse RX, nous avons cherché la confirmation par métallographie et mesures de microdureté de l'existence des domaines biphasés contenant  $\text{AuPb}_2$  et  $\text{AuPb}_3$  d'une part,  $\text{AuPb}_3$  et Pb d'autre part. La figure (10) montre les clichés obtenus pour un alliage de composition  $\text{AuPb}_2 - \text{AuPb}_3$ , recuit 190 h dans les mêmes conditions que  $\text{AuPb}_3$ . Le cliché (a) montre deux phases révélées par attaque à l'acide nitrique au demi ( $\text{AuPb}_3$  en sombre,  $\text{AuPb}_2$  en clair). Le cliché (b) illustre la mesure de la microdureté de chacune des deux phases sous une charge de 10 g.

$$\text{AuPb}_2 : 310 \text{ Hv en Kg/mm}^2$$

$$\text{AuPb}_3 : 162 \text{ Hv en Kg/mm}^2$$

Aucune de ces valeurs ne pouvant être attribuée à la microdureté du plomb l'existence du composé  $\text{AuPb}_3$  est donc indiscutable.

### Conclusions

Le diagramme d'équilibre de phases que nous proposons, confirme donc les résultats des travaux récents, et apporte une explication cohérente de l'instabilité du composé  $\text{Au}_2\text{Pb}$  à basse température.

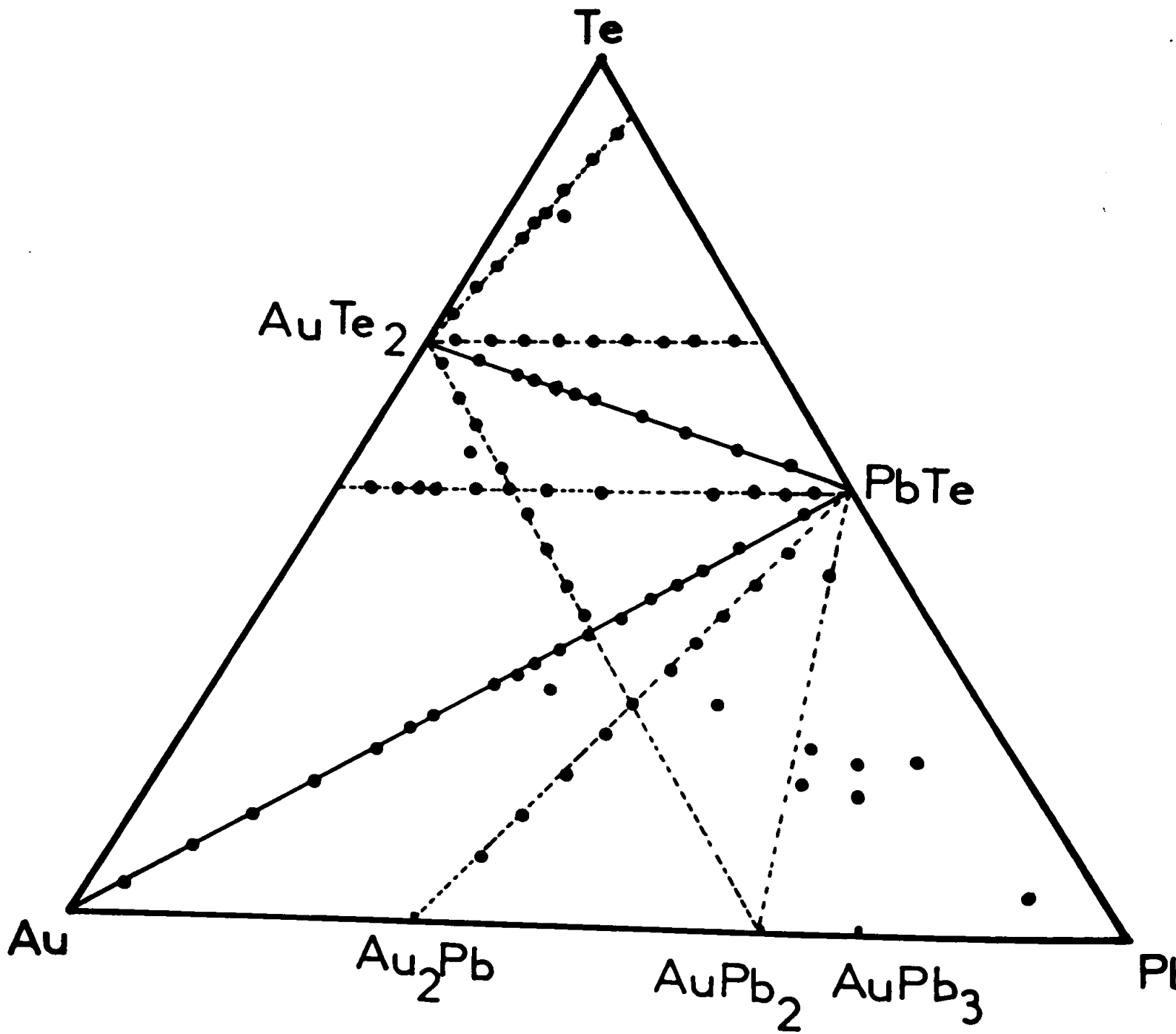


Figure 11

Etude expérimentale du système Au-Pb-Te

## II Etude expérimentale-triangulation

L'étude expérimentale du système a été conduite sur cent dix alliages dont les compositions sont indiquées sur la figure 11. Ces alliages sont préparés selon la méthode générale décrite au chapitre I en utilisant le programme de chauffage suivant :

- 24 heures à 350°C (fusion du Pb à 327°C),
- 24 heures à 500°C (fusion du Te à 452°C),
- montée progressive jusqu'à 1100°C (fusion de Au à 1063°C),
- redescente lente jusqu'à la température ambiante.

### 1. Triangulation.

Il est évident que la ligne  $\text{AuTe}_2 - \text{PbTe}$  se comporte comme une ligne d'invariance dans le ternaire Au - Pb - Te. Nous montrerons, par ailleurs, qu'il s'agit d'une ligne quasi-binaire. D'autre part, l'une des lignes Au - PbTe ou  $\text{AuTe}_2 - \text{Pb}$  doit se comporter comme une ligne d'invariance. Nous utilisons la "méthode des croix" en préparant l'alliage commun à ces deux lignes de composition :

Pb : 40 atomes pour cent,

Au : 20 atomes pour cent,

Te : 40 atomes pour cent,

dont l'étude radiocristallographique montre qu'il est constitué des deux phases Au et PbTe (tableau II). La ligne Au - PbTe est donc une ligne d'invariance du système ternaire ; nous montrerons plus bas qu'il s'agit également d'une ligne quasi-binaire.

### 2. La ligne $\text{AuTe}_2 - \text{PbTe}$ (figure 12a).

Onze alliages ont été étudiés sur cette ligne. La courbe de TAMMAN et les courbes des accidents thermiques de liquidus permettent de placer le point eutectique à la composition suivante :

Au : 27,9 atomes pour cent ou 77,5 % du  $\text{AuTe}_2$ ,

Pb : 8,1 atomes pour cent ou 22,5 % du PbTe ,

Te : 64 atomes pour cent

**et à la température de 426°C.**

TABLEAU II

Diagramme de DEBYE et SCHERRER de l'alliage { Pb : 40 atomes p. 100  
 Au : 20 atomes p. 100  
 Te : 40 atomes p. 100

d.	Pb Te	Au	d.	Pb Te	Au
	h k l	h k l		h k l	h k l
3,254	1 1 1		1,179		2 2 2
2,360		1 1 1	1,143	4 4 0	
2,286	2 2 0		1,079	{ 6 0 0 2 4 4	
2,045		2 0 0	1,022	6 2 0	4 0 0
1,951	3 1 1		0,976	6 2 2	
1,866	2 2 2		0,937		3 3 1
1,818	4 0 0		0,913		4 2 0
1,446	4 2 0		0,896	6 4 0	
1,320	4 2 2		0,864	6 4 2	
1,232		3 1 1	0,834	4 2 2	

Figure 12

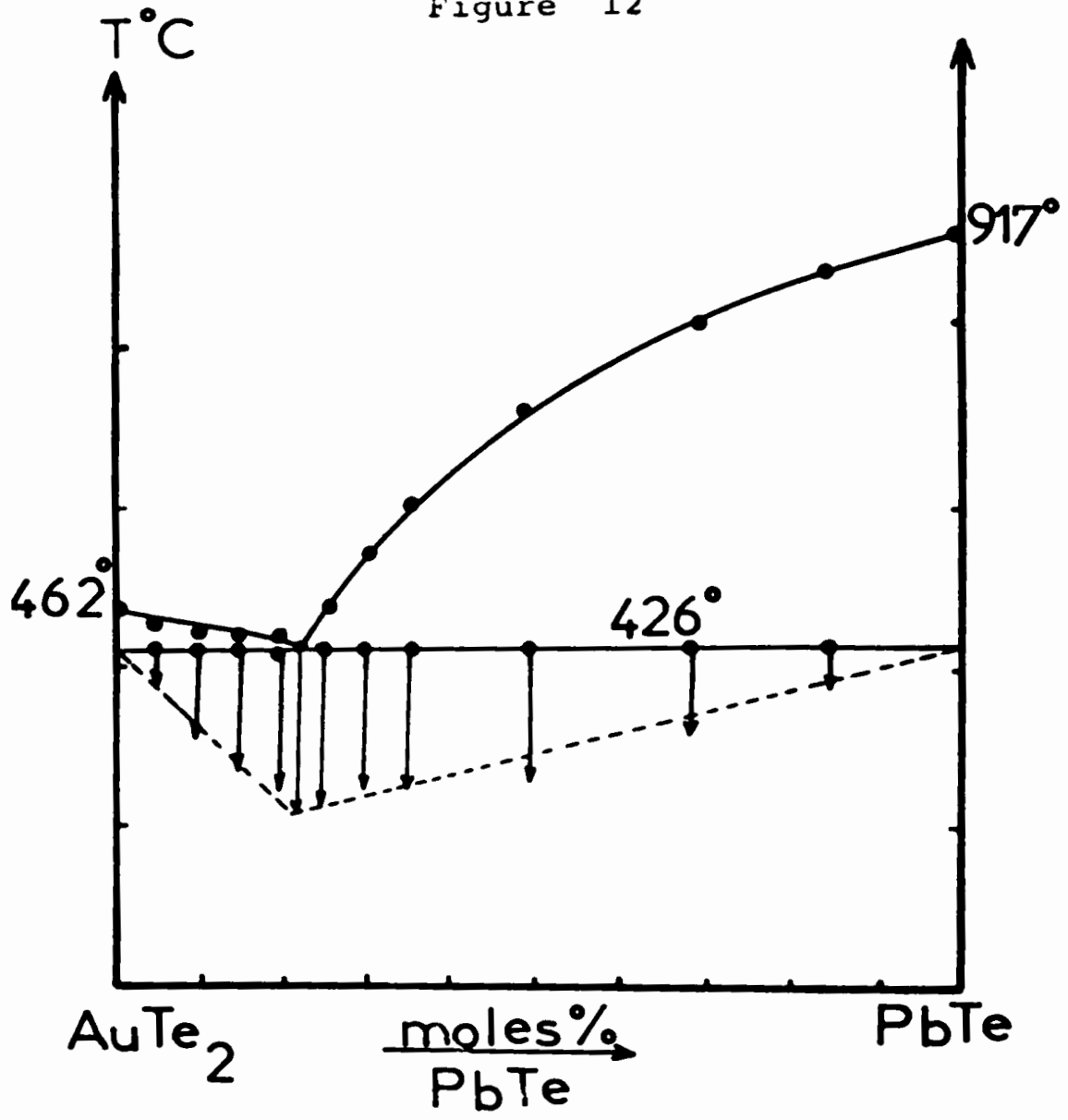
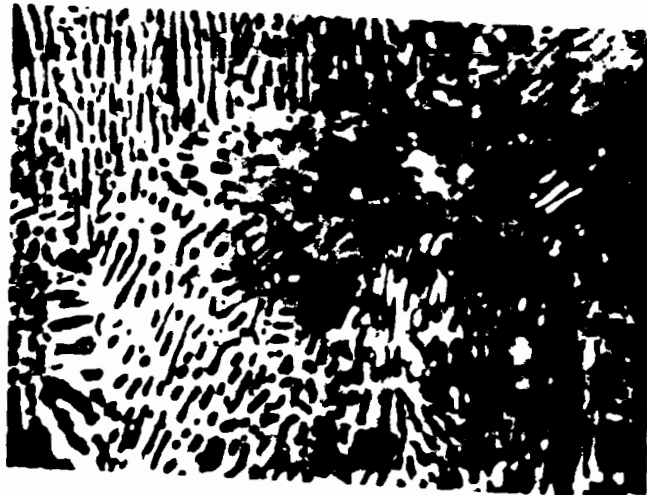


Figure 13



L'étude radiocristallographique et métallographique des alliages de cette ligne montre constamment deux phases. Aucune variation de paramètre de ces phases n'est décelable sur les diagrammes de DEBYE et SCHERRER, ce qui laisse supposer qu'il n'y a pas de solution solide de  $\text{AuTe}_2$  dans  $\text{PbTe}$  et vice versa. La figure 13. montre le cliché métallographique d'un alliage situé très près de l'eutectique (grossissement 945 -  $\text{AuTe}_2$  en clair,  $\text{PbTe}$  en sombre).

D'autre part, les thermogrammes obtenus par analyse thermique différentielle des alliages situés de part et d'autre de la ligne  $\text{AuTe}_2$  -  $\text{PbTe}$  révèlent des accidents thermiques caractéristiques d'eutectiques ternaires à  $388^\circ\text{C}$  et  $402^\circ\text{C}$  (figure 21 ). La ligne  $\text{AuTe}_2$  -  $\text{PbTe}$  dont le point eutectique est à la température de  $426^\circ\text{C}$  est donc une ligne quasi-binaire.

### 3. La ligne Au - $\text{PbTe}$ .

La figure 14 montre le diagramme correspondant à cette ligne; ce diagramme est très simple et comparable au précédent.

La réaction eutectique à  $748^\circ\text{C}$  est totale pour la composition suivante :

Pb : 30 atomes pour cent ,

Au : 40 atomes pour cent ,

Te : 30 atomes pour cent .

La courbe de TAMMAN est en accord relatif avec cette composition. L'analyse radiocristallographique et métallographique permettent également d'affirmer qu'il n'existe pas de solution solide au voisinage de  $\text{PbTe}$ , ni de l'or.

La figure 15 montre le cliché métallographique obtenu pour un alliage situé très près de la composition eutectique. La structure micrographique est typiquement celle d'un eutectique :

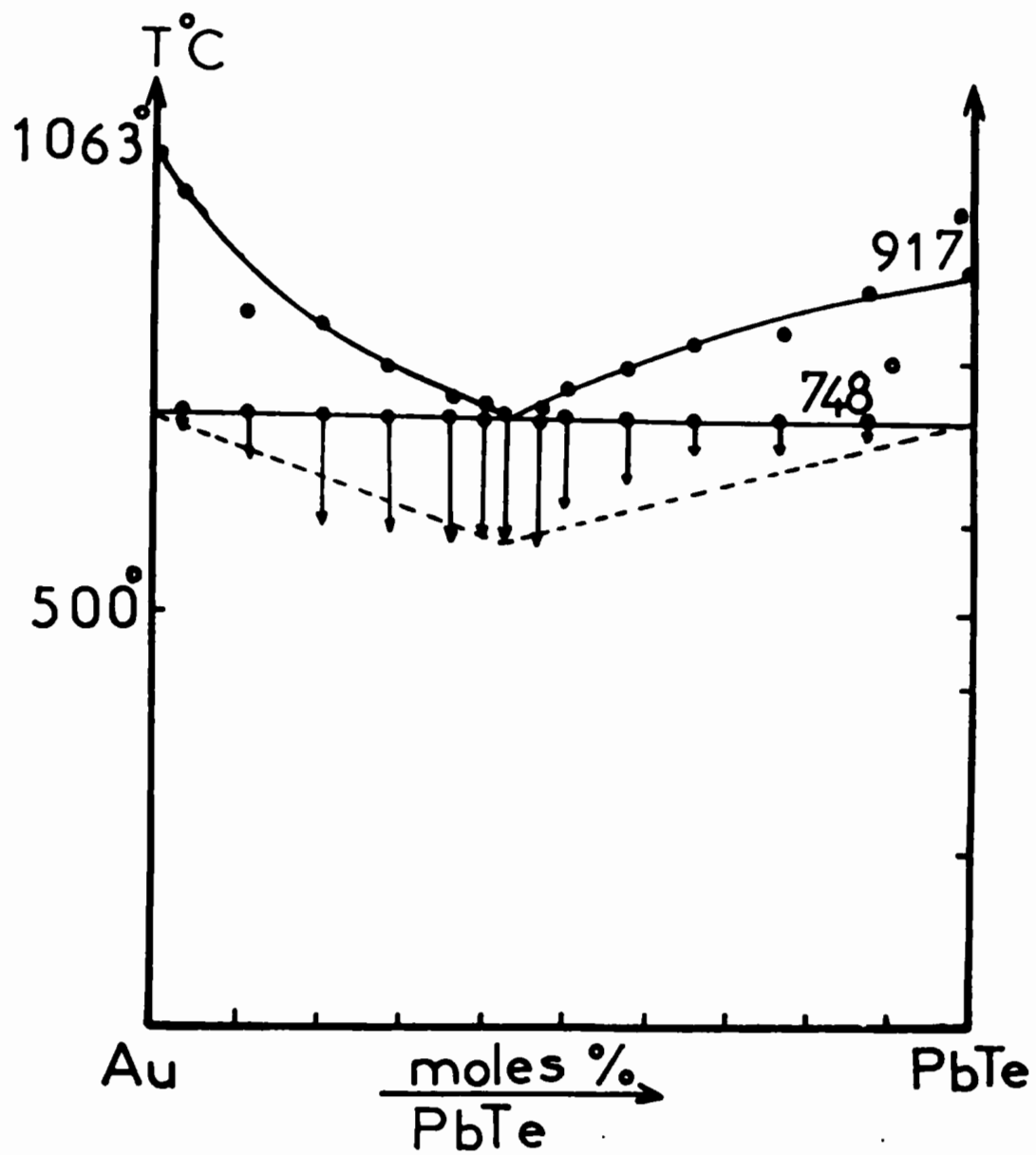


Figure 15

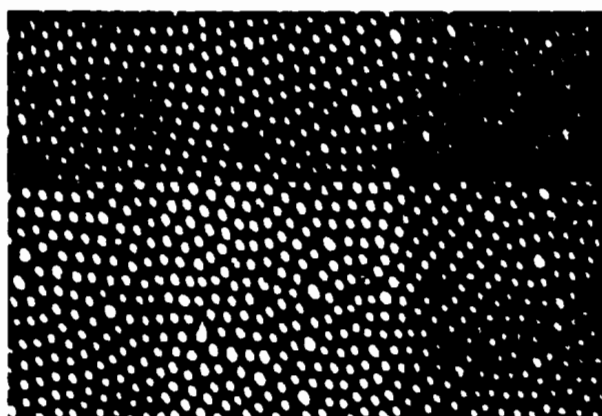
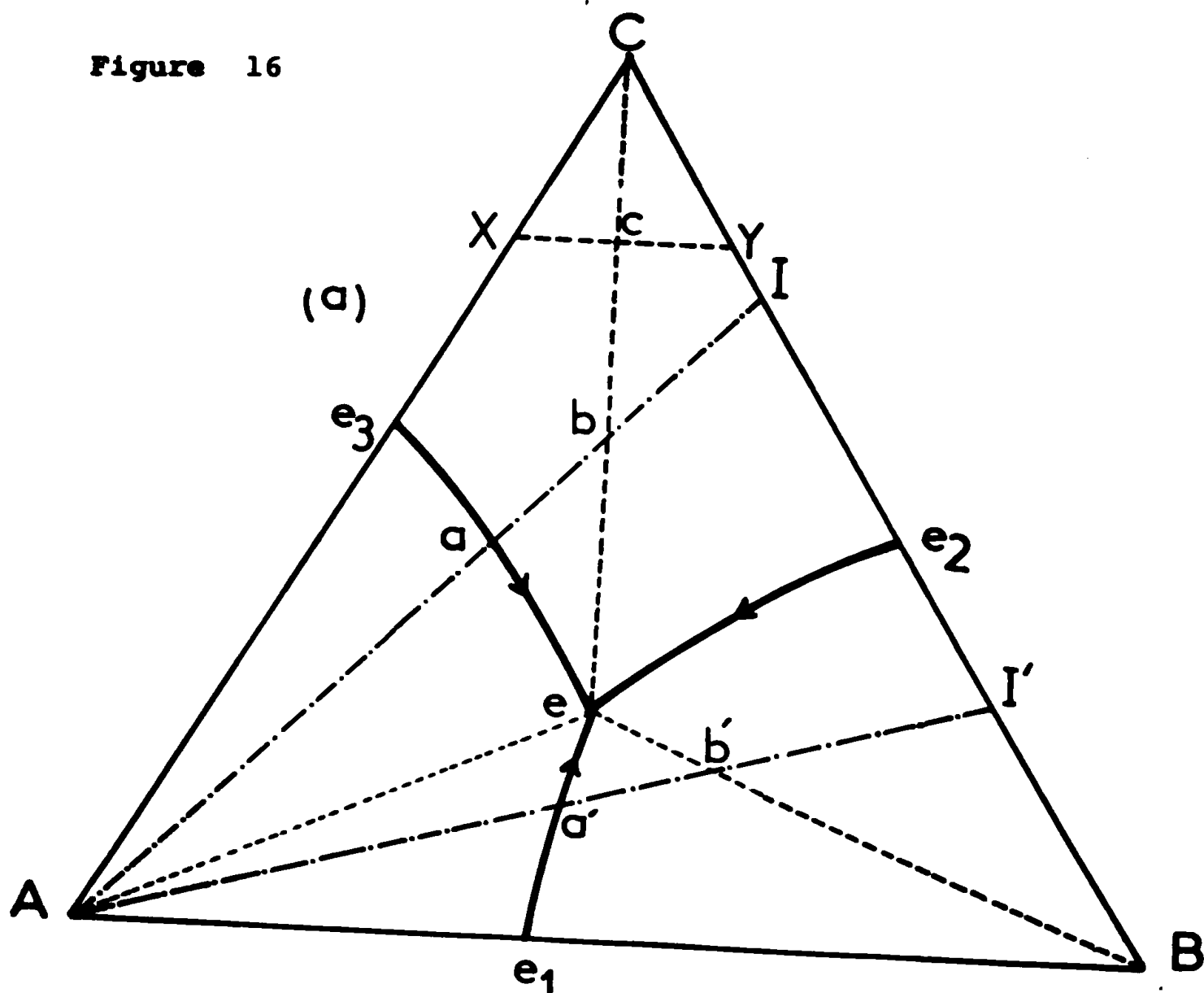


Figure 16





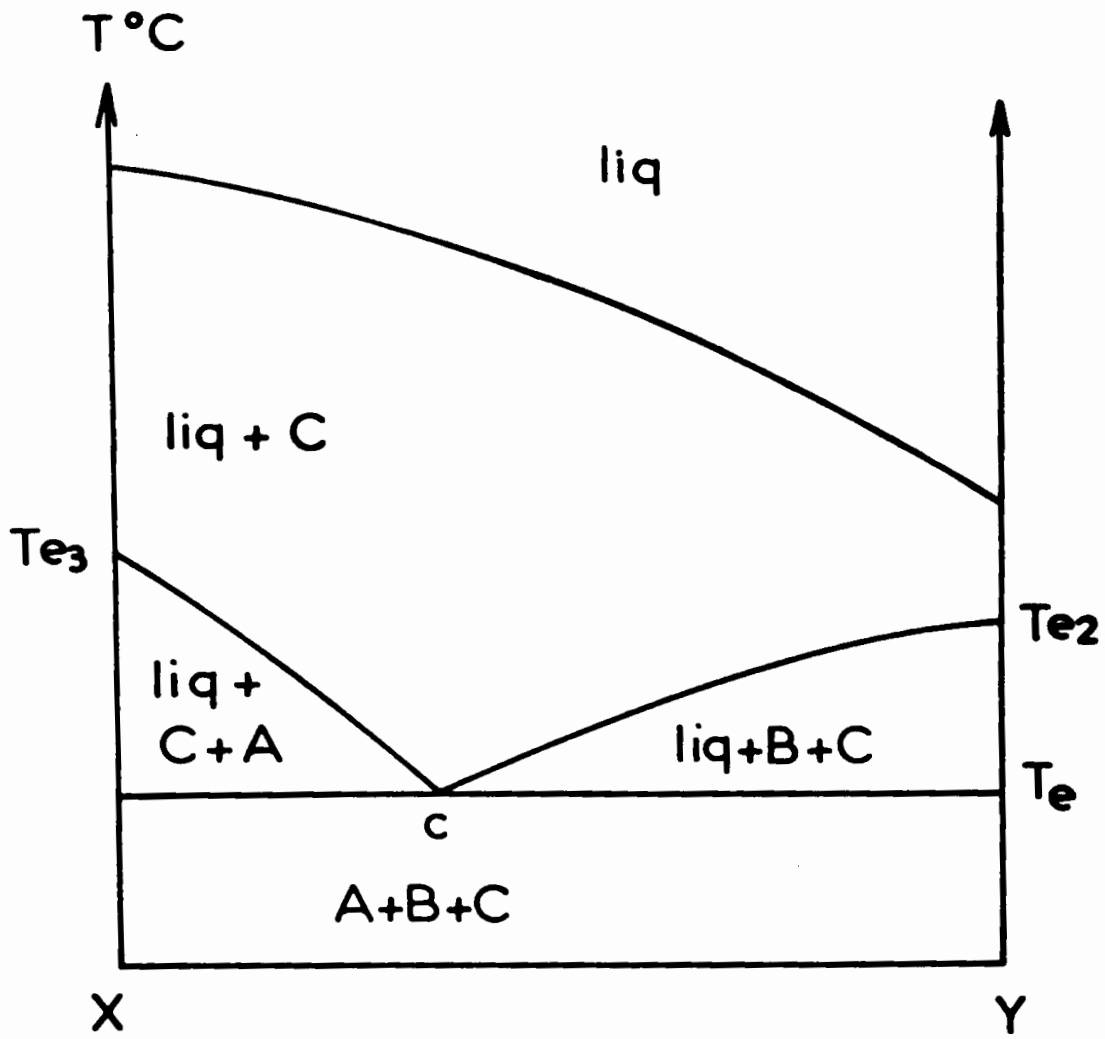
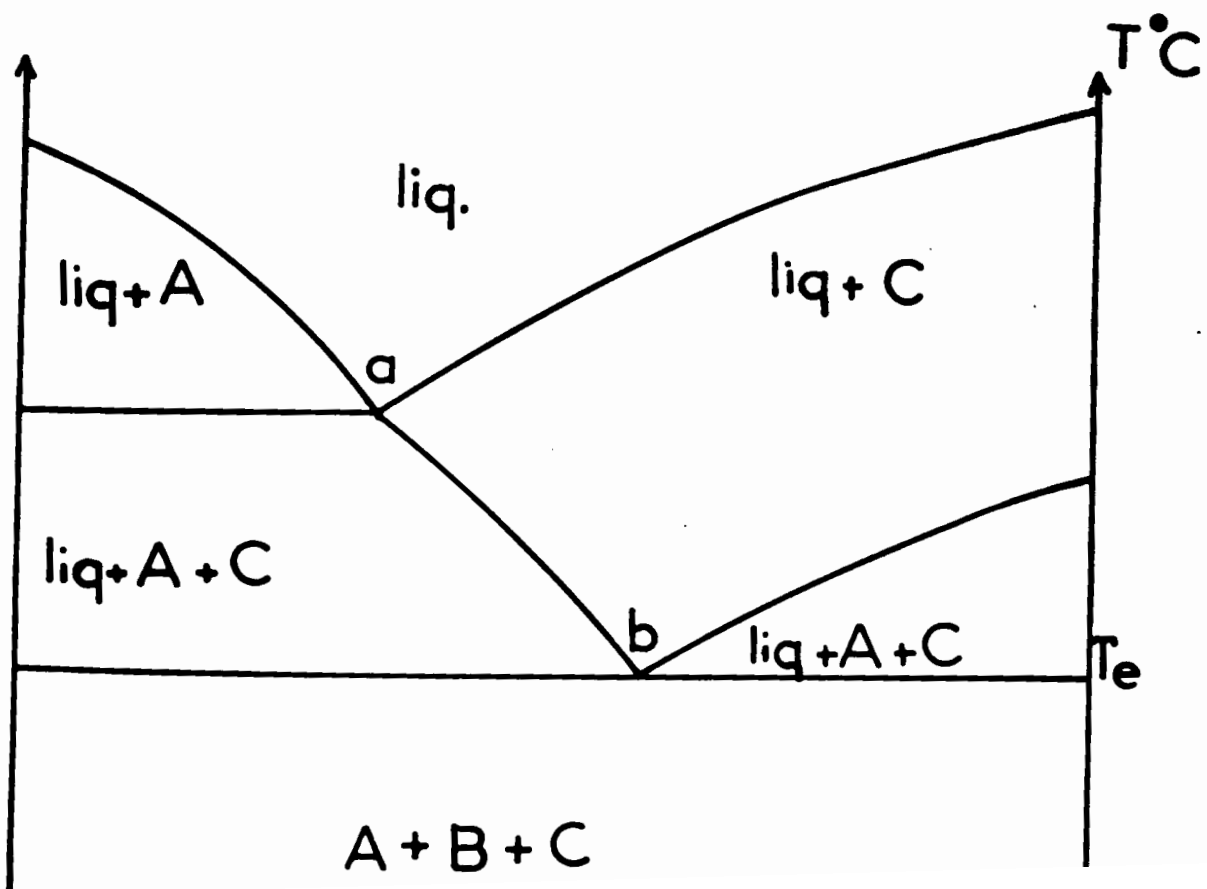


Figure 17



La ligne Au - PbTe est bien une ligne quasi-binaire séparant le ternaire AuTe<sub>2</sub> - PbTe - Au (eutectique à 402°C) et le triangle Au - PbTe - Pb dans lequel nous montrerons l'existence d'une succession de trois réactions péritectiques, d'une réaction de décomposition dans l'état solide (correspondant à Au<sub>2</sub>Pb) et d'une réaction eutectique ternaire au voisinage du plomb (210°C) (figure 21).

### III/ - DETERMINATION DE LA POSITION D'UN EUTECTIQUE TERNAIRE DANS LE CAS GENERAL.

Soit un diagramme ternaire simple, A , B , C (figure 16 ), constitué par trois binaires AB , BC , CA ne comportant chacun qu'un seul eutectique e<sub>1</sub> , e<sub>2</sub> , e<sub>3</sub> . Le plan de la réaction eutectique ternaire contient les trois droites horizontales A<sub>e</sub> , B<sub>e</sub> , C<sub>e</sub> sur lesquelles s'articulent les surfaces réglées limitées par les vallées eutectiques et les axes des composés A, B et C. Si l'on considère une coupe A I du ternaire, on voit que le point b se situe sur la droite C<sub>e</sub> ; il suffit donc de déterminer expérimentalement le point b pour déterminer la direction C<sub>e</sub> (figure 17 ). Une autre coupe A I' définira la direction B<sub>e</sub> grâce à la détermination de b'. On placera ainsi le point e à l'intersection des deux droites Bb' et Cb.

On pourrait également étudier des coupes telles que X Y (figure 16 ) qui permettraient de définir l'eutectique par l'intersection de droites telles que Cc mais nous préférons la première méthode que nous jugeons plus intéressante car elle permet de déterminer également le tracé des vallées eutectiques (points a et a').

D'autre part, afin de définir exactement la position de l'eutectique e il est commode de mettre les droites Cb et Bb' en équation dans le système d'axes à 60° utilisé pour décrire le ternaire. Les coordonnées du point eutectique sont alors facile-

IV/ - RECHERCHE DE LA POSITION DE L'EUTECTIQUE TERNAIRE DE LA PORTION

DU SYSTEME AuTe<sub>2</sub> - PbTe - Te (figure 19 ).

Nous avons préparé les alliages correspondant aux deux coupes :

AuTe<sub>2</sub> - I ( 6,66 atomes pour cent en Pb) - 11 alliages,

AuTe<sub>2</sub> - I' (33,33 atomes pour cent en Pb) - 10 alliages.

aboutissant de part et d'autre de l'eutectique binaire e<sub>1</sub> situé à 14,5 atomes de Pb pour cent.

Les figures 20 -a et 20-b montrent le diagramme obtenu par A.T.D. pour les deux coupes qui permettent de définir les coordonnées des points b et b' d'intersection avec les droites joignant AuTe<sub>2</sub> et Te à l'eutectique ternaire ; ces coordonnées sont les suivantes :

atomes pour cent	Au	Pb	Te
b	6,666	26,666	66,666
b'	10,416	4,583	85,000

Sachant que l'équation d'une droite dont on connaît deux points A et B de coordonnées (x<sub>1</sub> , y<sub>1</sub>) et (x<sub>2</sub> , y<sub>2</sub>) peut s'écrire

$$y = x \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} + y_1 - x_1 \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

On établit ainsi les équations des droites Te-b et PbTe-b' en prenant comme axe Ox l'axe Au-Pb (x = teneur en Pb), comme axe oy l'axe AuTe (y = teneur en Te)(figure 19 ).

1) Equation de la droite Te-b ( $Ox = Au-Pb$  -  $Oy = Au-Te$ )

$$\text{Te} \left\{ \begin{array}{l} x_1 = 0 \\ y_1 = 100 \end{array} \right. \quad \text{b} \left\{ \begin{array}{l} x_2 = 4,583 \\ y_2 = 85,00 \end{array} \right.$$

$$(1) y = -3,273 x + 100.$$

2) Equation de la droite PbTe-b'

$$\text{PbTe} \left\{ \begin{array}{l} x_1 = 50 \\ y_1 = 50 \end{array} \right. \quad \text{b} \left\{ \begin{array}{l} x_2 = 22,666 \\ y_2 = 66,666 \end{array} \right.$$

$$(2) y = -0,714 x + 85,710.$$

En égalant (1) et (2) il vient :  $\left\{ \begin{array}{l} x = 5,585 \text{ atomes Pb pour cent ,} \\ y = 81,721 \text{ atomes Te pour cent.} \end{array} \right.$

On peut donc fixer la position de l'eutectique ternaire aux coordonnées suivantes :

$$e \left\{ \begin{array}{l} \text{Pb : } 5,6 \text{ atomes pour cent ,} \\ \text{Te : } 81,7 \text{ atomes pour cent ,} \\ \text{Au : } 12,7 \text{ atomes pour cent .} \end{array} \right.$$

Un thermogramme réalisé pour un alliage ayant exactement cette composition montre un seul accident thermique à 388°C présentant un très léger épaulement qui prouve que la composition calculée est presque exactement celle de l'eutectique théorique du ternaire  $AuTe_2 - PbTe - Te$ .

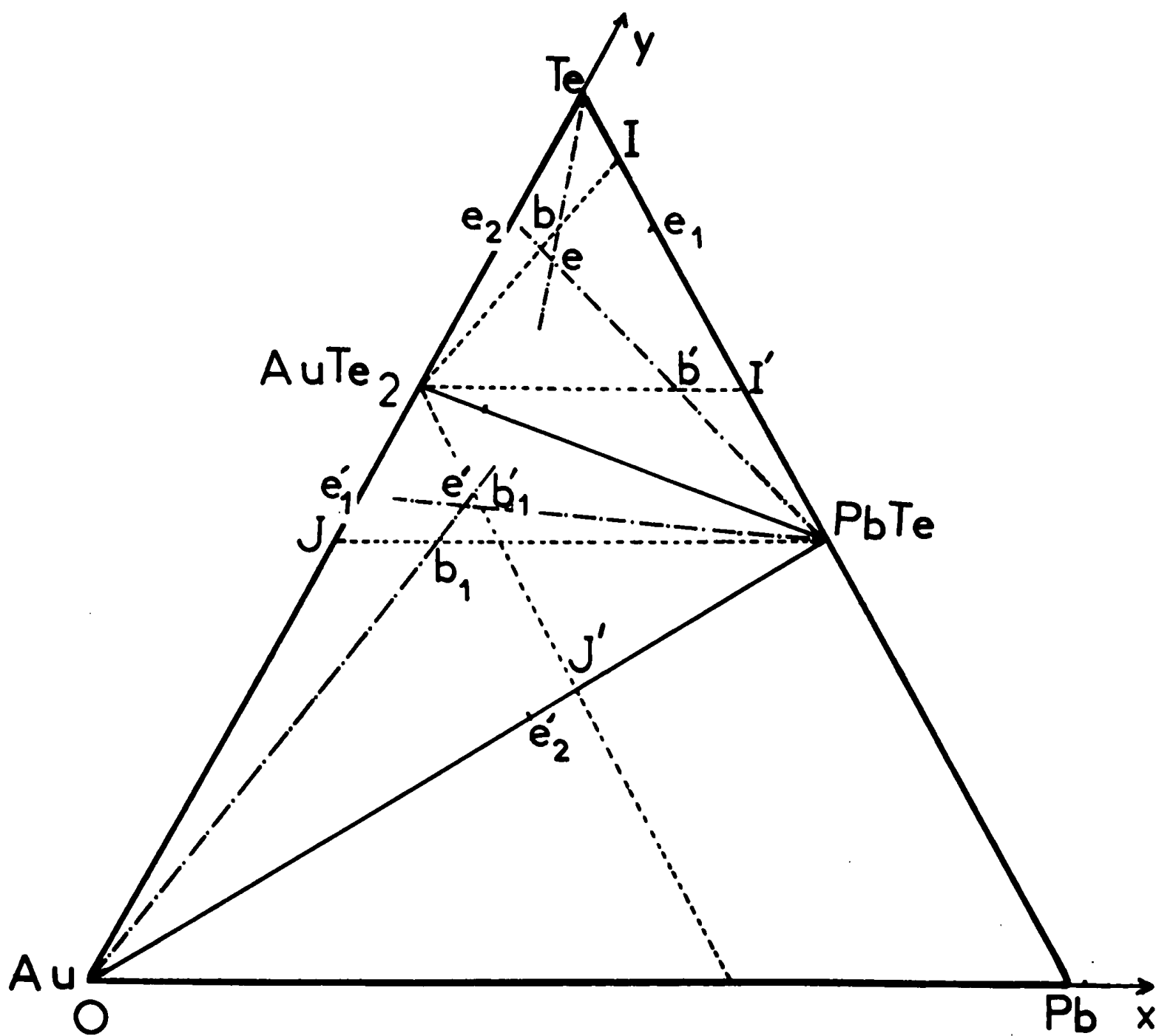


Figure 19

Figure 20 a

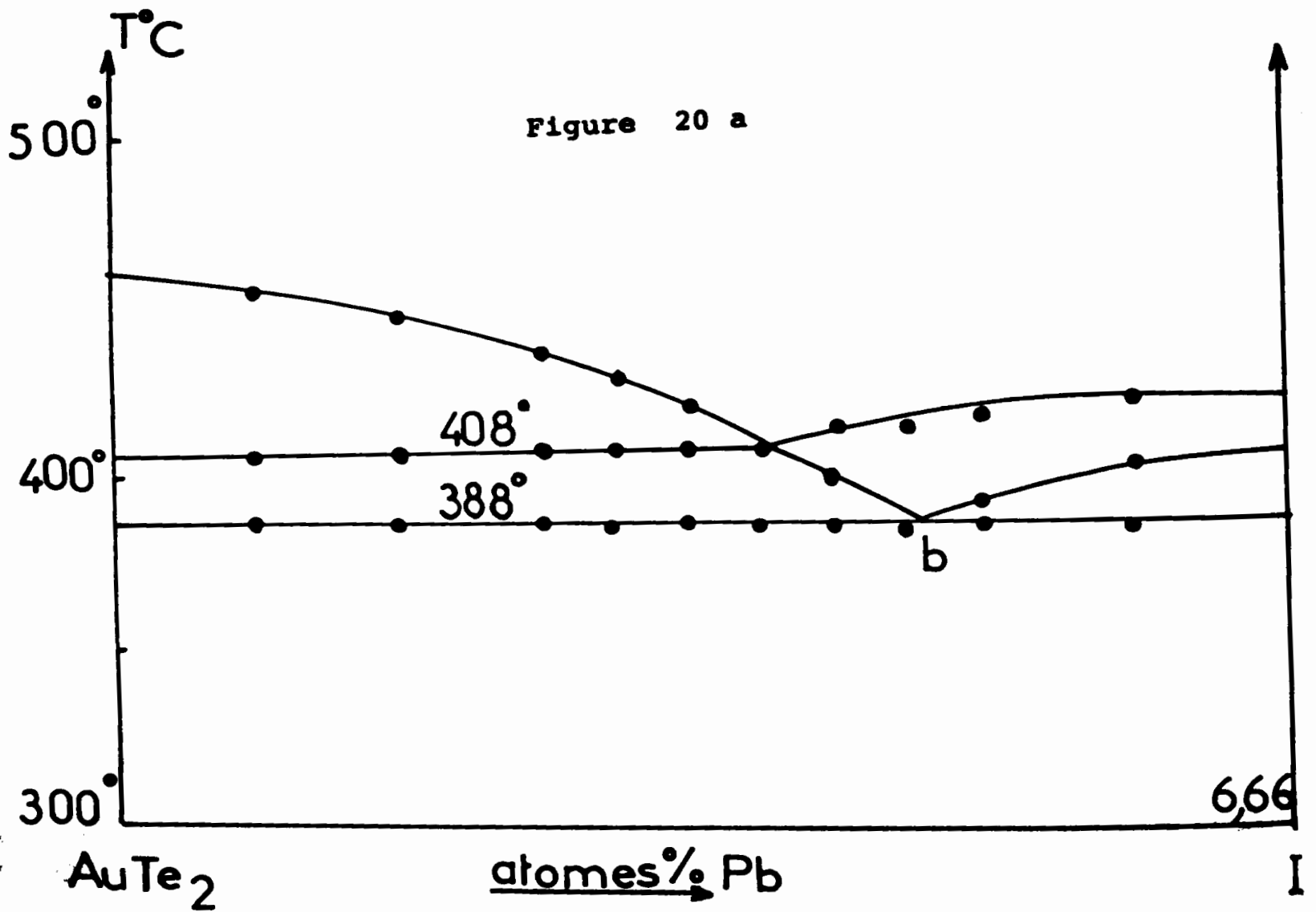
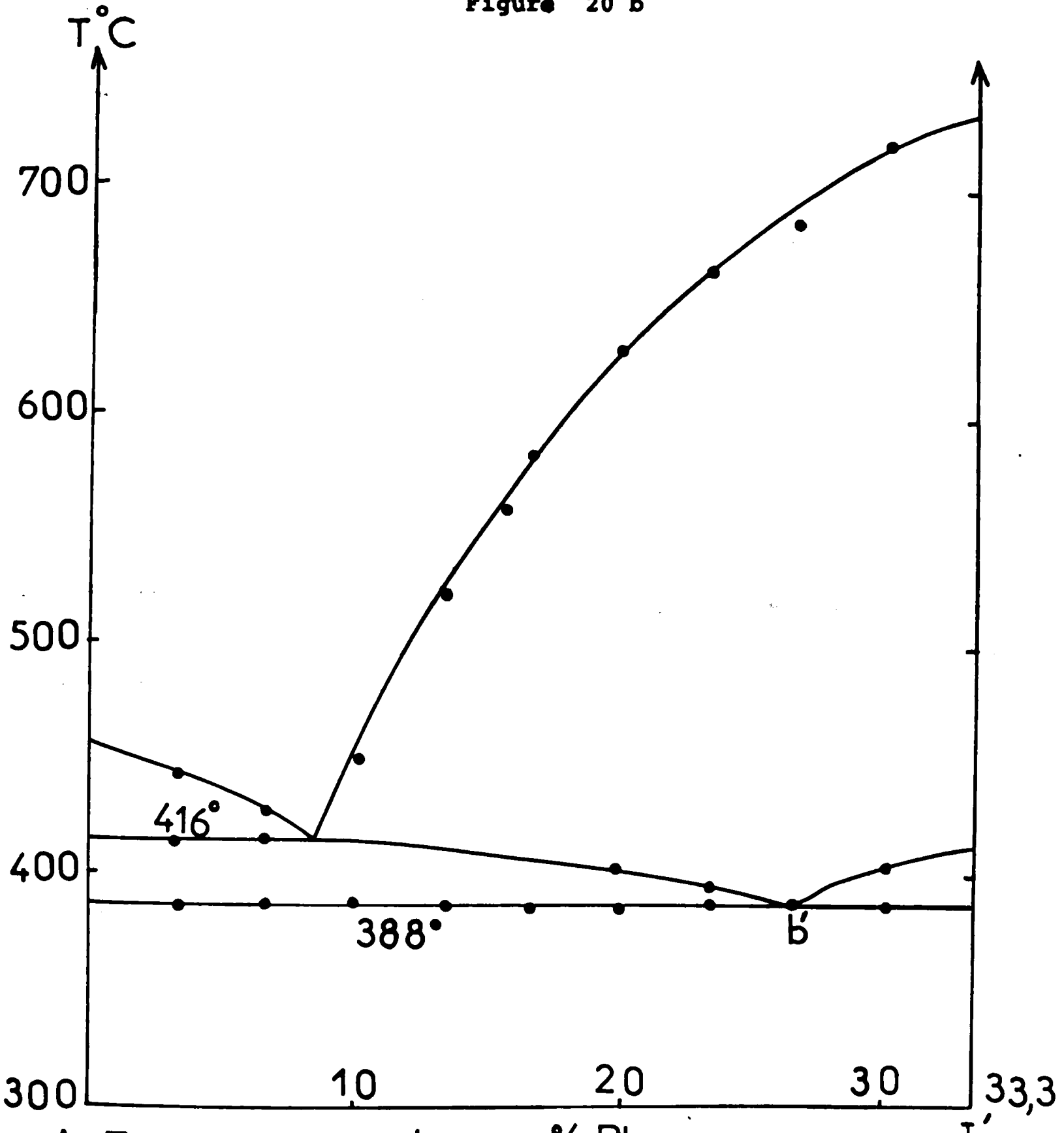
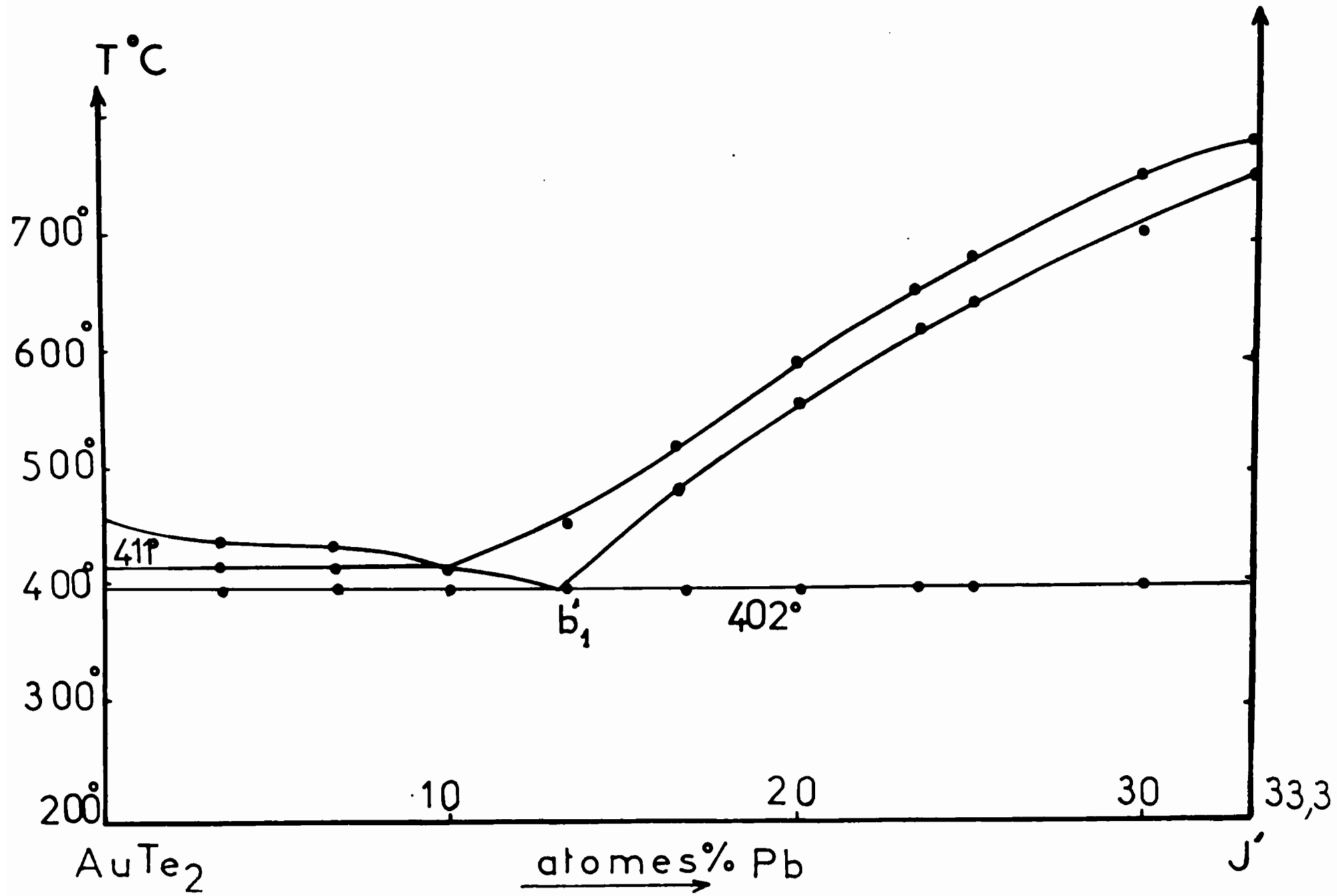


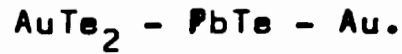
Figure 20 b







V/ - RECHERCHE DE LA POSITION DE L'EUTECTIQUE TERNAIRE DU SYSTEME



Le raisonnement est strictement identique au précédent.

Nous avons préparé les alliages correspondant aux coupes PbTe-J et AuTe<sub>2</sub>-J' (figure 19).

Les points  $b_1$  et  $b'_1$  sont déterminés sur les diagrammes de ces coupes établis par A.T.D. (figure 20 c et 20d). Leurs coordonnées sont les suivantes :

atomes %	Au	Pb	Te
$b_1$	10,00	40,00	50,00
$b'_1$	33,33	13,33	53,33

1) Nous établissons donc les équations Au- $b_1$

$$\text{Au} \quad \begin{cases} x_1 = 0 \\ y_1 = 0 \end{cases} \quad b_1 \quad \begin{cases} x_2 = 10 \\ y_2 = 50 \end{cases}$$

$$y = 5x$$

2) Celle de la droite PbTe  $b'_1$  se déduit de

$$\text{PbTe} \quad \begin{cases} x_1 = 50 \\ y_1 = 50 \end{cases} \quad b'_1 \quad \begin{cases} x_2 = 13,33 \\ y_2 = 53,33 \end{cases}$$

$$\text{Soit } y = -0,0909x + 54,5454.$$

Les coordonnées du point eutectique  $e'$  sont donc :

Soit une composition de l'alliage correspondant à l'eutectique ternaire :

Au : 35,7 atomes pour cent ,  
 Pb : 10,7 atomes pour cent ,  
 Te : 53,6 atomes pour cent .

Le thermogramme de l'alliage correspondant montre à 402°C un seul pic aussi bien à la montée qu'à la descente en température.

Nous avons, à l'aide des coupes représentées sur les figures 19 et 20, tracé les courbes isothermes de liquidus dans la région Au - PbTe - Te du ternaire, ces courbes sont représentées sur la figure 21-a.

## VI/ - HYPOTHESES SUR LES LIGNES DE CRISTALLISATION DANS LE TRIANGLE

Au - PbTe - Pb.

On peut prévoir que l'on va retrouver dans cette région du diagramme, limitée sur l'un de ses côtés par le binaire Au - Pb, un certain nombre de péritexies ternaires correspondant aux péritexies  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$  du binaire Au - Pb (figure 21-b). Une étude expérimentale complète du triangle Au - PbTe - Pb s'avère très laborieuse car on s'aperçoit en étudiant un nombre limité d'alliages par A.T.D. (une vingtaine), que les accidents thermiques enregistrés sont très proches les uns des autres et situés à des températures à peine inférieures à celles des péritectiques ou de l'eutectique du binaire. On en déduit que les lignes de cristallisation longent de très près la ligne Au - Pb ; pour étudier avec précision ces lignes il faudrait préparer des alliages de compositions situées sur des parallèles à Au - Pb à très faibles teneurs en tellure, dont les compositions seraient entachées d'erreurs relatives importantes.

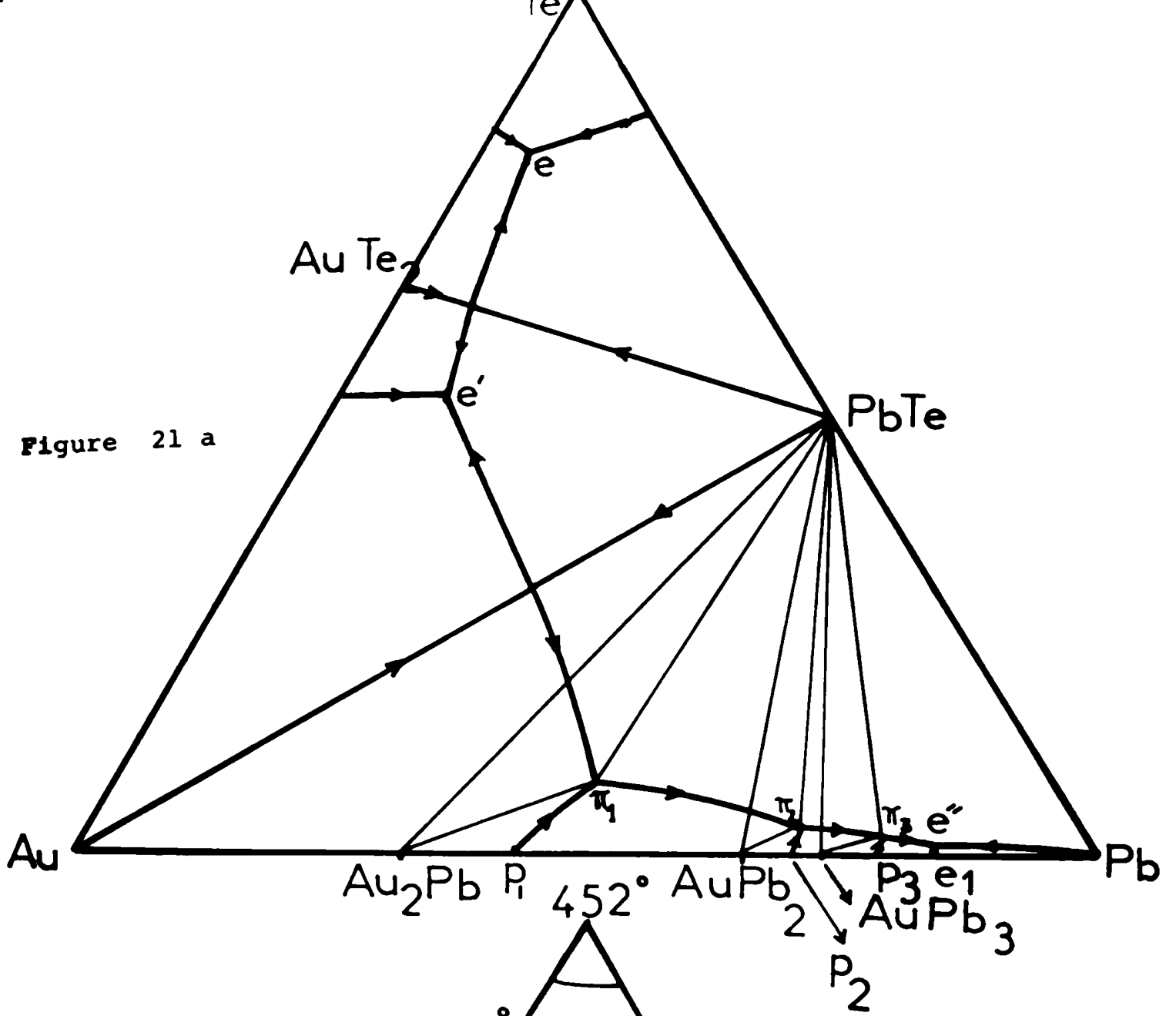
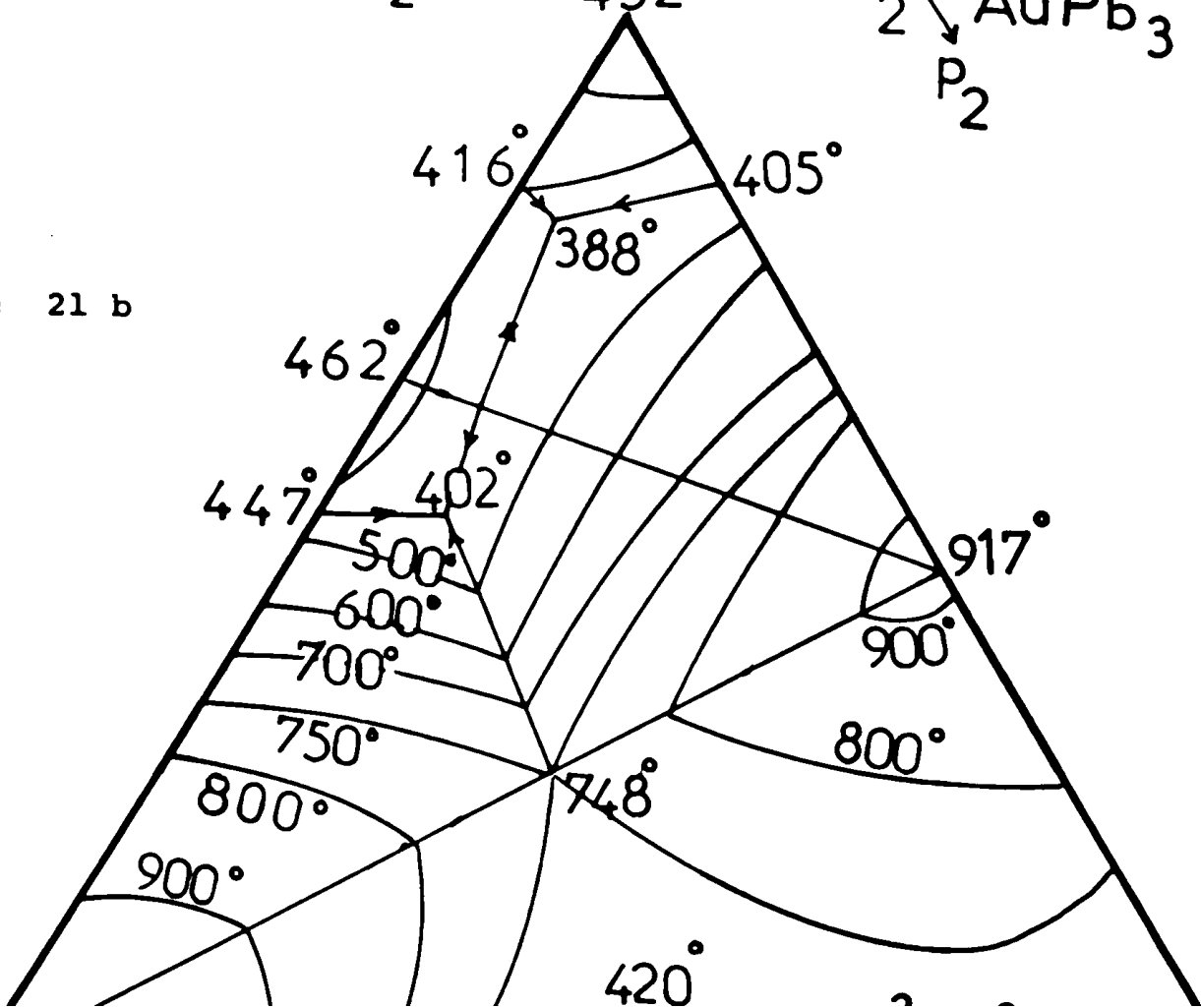


Figure 21 b



Les thermogrammes enregistrés par A.T.D. des 20 alliages dont les compositions sont indiquées sur la figure 20 dans le triangle Au - PbTe - Pb, permettent de situer à 420°C, 249°C, 215°C des réactions péritectiques et à 210°C une réaction eutectique pratiquement confondue avec la réaction eutectique du binaire Au - Pb.

Le tableau III résume les hypothèses que nous formulons sur les mécanismes de solidification dans le triangle Au - PbTe - Pb à partir des données des systèmes binaires Au - Pb, Au - PbTe et PbTe - Pb. Les figures 21 -a et 21 -b illustrent également ces hypothèses.

On y voit les plans de réaction à quatre phases correspondant aux réactions péritectiques ternaires, à la décomposition de  $Au_2Pb$ , et à la réaction eutectique ternaire :

- 1)  $\pi_1$  -  $Au_2Pb$ -Au-PbTe : Péritexie transitoire (420°C)
- 2)  $\pi_2$  -  $AuPb_2$ - $Au_2Pb$ -PbTe : Péritexie transitoire (249°C)
- 3)  $\pi'_2$  -  $AuPb_2$ -Au-PbTe : Décomposition de  $Au_2Pb$  à basse température (247°C)
- 4)  $\pi_3$  -  $Au_3Pb$ - $AuPb_2$ -PbTe : Péritexie transitoire (215°C)
- 5) PbTe -  $AuPb_3$  - Pb : Eutexie (210°C)

## CONCLUSION.

Nous avons donc étudié complètement, sur le plan expérimental, la région Au - PbTe - Te du ternaire Au - Pb - Te. Cette étude ne révèle l'existence d'aucun composé défini. Nous mettons en évidence deux lignes quasi-binaires Au - PbTe et  $AuTe_2$  - PbTe, et plaçons avec précision les deux points eutectiques des triangles  $AuTe_2$  - PbTe - Te et Au - PbTe -  $AuTe_2$ .

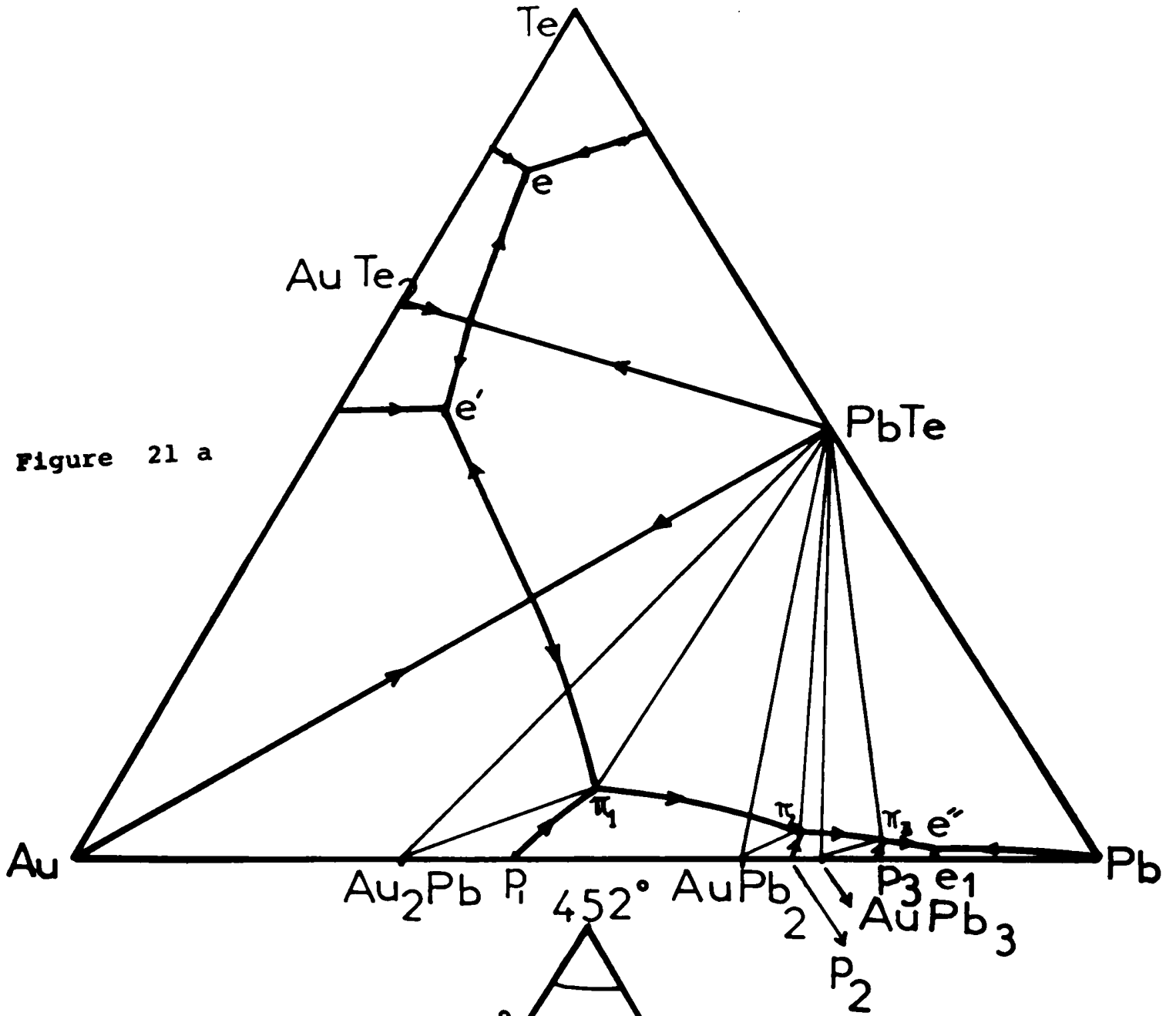
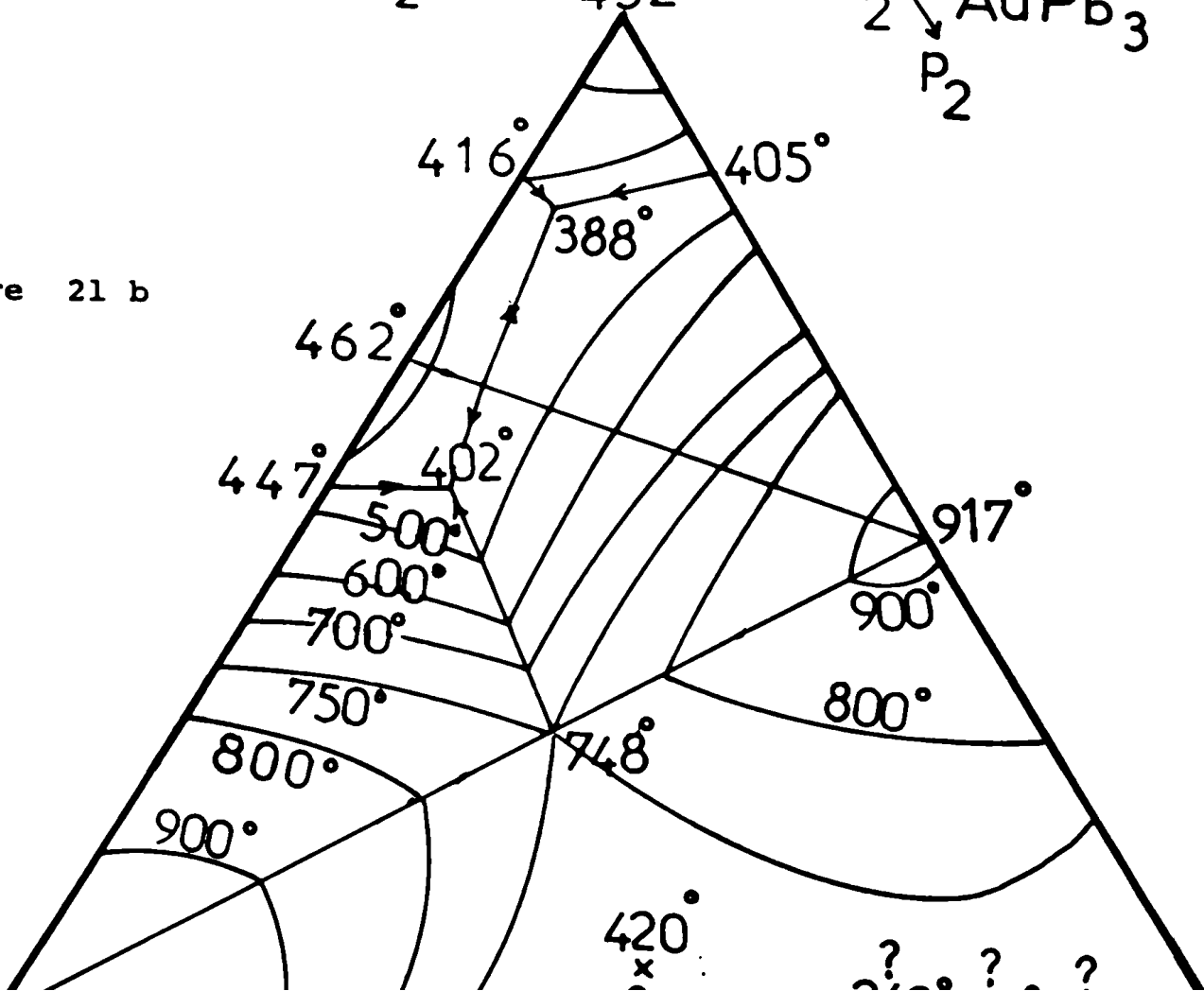


Figure 21 b



Les thermogrammes enregistrés par A.T.D. des 20 alliages dont les compositions sont indiquées sur la figure 20 dans le triangle Au - PbTe - Pb, permettent de situer à 420°C, 249°C, 215°C des réactions péritectiques et à 210°C une réaction eutectique pratiquement confondue avec la réaction eutectique du binaire Au - Pb.

Le tableau III résume les hypothèses que nous formulons sur les mécanismes de solidification dans le triangle Au - PbTe - Pb à partir des données des systèmes binaires Au - Pb, Au - PbTe et PbTe - Pb. Les figures 21 -a et 21-b illustrent également ces hypothèses.

On y voit les plans de réaction à quatre phases correspondant aux réactions péritectiques ternaires, à la décomposition de  $Au_2Pb$ , et à la réaction eutectique ternaire :

- 1)  $\pi_1$  -  $Au_2Pb$ -Au-PbTe : Péritexie transitoire (420°C)
- 2)  $\pi_2$  -  $AuPb_2$ - $Au_2Pb$ -PbTe : Péritexie transitoire (249°C)
- 3)  $\pi_2'$  -  $AuPb_2$ -Au-PbTe : Décomposition de  $Au_2Pb$  à basse température (247°C)
- 4)  $\pi_3$  -  $Au_3Pb$ - $AuPb_2$ -PbTe : Péritexie transitoire (215°C)
- 5) PbTe -  $AuPb_3$  - Pb : Eutexie (210°C)

## CONCLUSION.

Nous avons donc étudié complètement, sur le plan expérimental, la région Au - PbTe - Te du ternaire Au - Pb - Te. Cette étude ne révèle l'existence d'aucun composé défini. Nous mettons en évidence deux lignes quasi-binaires Au - PbTe et  $AuTe_2$  - PbTe, et plaçons avec précision les deux points eutectiques des triangles  $AuTe_2$  - PbTe - Te et Au - PbTe -  $AuTe_2$ .

Au - PbTe	Au - Pb	Au - PbTe - Pb	PbTe - Pb
$L_{\varepsilon} \rightleftharpoons Au + PbTe$ $748^{\circ}C$	$L_{p_1} + Au \rightleftharpoons Au_2Pb$ $429^{\circ}C$ $L_{p_2} + Au_2Pb \rightleftharpoons AuPb_2$ $251^{\circ}C$ $Au_2Pb \rightleftharpoons Au + AuPb_2$ $247^{\circ}C$ $L_{p_3} + AuPb_2 \rightleftharpoons AuPb_3$ $217^{\circ}C$ $L_{e_1} \rightleftharpoons AuPb_3 + Pb$ $210^{\circ}C$	$L_{\pi_1} + Au \rightleftharpoons PbTe + Au_2Pb$ $420^{\circ}C$ $\underline{Au + PbTe + Au_2Pb}$ $L_{\pi_2} + Au_2Pb \rightleftharpoons PbTe + AuPb_2$ $249^{\circ}C$ $\underline{PbTe + AuPb_2 + Au_2Pb}$ $\underline{PbTe + Au + AuPb_2}$ $L_{\pi_3} + AuPb_2 \rightleftharpoons PbTe + AuPb_3$ $215^{\circ}C$ $\underline{AuPb_2 + PbTe + AuPb_3}$	$L_{\varepsilon} \rightleftharpoons Pb + PbTe$ $327^{\circ}C$
		$L_{e''} \rightleftharpoons PbTe + Pb + AuPb_3$ $210^{\circ}C$ $\underline{PbTe + Pb + AuPb_3}$	

Tableau III

En ce qui concerne le triangle Au - Pb - PbTe, une étude expérimentale plus restreinte permet de formuler une hypothèse cohérente sur le tracé des lignes de cristallisation dans cette région, qui tient compte des résultats expérimentaux observés à propos du système Au - Pb



### CHAPITRE III

#### Le système ternaire Or - Etain - Tellure

I Les binaires constitutifs

II Etude expérimentale, triangulation

III Etude du quasi-binaire  $\text{AuTe}_2$  - SnTe

IV Etude du quasi-binaire AuSn - SnTe

V Etude du quadrilatère Au -  $\text{AuTe}_2$  - SnTe - Sn

VI Etude du triangle  $\text{AuTe}_2$  - SnTe - Te

VII Courbes isothermes de liquidus

### CHAPITRE III

#### Le système ternaire Or - Etain - Tellure

I Les binaires constitutifs

II Etude expérimentale, triangulation

III Etude du quasi-binaire  $\text{AuTe}_2$  - SnTe

IV Etude du quasi-binaire AuSn - SnTe

V Etude du quadrilatère Au -  $\text{AuTe}_2$  - SnTe - Sn

VI Etude du triangle  $\text{AuTe}_2$  - SnTe - Te

VII Courbes isothermes de liquidus

I Les binaires constitutifs.

- a) Le binaire Au-Te a été donné au chapitre II figure 4.
- b) Le binaire Au-Sn est donné, figure 22, d'après Hansen.

Nos conditions de travail ne nous ont pas permis d'observer les phases  $Au_{10}Sn$  et  $Au_{83}Sn_{17}$  mentionnées par R P Elliott (22).

c) Le binaire Sn-Te donné par Hansen (50) est en concordance avec nos propres observations. Nous confirmons également les modifications indiquées par Schunk (24), et adoptons le diagramme de la figure 23.

## II Etude expérimentale-triangulation

L'utilisation systématique de la "Méthode des croix" de Guertler avec identification des phases en équilibre par analyse radiocristallographique sur poudre et examen métallographique sur des échantillons fondus nous a conduit aux conclusions générales suivantes :

- absence de composé défini ternaire dans le système Au-Sn-Te, existence d'un ensemble de lignes de conjugaison dans l'état solide qui convergent toutes vers le composé SnTe.

- Deux de ces lignes  $\text{AuTe}_2\text{-SnTe}$  et  $\text{AuSn-SnTe}$ , se sont révélées en outre être des quasi-binaires comme nous le verrons dans les paragraphes III et IV.

Cent quatre vingt dix alliages ternaires or-etain-tellure répartis sur les coupes I à X et sur les lignes  $\text{AuTe}_2\text{-SnTe}$ ,  $\text{AuSn-SnTe}$  et  $\text{Au-SnTe}$  ont été préparés selon la technique exposée au chapitre I en utilisant le programme de chauffage suivant :

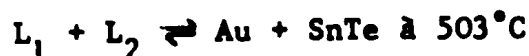
- 48 heures à 250°C (fusion de Sn à 232°C)
- 48 heures à 500°C (fusion de Te à 452°C)
- montée progressive jusqu'à 1100°C

(fusion de Au à 1063°C) redescende lente jusqu'à la température ambiante. D'autre part, les alliages situés à l'intérieur du triangle  $\text{Au-SnTe-Sn}$  ont subi un recuit de quinze jours à la température de 480°C, la figure 24 donne la composition des alliages préparés. Les alliages sont ensuite étudiés par A.T.D, analyse radiocristallographique et examen métallographique dans les conditions décrites au chapitre I.

Nous pouvons ainsi décomposer le ternaire en trois régions figure 25.

a) Le triangle  $\text{AuTe}_2\text{-SnTe-Te}$  ne comportant qu'un simple invariant entectique  $E_4$  à 373°C.

b) Le quadrilatère  $\text{AuTe}_2\text{-SnTe-AuSn-Au}$  formé de deux triangles comportant chacun un invariant eutectique ternaire ( $\epsilon_3$  à 398°C et  $\epsilon_1$  à 278°C) ; ces deux triangles sont reliés l'un à l'autre par un plan d'invariance ternaire, siège de la réaction :

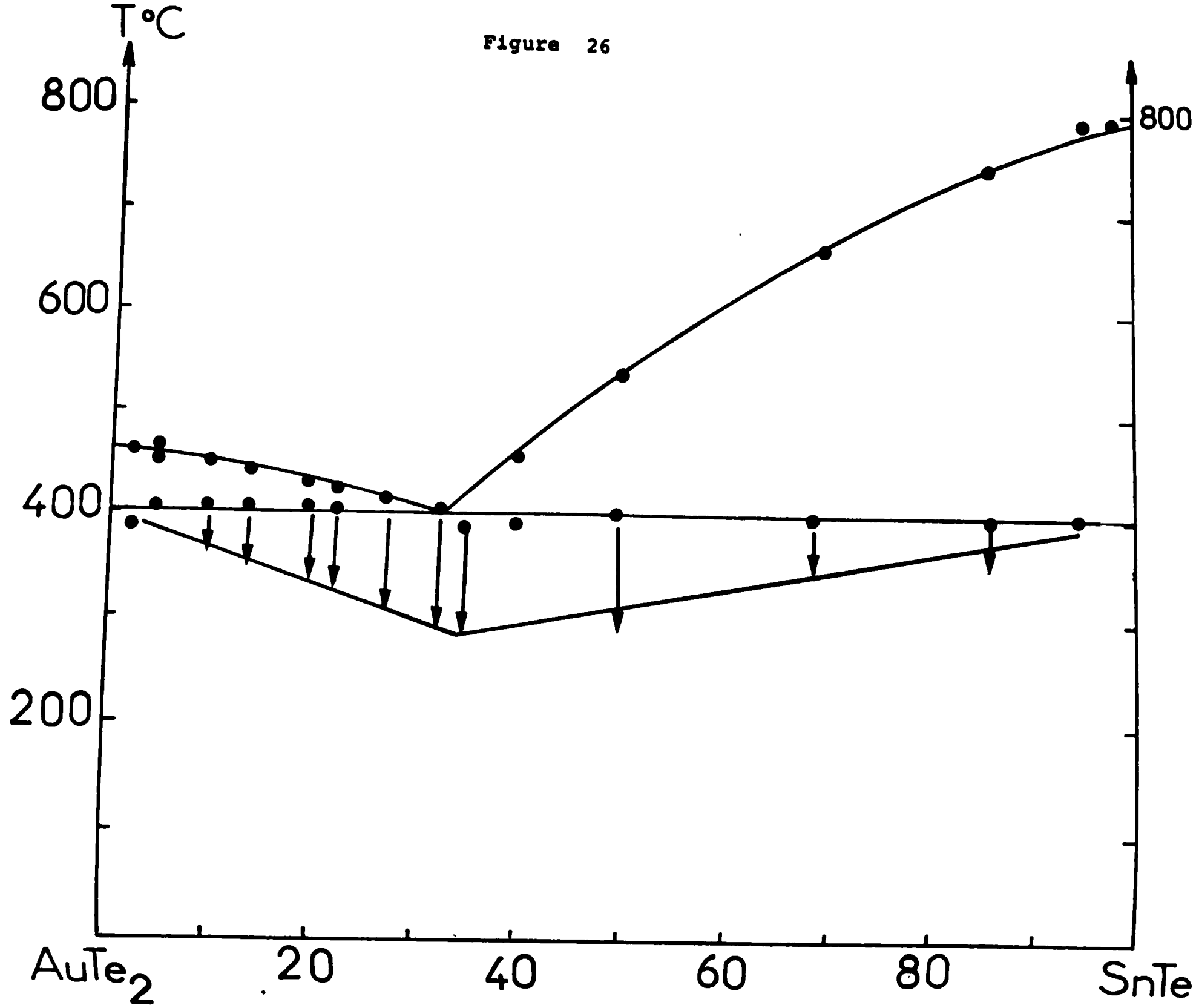




En outre, le triangle Au-SnTe -AuSn contient un plan péritectique ternaire transitoire (426°C) s'appuyant sur  $Au_8Sn$ -SnTe.

c) Le triangle AuSn-SnTe-Sn contient deux plans péritectique ternaires transitoires s'appuyant respectivement sur les ligne SnTe -  $AuSn_2$  (309°C) et SnTe- $AuSn_4$  (252°C). Enfin, il existe un eutectique ternaire dégénéré pratiquement confondu avec l'eutectique binaire  $AuSn_4$ - Sn (217°C).

Figure 26



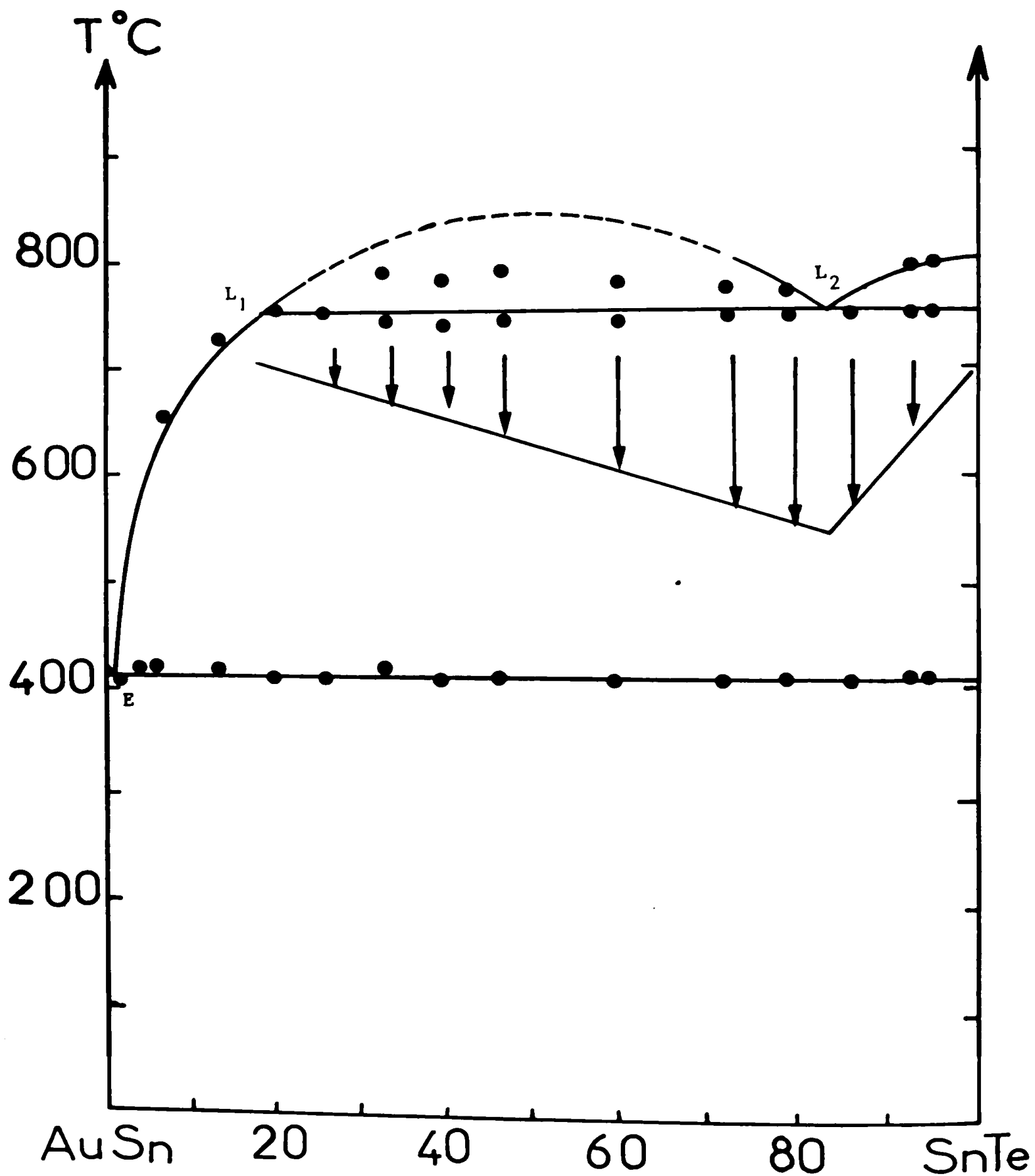
--- III Etude du quasi binaire  $\text{AuTe}_2$  -  $\text{SnTe}$  ---

La ligne  $\text{AuTe}_2$ - $\text{SnTe}$  (fig. 26) présente un diagramme simple. Les thermogrammes réalisés à la vitesse de  $2^\circ\text{Cmn}^{-1}$  mettent en évidence une ligne eutectique à  $402^\circ\text{C}$ ; l'eutectique ayant une composition de 32,5 moles % en  $\text{SnTe}$  (fig.27). La courbe de Tammam confirme ce résultat. Les thermogrammes obtenus pour des alliages de compositions voisines de celle de cet eutectique de part et d'autre de la ligne  $\text{AuTe}_2$ - $\text{SnTe}$  présentent des accidents thermiques correspondant à des invariants ternaires situés à des températures inférieures à  $402^\circ\text{C}$ . Nous pouvons donc confirmer que la ligne  $\text{AuTe}_2$ - $\text{SnTe}$  est une ligne d'invariance quasi binaire.



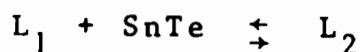
Figure 27 -  $\text{AuTe}_2$ - $\text{SnTe}$  (G  $\times$  240).  
Attaque  $\text{HNO}_3$ , 1/2 - 5 s.





IV Etude du quasi-binaire AuSn - SnTe

Le diagramme de phases de la ligne AuSn-SnTe est donné par la figure 28. Il apparaît deux invariants aux températures de 413 et de 750°C. La position de l'eutectique est précisée par la courbe de Tammannet par le liquidus  $L_1$  E défini par les accidents thermiques obtenus en ATD en descente de température. Cet eutectique est très proche de AuSn (98,7 moles %). L'invariant à 750°C correspond à une réaction monotectique:



La courbe de démixtion limitant la zone à deux liquides est définie par des accidents thermiques très nets obtenus uniquement lors de la descente de température.

La zone de démixtion observée pour la ligne binaire s'étend dans le ternaire et l'invariant  $L_1L_2$  est donc une conodale de cette zone de démixtion ternaire. Le phénomène de démixtion liquide-liquide est mis en évidence par examen métallographique d'un alliage de composition 50 moles % SnTe-50 moles % AuSn trempé à la température de 780°C. On observe sur la figure 29 la séparation des deux liquides solidifiés, l'un des liquides riche en SnTe (sombre), pauvre en AuSn (clair) correspond au point  $L_2$ , l'autre liquide riche en AuSn (clair), pauvre en SnTe (sombre) correspond au point  $L_1$ .



## V Etude du quadrilatère Au-AuTe<sub>2</sub>-SnTe-AuSn.

Nous donnons les diagrammes d'équilibre de phases selon huit coupes, dans les figures 30 (I) à 30 (VI), 31, 26 et 28. Les coupes I à VI (fig. 32 (I) à 30 (VI)) à teneurs constantes en Au de 80, 70, 50, 33,3, 20 et 10 atomes pour cent sont représentées en fonction des teneurs en atomes de Sn pour cent. La coupe VII (fig.31) à teneur constante en Te de 40 atomes pour cent est représentée en fonction de la teneur en atomes de Sn pour cent. Les alliages de la coupe Au-SnTe (fig.32) dont les trois teneurs en atomes de Au, Sn et Te sont variables peuvent être repérés sur la figure 24 en coordonnées tri-linéaires. Ces diagrammes sont construits à partir des courbes d'ATD réalisés aux vitesses de variation de température de 5°C mn<sup>-1</sup> et 2°C mn<sup>-1</sup>. Les températures des lignes d'invariance sont données avec une précision de ± 3°C, celles des courbes de séparation des domaines où interviennent des phases liquides ne sont pas connues avec une bonne précision car les accidents thermiques sont souvent de faible amplitude. Les lignes figurant en pointillé sur les diagrammes n'ont pas été repérées expérimentalement; elles résultent de l'interprétation théorique des diagrammes dans le respect de la règle des phases.

L'examen des diverses coupes et des systèmes quasi-binaires AuTe<sub>2</sub>-SnTe et AuSn-SnTe nous a permis de préciser la position des principaux points eutectiques et péritectiques du ternaire, les limites du quadrilatère plan correspond à la réaction à quatre phases

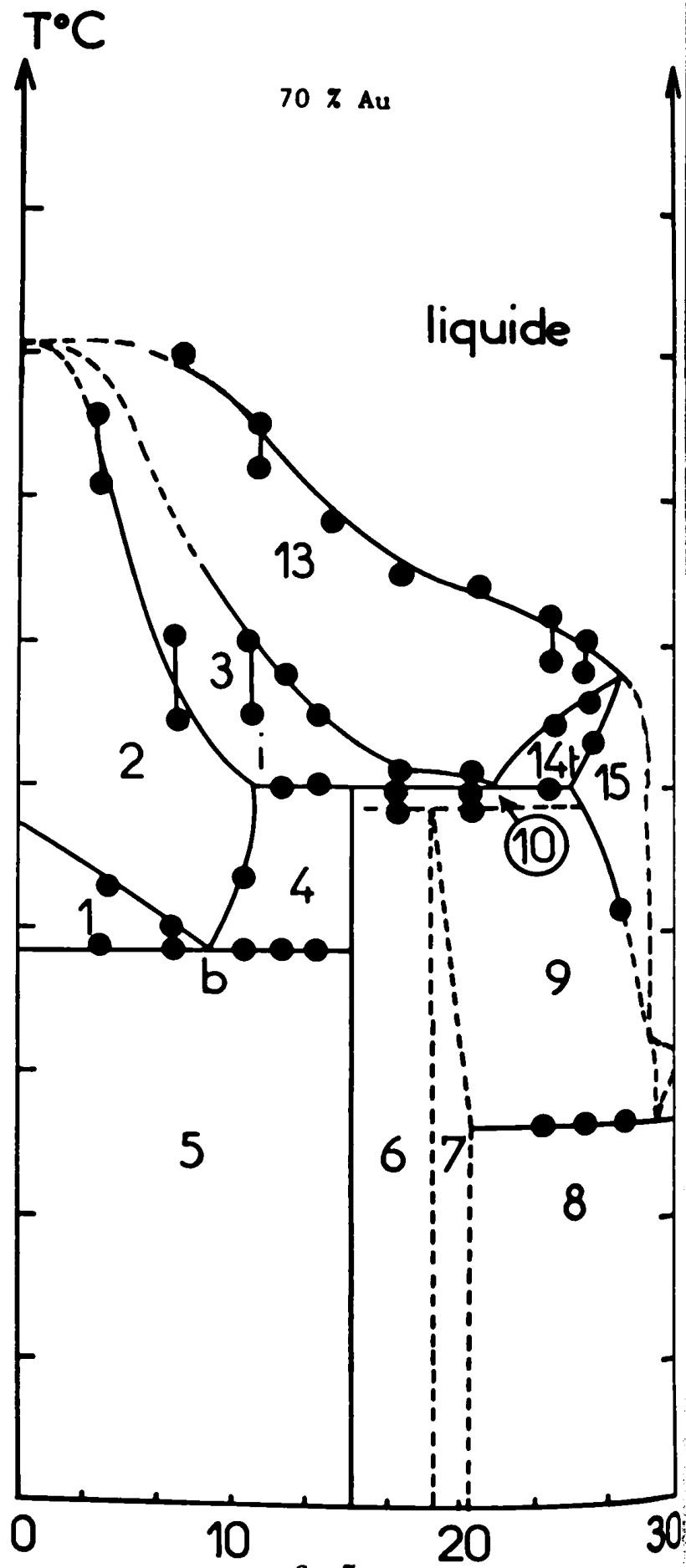
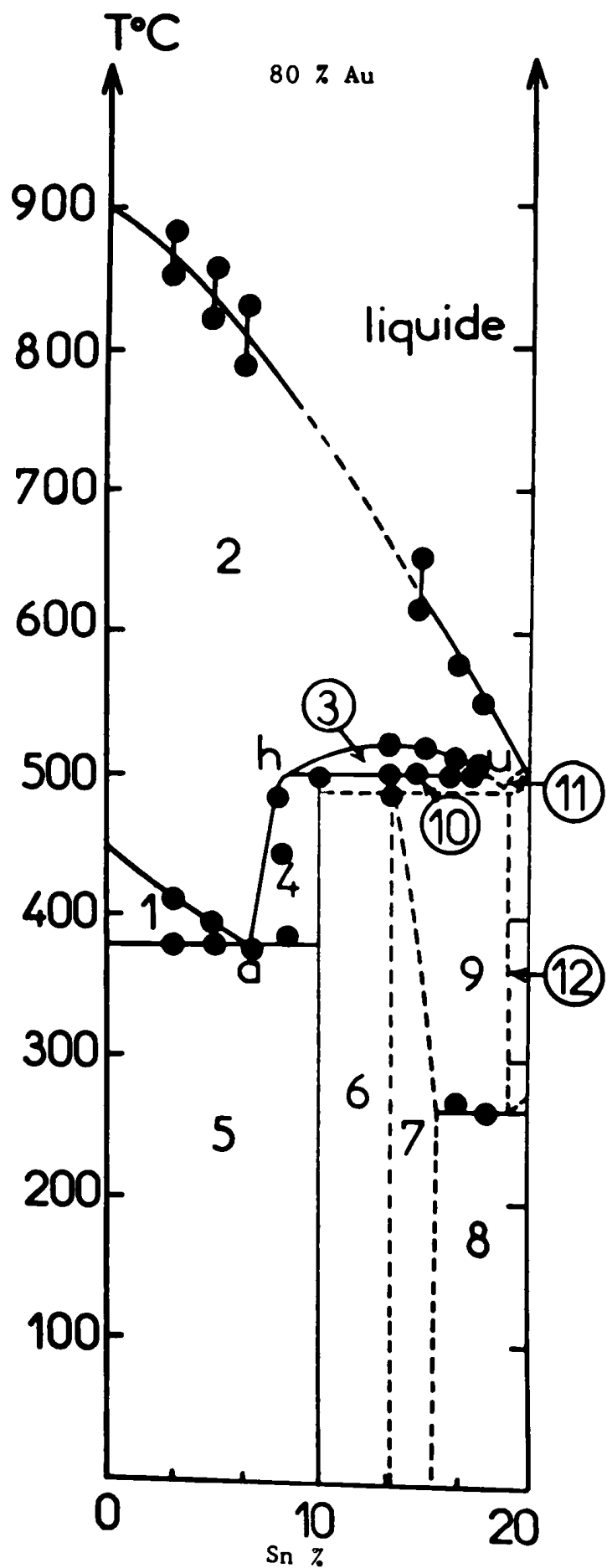


et de tracer le réseau des courbes isothermes de liquidus du système ternaire.

1) Description des coupes, coordonnées des invariants et limites de la zone de démixtion.

Le tableau IV' permet de désigner la nature des phases dans chaque domaine numéroté sur les coupes étudiées.

La détermination des coordonnées des limites des paliers d'invariance dans chaque coupe et des coordonnées des droites passant dans le plan eutectique  $\epsilon_3$  permettent de situer assez exactement



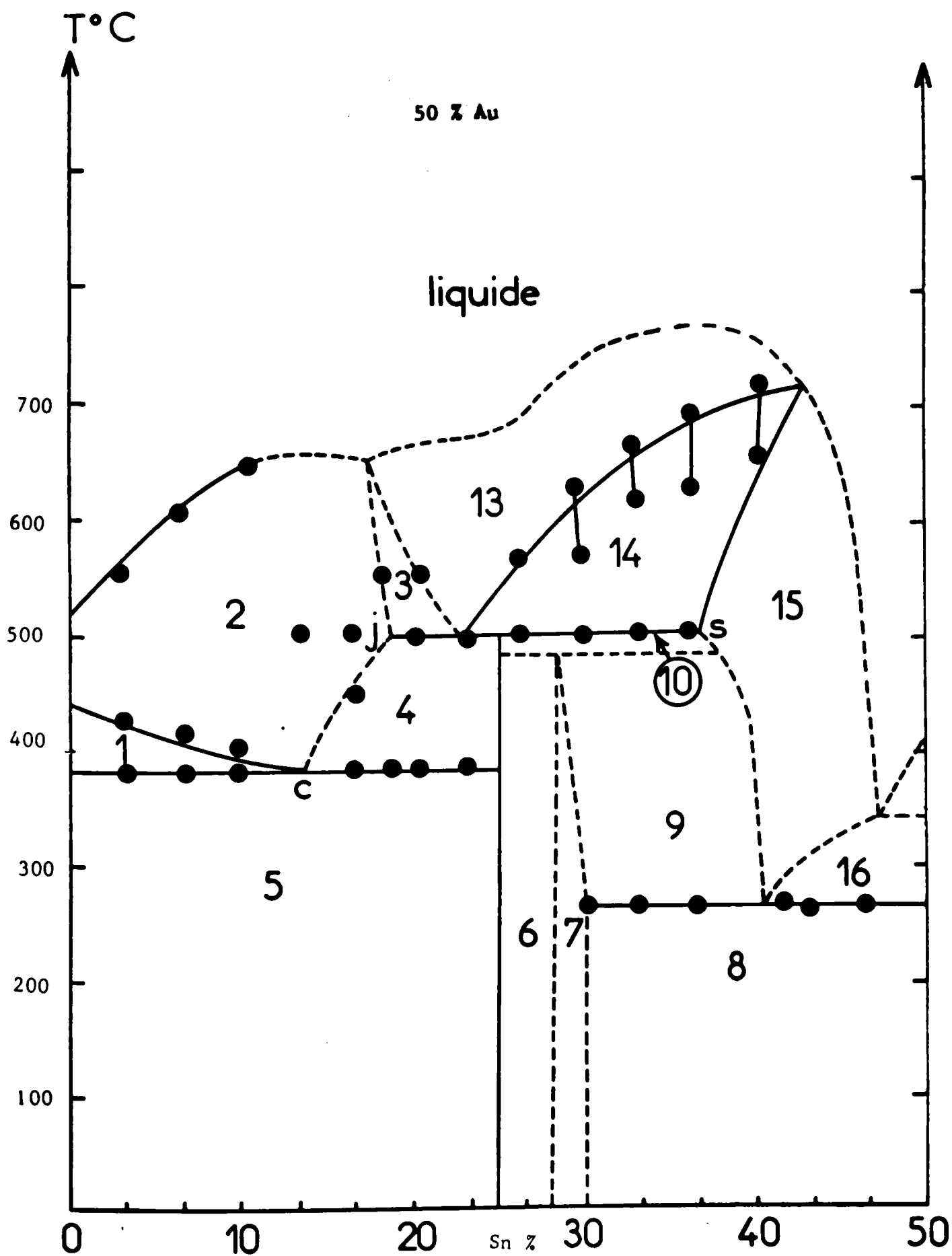


Figure 30 III

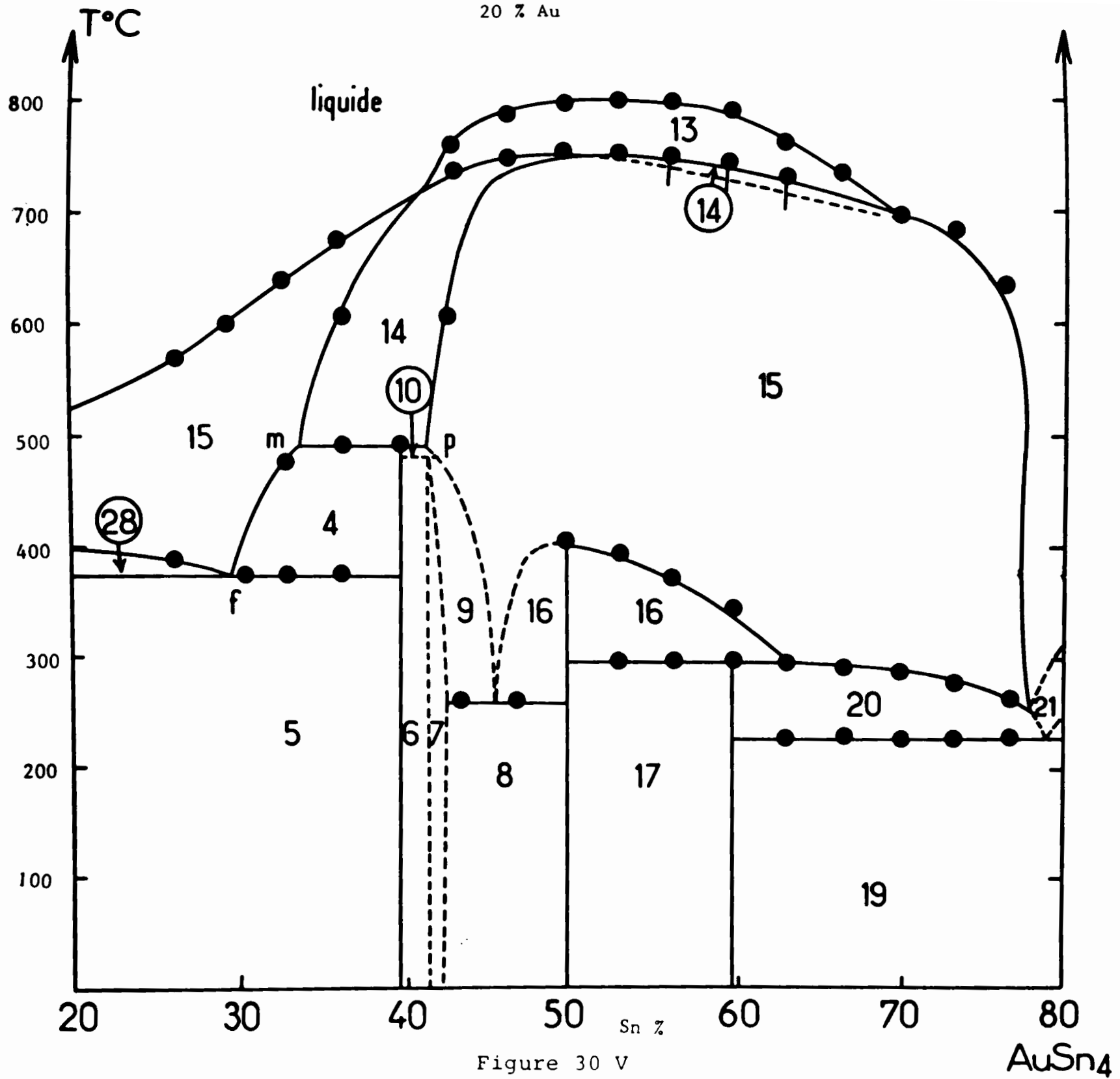


Figure 30 V

AuSn<sub>4</sub>

10 % Au

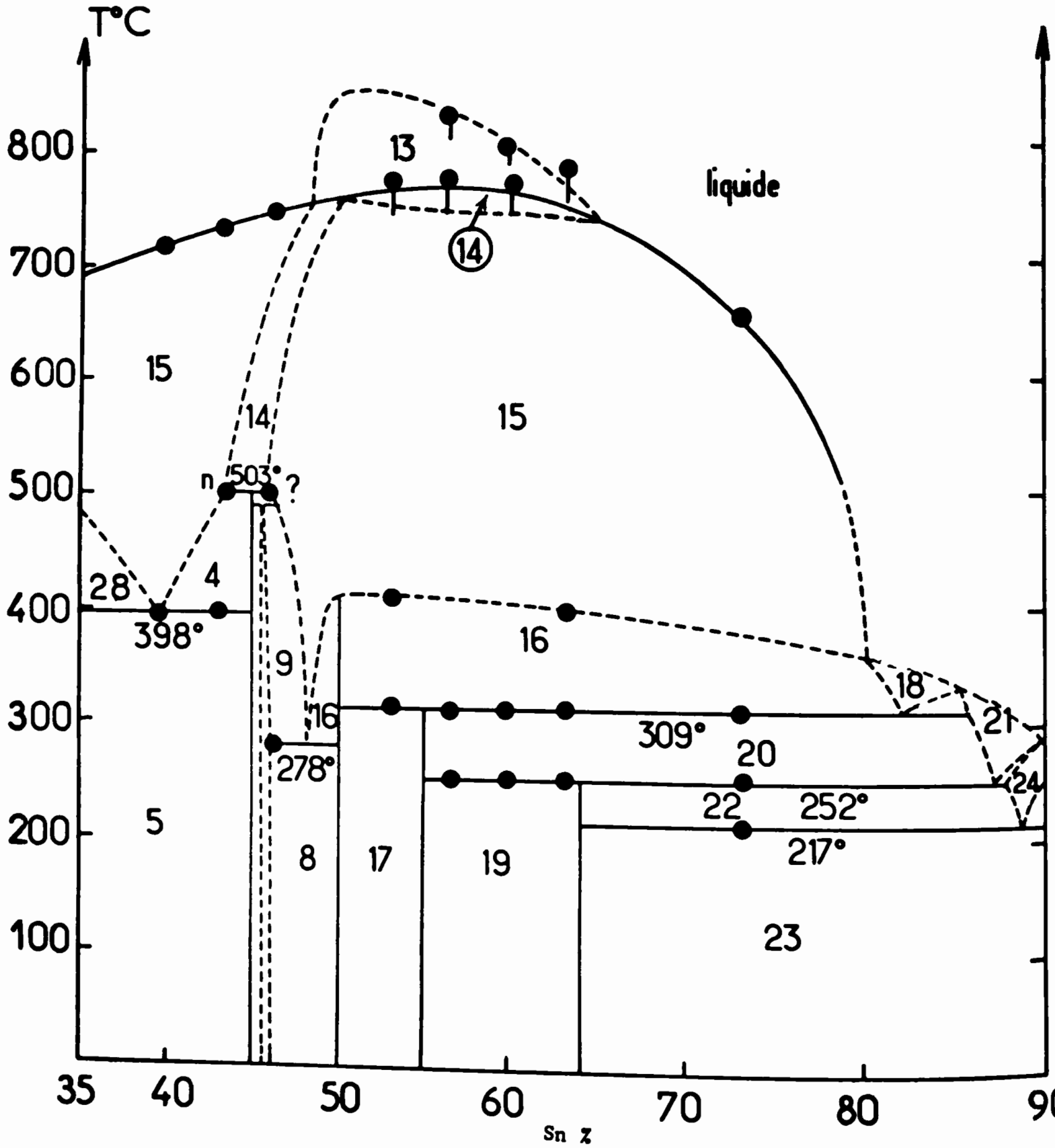
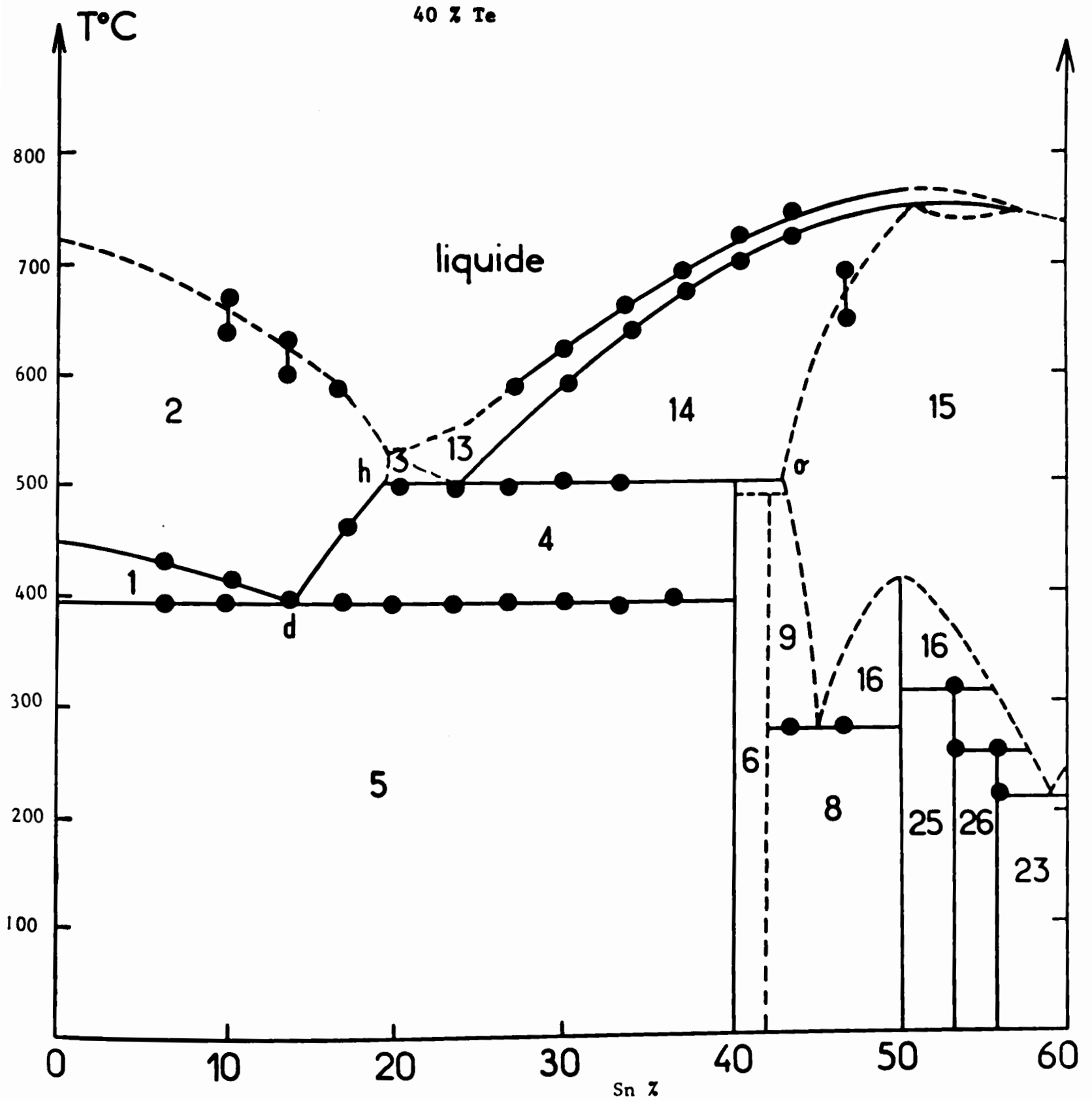
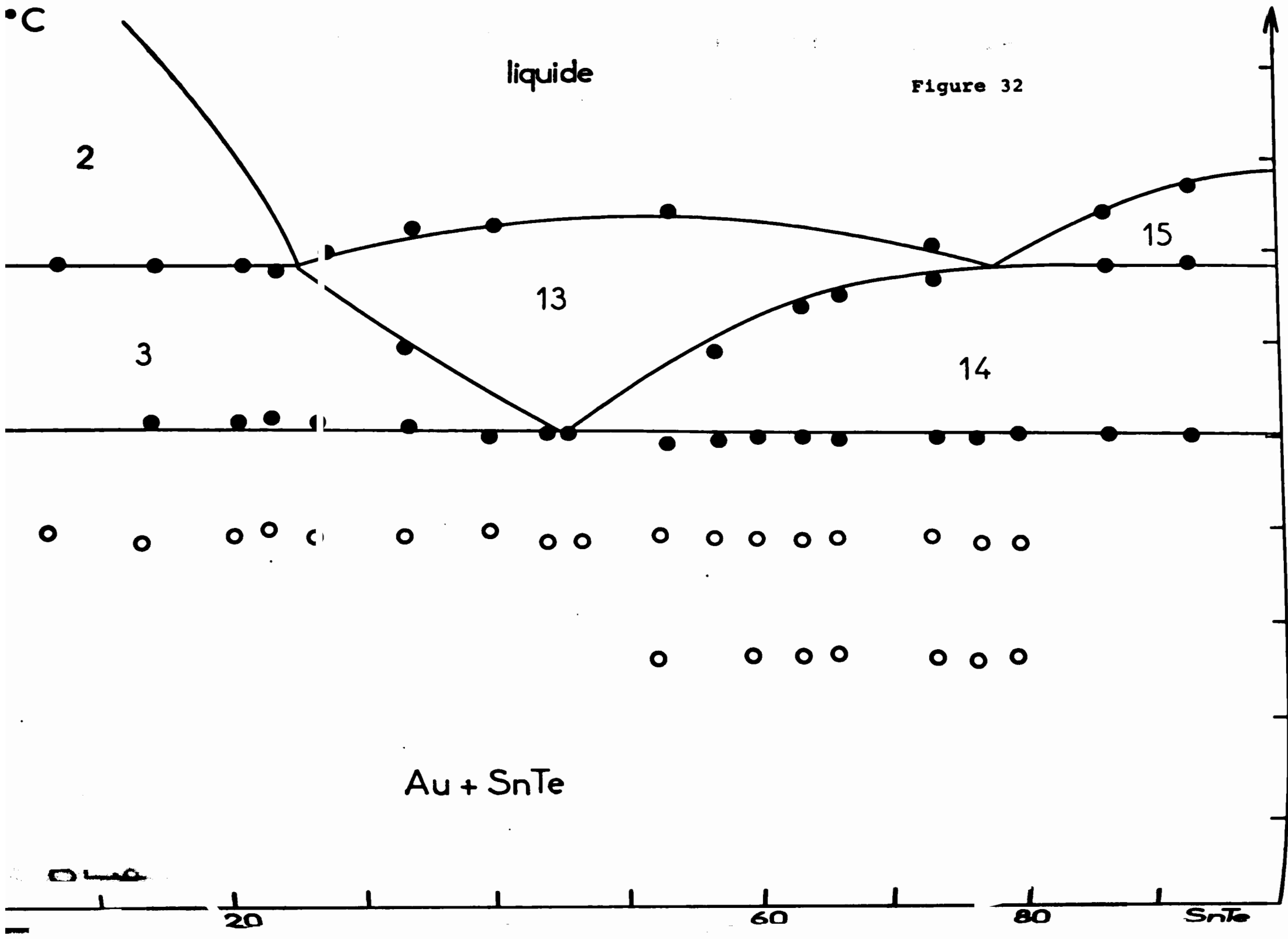


Figure 30 V1







**TABLEAU IV**  
**Désignation des domaines**

---

1. $\text{AuTe}_2 + \text{Au} + \text{I}$	: 15. $\text{SnTe} + \text{I}$
2. $\text{Au} + \text{I}$	: 16. $\text{AuSn} + \text{SnTe} + \text{I}$
3. $\text{Au} + \text{I}_1 + \text{I}_2$	: 17. $\text{AuSn} + \text{SnTe} + \text{AuSn}_2$
4. $\text{Au} + \text{SnTe} + \text{I}$	: 18. $\text{AuSn} + \text{I}$
5. $\text{Au} + \text{AuTe}_2 + \text{SnTe}$	: 19. $\text{AuSn}_2 + \text{AuSn}_4 + \text{SnTe}$
6. $\text{Au} + \text{Au}_8\text{Sn} + \text{SnTe}$	: 20. $\text{AuSn}_2 + \text{SnTe} + \text{I}$
7. $\text{Au}_8\text{Sn} + \text{SnTe}$	: 21. $\text{AuSn}_2 + \text{I}$
8. $\text{Au}_8\text{Sn} + \text{AuSn} + \text{SnTe}$	: 22. $\text{AuSn}_4 + \text{SnTe} + \text{I}$
9. $\text{Au}_8\text{Sn} + \text{SnTe} + \text{I}$	: 23. $\text{AuSn}_4 + \text{Sn} + \text{SnTe}$
10. $\text{Au} + \text{SnTe} + \text{I}$	: 24. $\text{AuSn}_4 + \text{I}$
11. $\text{Au} + \text{Au}_8\text{Sn} + \text{I}$	: 25. $\text{AuSn}_2 + \text{SnTe}$
12. $\text{Au}_8\text{Sn} + \text{I}$	: 26. $\text{AuSn}_4 + \text{SnTe}$
13. $\text{I}_1 + \text{I}_2$	: 27. $\text{AuTe}_2 + \text{I}$
14. $\text{SnTe} + \text{I}_1 + \text{I}_2$	: 28. $\text{AuTe}_2 + \text{SnTe} + \text{I}$

---

a) Eutectique du triangle Au-AuTe<sub>2</sub>-SnTe

Nous déterminons la position de cet eutectique par la méthode décrite dans le chapitre II relatif au système Au-Pb-Te.

Le point eutectique  $\epsilon_3$ , à la température de 398°C, est déterminé par l'intersection de deux droites D<sub>1</sub> (Au, a,b,c,d) et D<sub>2</sub> (SnTe,f) les points a,b,c,d,f, peuvent être repérés sur les coupes I,II,III,VII et V. Les coordonnées de ces points sont données dans le tableau V.

On constatera que le point  $\epsilon_3$  est situé, à la précision des coordonnées près, sur le tracé de la coupe IV.

b) Limites du quadrilatère Au-L<sub>1</sub>-SnTe-L<sub>2</sub>

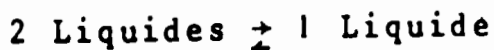
Les limites du plan d'invariance correspondant à la réaction à quatre phases  $L_1 + L_2 \rightleftharpoons \text{SnTe} + \text{Au}$  à la température de 503°C sont définies par les points h,u, (coupe I) ; i,t, (coupe II) ; j,s, (coupe III) ; l,r, (coupe IV) ; m,p, (coupe V) ; n, (coupe VI) et h,o, (coupe VII).

Tous ces points ne sont pas connus avec une égale précision, en particulier, s, et r, ne s'alignent pas parfaitement sur les droites déterminées par les autres points. Il existe des phénomènes de retard à l'établissement de l'équilibre particulièrement visibles sur la coupe Au-SnTe (fig.32) où apparaissent un grand nombre de points correspondant aux invariants eutectiques ternaires voisins à 398°C et 232°C malgré des recuits prolongés des alliages de cette ligne. Le tableau VI rassemble les coordonnées des limites du quadrilatère.

c) Limites de la zone démixtion

Nous avons tracé sur la figure 25 la courbe binodale (enveloppe des conodales minimales) qui limite la zone de démixtion.

Il régné une incertitude sur de nombreux points de cette courbe en raison de la faible amplitude des accidents thermiques au passage des zones contenant deux liquides à la zone ne contenant qu'un liquide correspondant aux "réactions"



Cependant les points L<sub>1</sub> L<sub>2</sub> L'<sub>1</sub> et L'<sub>2</sub> sont convenablement placés. Il faut noter la forme très particulière de la surface définie par les conodales de la zone de démixtion ternaire (fig. 25).

TABLEAU V

	D 1					D 2		
	Au	a (I)	b (II)	c(III)	d(VII)	SnTe	f(V)	3
atomes % Au	100	80	70	50	46,6	0	20	33,3
atomes % Sn	0	6,6	7,9	13,3	13,3	50	30	16,6
atomes % Te	0	13,3	22,1	36,7	40	50	50	50

Détermination de la position de l'eutectique  $e_3$

		Au	Sn	Te
I	h	80	8,3	11,6
	u	80	18,3	1,6
II	i	70	10,8	19,2
	t	70	25,3	4,6
III	j	50	18,6	31,3
	s <sup>#</sup>	50	36,6	13,3
IV	l	33,3	23,3	43,3
	r'	33,3	43,3	23,3
V	m	20	33,3	46,6
	p	20	41,6	38,3
VI	n	10	43,3	46,6
		10		
VII	k	40	20	40
	o	16,6	43,3	40

Limites du quadrilatère d'invariance : Au - L<sub>1</sub> (h, i, j, k.) ; L<sub>1</sub> - SnTe

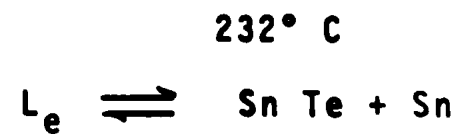
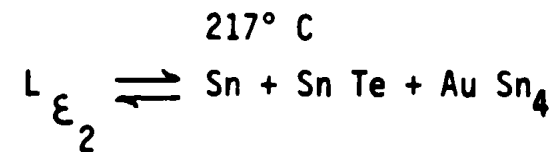
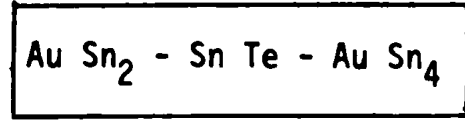
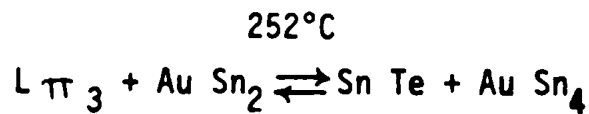
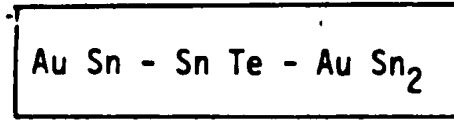
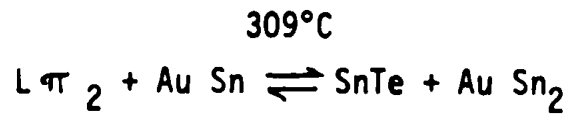
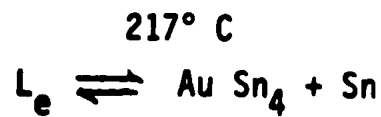
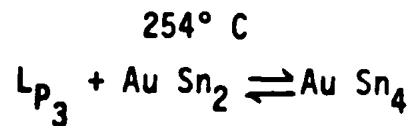
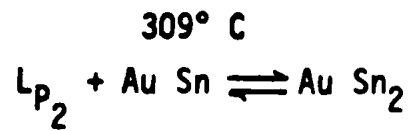
De part et d'autre de  $L'_1L'_2$  (palier monotectique décrit dans l'étude de la coupe AuSn-SnTe (fig 28) on trouve deux nappes décroissantes. L'une d'entre elles rejoint  $L_1L_2$  conodale minimale. Enfin une troisième nappe croissante s'étend au delà de  $L_1L_2$ . On voit donc que la coupe AuSn-SnTe joue un rôle de quasi binaire dans le ternaire Au-Sn-Te puisque toutes les lignes de cristallisation décroissent à partir des invariants de cette coupe. Il s'agit là d'un type de zone de démixtion unique à notre connaissance chez les systèmes ternaires d'éléments métalliques.

2 Description des réactions de solidification dans le triangle AuSn-SnTe-Sn et le quadrilatère Au-AuTe<sub>2</sub>-SnTe-AuSn.

Ces réactions sont décrites dans les tableaux VII et VIII.

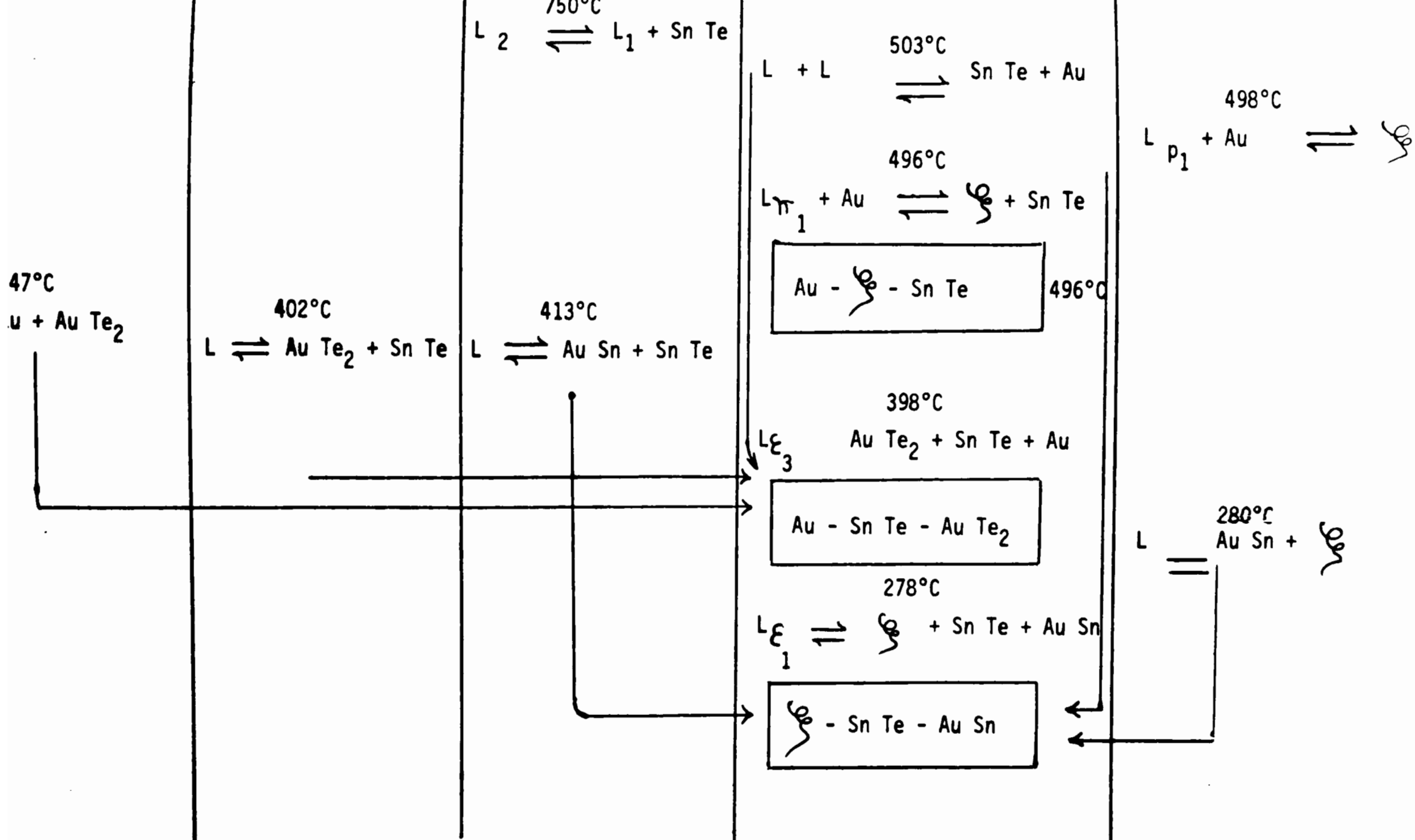
° C

u Sn + Sn Te



T A B L E A U VII

Réactions dans le triangle Au Sn - Sn Te - Sn



T A B L E A U VIII

Réactions dans le quadrilatère

Au - Au Te<sub>2</sub> - Sn Te - Au Sn



## VI Etude du triangle AuTe<sub>2</sub>-SnTe-Te

Trois coupes ont été nécessaires pour déterminer de façon précise la position de l'eutectique (figure 33): .

AuTe<sub>2</sub>- X coupe I figure 34-1 à teneur constante de tellure 66,6666 %.

Y-Z coupe II figure 34-2 à teneur constante en or 16,6666 %.

AuTe<sub>2</sub>- w coupe III figure 34-3 (w : 93,3333 Te, 6,6666 % Sn).

Les coupes sont déduites des résultats obtenus en analyse thermique différentielle pour des vitesses de chauffe et de refroidissement de 2°Cmn<sup>-1</sup>. Le tableau IX donne la correspondance entre les numéros des domaines et les phases qui s'y trouvent.

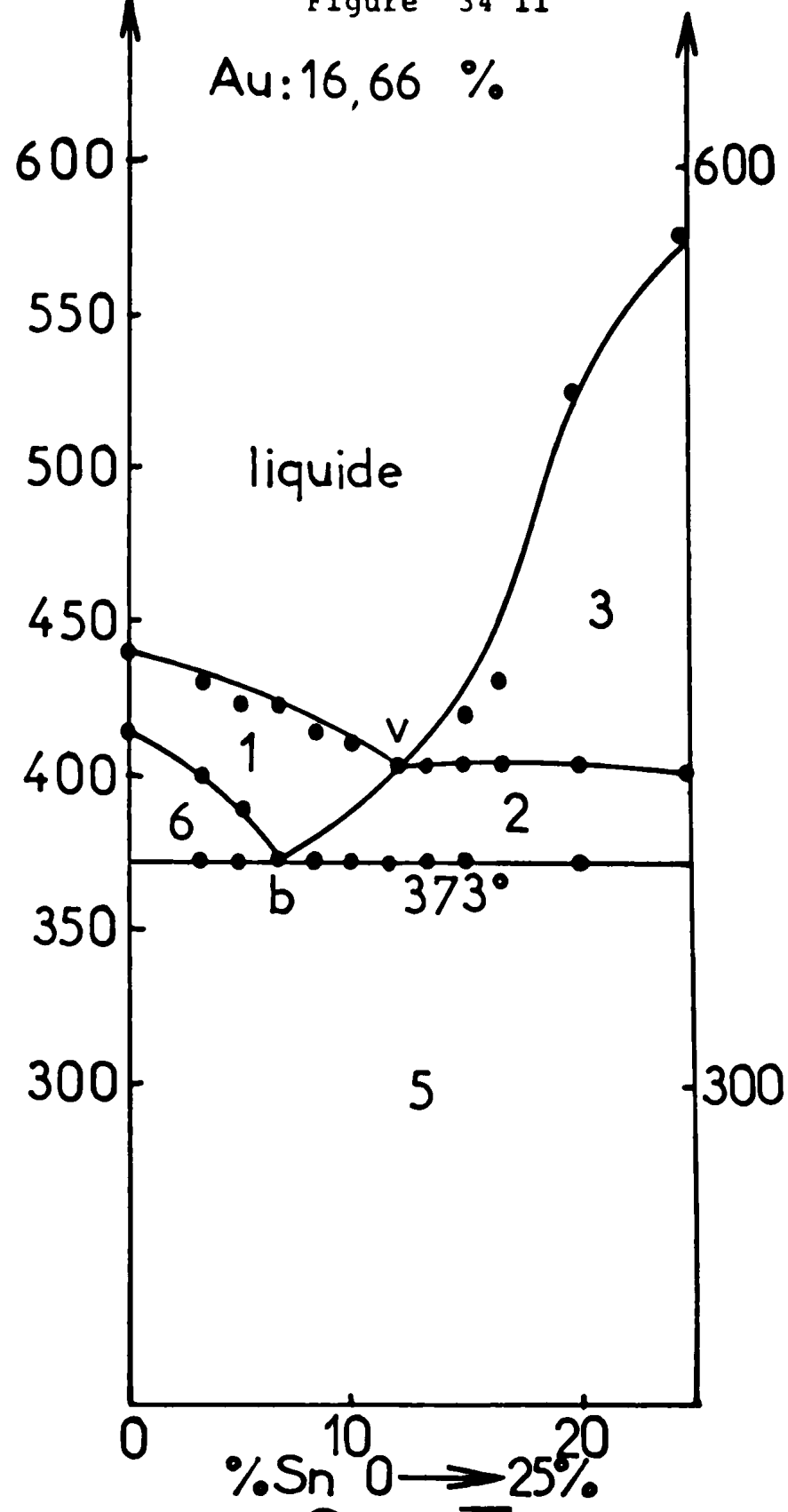
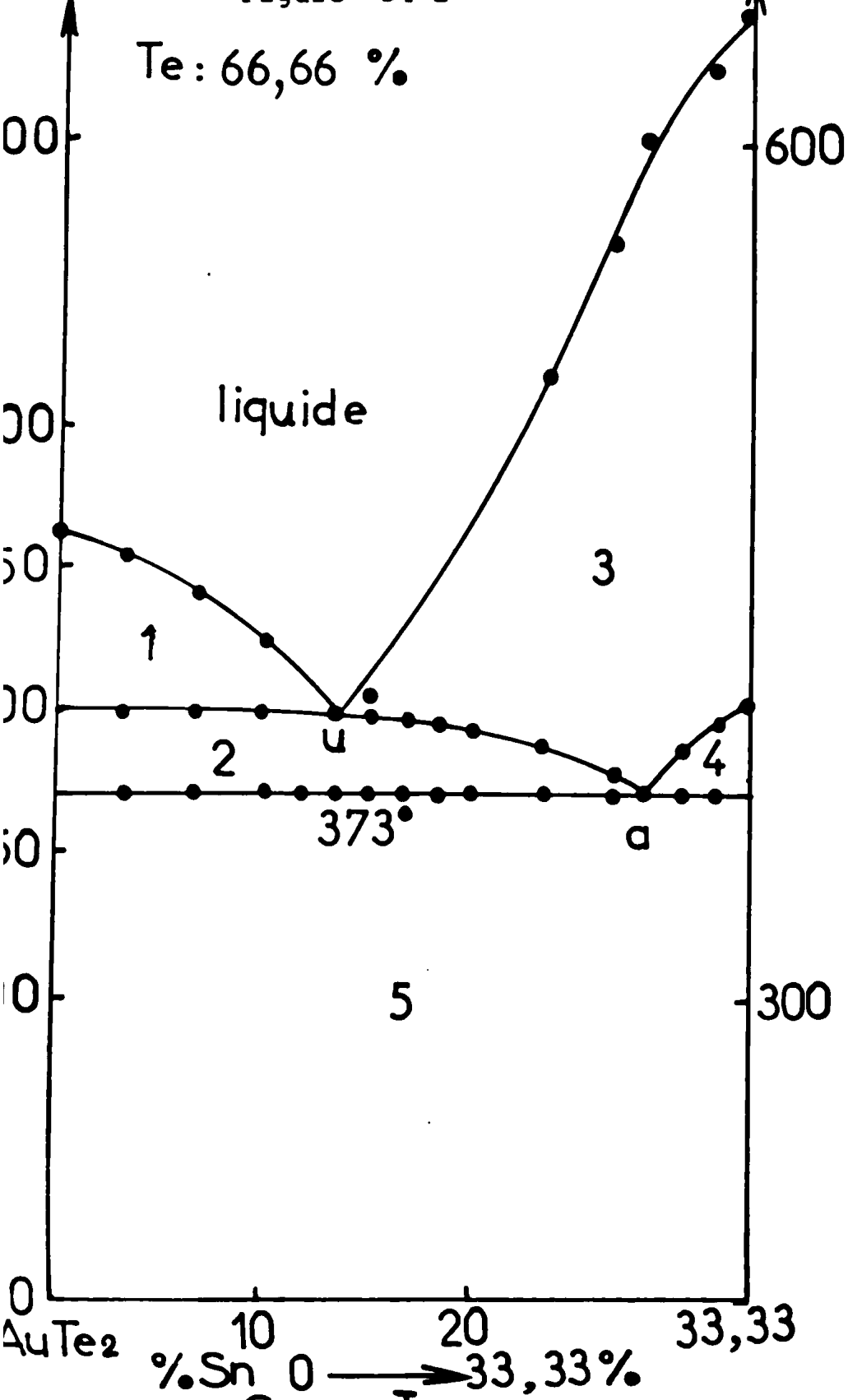
L'analyse radiocristallographique d'alliages appartenant aux trois coupes nous permet de retrouver dans tous les cas les raies caractéristiques de diffraction des composés définis SnTe, AuTe<sub>2</sub> et du tellure qui sont les sommets du sous-ternaire, il existe donc un plan d'invariance eutectique couvrant toute la surface du triangle.

La position de l'eutectique ternaire dans le plan invariant à 373°C est donnée par le point de concours des trois droites; SnTe-a, AuTe<sub>2</sub>-b et Te-c. Les points a, b, c, étant situés à l'intersection des coupes I, II et III avec la cordale minimale. Les coordonnées des points a, b, c, et sont donnés dans le tableau X.

La composition de l'eutectique a été contrôlée par ATD et ATDD, la figure 35 montre ce pic qui est unique et la courbe dérivée confirme cette observation, il faut s'éloigner de la composition considérée d'environ 0,4 % en atome pour commencer à observer l'amorce d'un second pic de liquidus de très faible intensité.

Les coordonnées des points d'intersection des lignes de cristallisation et des coupes sont données dans le tableau X.

Nous donnons dans le tableau XI les différentes réactions que nous observons dans le sous-ternaire.



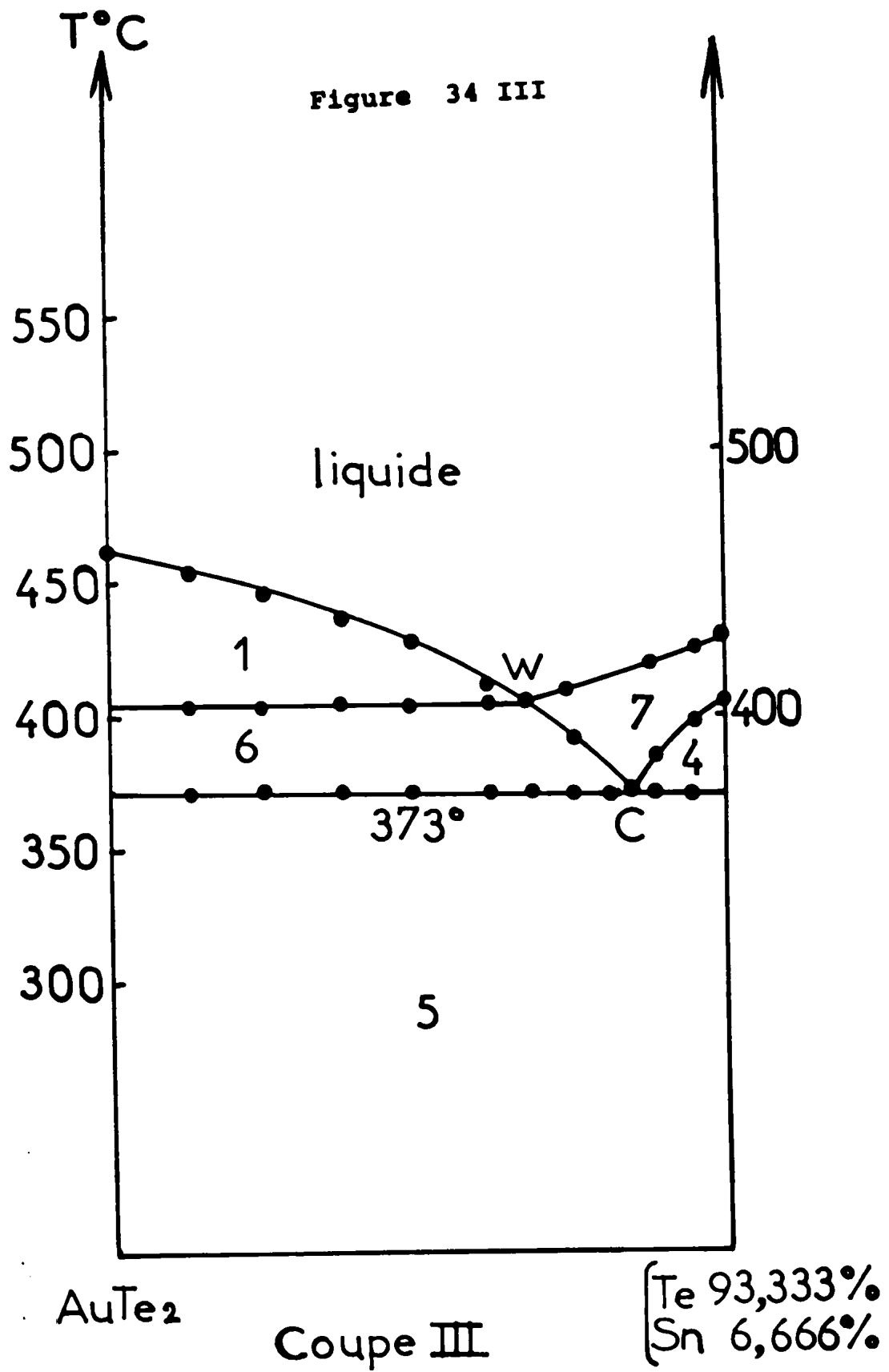


Figure 35

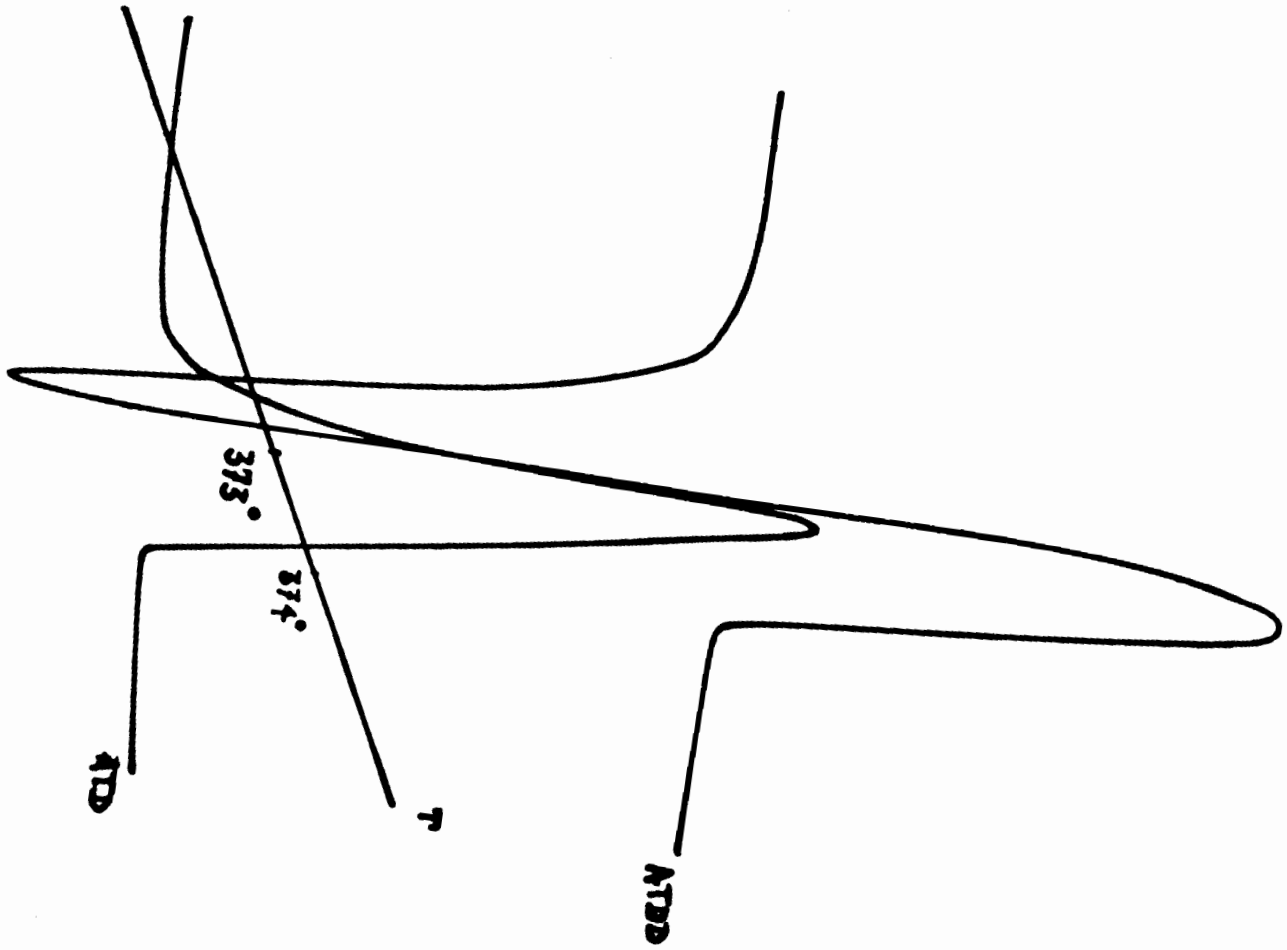


TABLEAU IX

Désignation du domaine	: Nature des phases en équilibre
1	: Liquide + AuTe <sub>2</sub>
2	: Liquide + AuTe <sub>2</sub> + SnTe
3	: Liquide + SnTe
4	: Liquide + SnTe + Te
5	: AuTe <sub>2</sub> + SnTe + Te
6	: Liquide + AuTe <sub>2</sub> + Te
7	: Liquide + Te
	:

tableau X

Points \ at %	Au	Sn	Te
a Coupe I	5	28,33	66,666
b Coupe II	16,666	10	73,33
c Coupe III	4	6,10	89,8
u Coupe I	20	13,33	66,666
v Coupe II	16,666	13,33	70
w Coupe III	11,66	4,4	84
ε	9	12,3	78,6

Tableau XI : Réactions solides-Liquides  
trouvant leur siège dans le sous-ternaire AuTe<sub>2</sub>-SnTe-Te

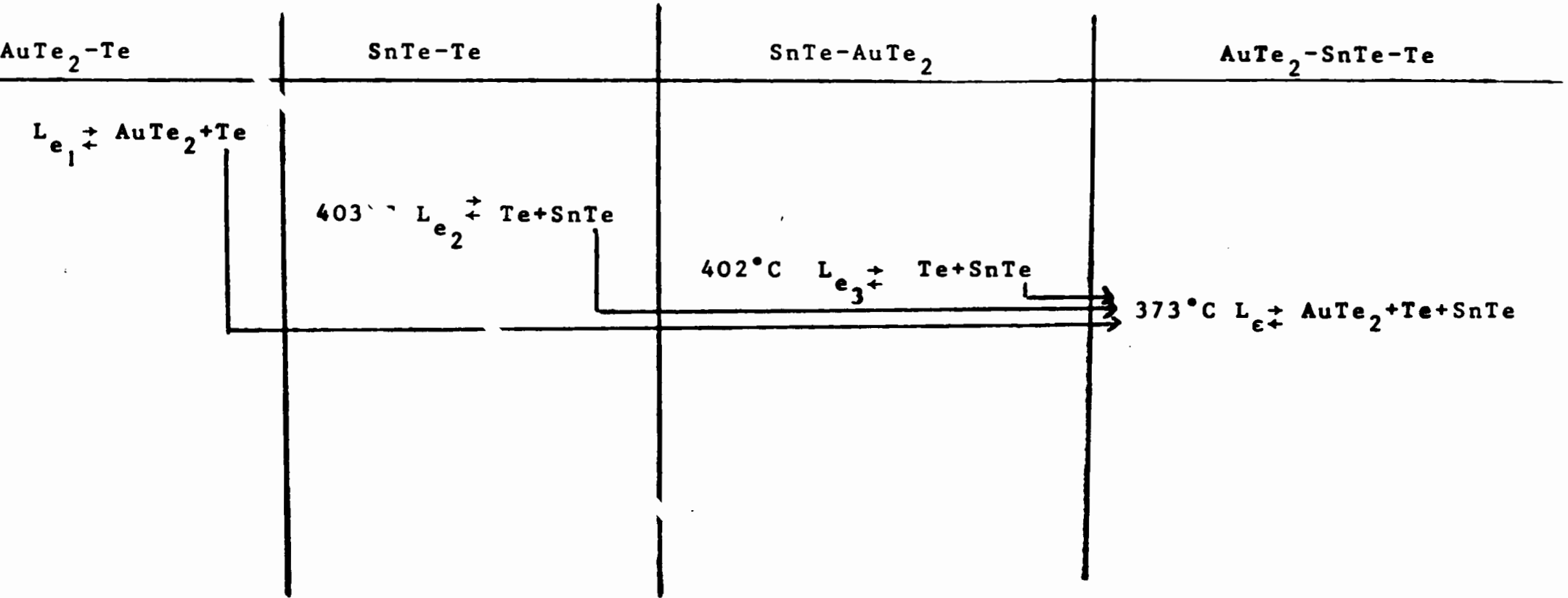
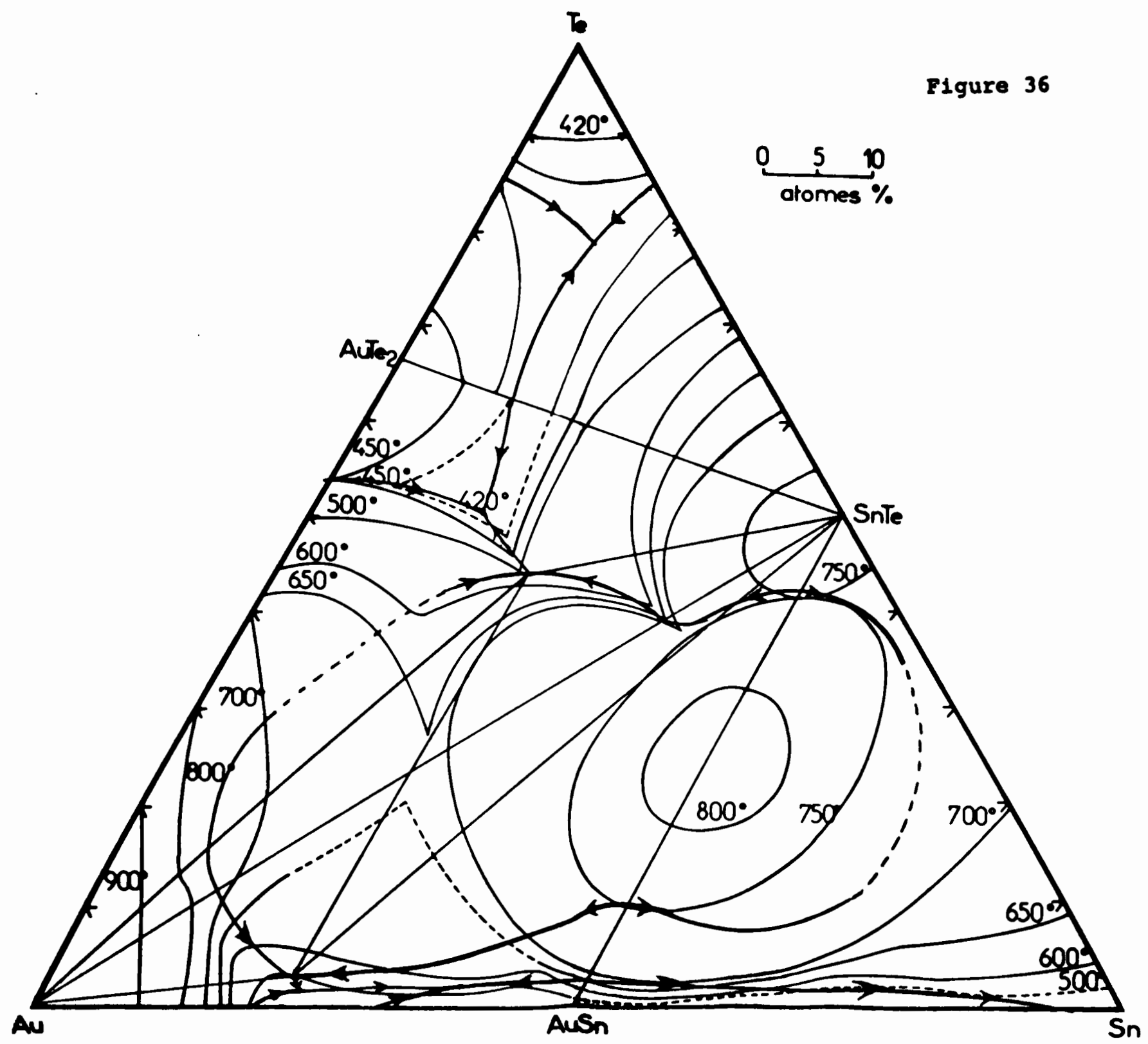


Figure 36



## VII Courbes isothermes: de liquidus

La figure 36 montre le réseau de courbes isothermes que nous avons pu établir grâce à l'exploitation des données de l'analyse thermique différentielle sur chacune des coupes étudiées, on y retrouve le rôle joué par les lignes  $\text{AuTe}_2\text{-SnTe}$  et  $\text{AuSn-SnTe}$  ainsi que celui de la réaction à quatre phases





## CHAPITRE IV

### **I Binaires Constitutifs**

**I Le binaire Ge-Te**

**II Le binaire Au-Ge**

### **II Triangulation du ternaire**

**a) Etude de la solution solide ternaire**

**Au dans GeTe**

**b) Lignes quasi-binaires AuTe<sub>2</sub>-GeTe et Au-GeTe**

### **III Etude des sous ternaires**

**AuTe<sub>2</sub>-GeTe-Te**

**AuTe<sub>2</sub>-GeTe-Au**

**Au-GeTe-Ge**

## I Investigations sur le système Ge - Te

### A- Revue des données bibliographiques.

Le diagramme d'équilibre des phases du système binaire Ge - Te est relativement simple (32) (33) (34) sauf pour les compositions voisines de 50 atomes pour cent en atomes de tellure et de germanium. En effet, il existe autour de cette composition une solution solide présentant deux variétés allotropiques,  $\alpha$  (basse température, maille rhomboédrique) et  $\beta$  (haute température, maille cubique à faces centrées résultant de la déformation de la maille précédente). Les limites de la solution ont des compositions différentes pour la forme de haute température et pour la forme de basse température : la forme  $\alpha$  s'étend selon ABRIKOSOV et coll. (36) de 50,2 à 50,9 atomes pour cent de tellure, la forme  $\beta$  atteint d'après BREBRICK (28) une limite inférieure de 49,5 atomes pour cent de tellure et une limite supérieure de 51,6 atomes pour cent de tellure. ABRIKOSOV et BREBRICK sont en désaccord sur la forme du domaine  $\beta$  haute température. McHugh et TILLIER (26) attribuent pour leur part la composition 50,61 atomes pour cent de tellure au terme de la solution solide de haute température qui subirait une fusion congruente à la température de 724°C, l'euctectique situé à 720°C a longtemps été confondu (32) avec un péritectique. Les deux domaines  $\alpha$  et  $\beta$  sont séparés par un domaine biphasé ( $\alpha + \beta$ ) s'étendant sur un intervalle étroit de température. Les différents auteurs ne donnent pas des températures identiques pour le passage de la forme  $\alpha$  à la forme  $\beta$  en fonction de la composition de la solution solide.

	Limite inférieure $\text{GeTe}_{1-x}$		Limite supérieure $\text{GeTe}_{1+x}$	Réf.
Température de pas-	390°C	:	450°C	: (1)
sage du domaine $\alpha$	390°C	:	560°C	: (25)
au domaine $\beta$ .	365°C	:	430°C	: (24)
		:		:

Enfin, NOVOSELOVA (29) (30) montre l'apparition d'une phase  $\gamma$  orthorhombique de type GeS, à basse température succédant à la phase  $\alpha$  vers les régions de la solution riche en tellure.

B- Contribution à l'étude du diagramme de phases du binaire Ge - Te au voisinage de la composition GeTe.

1) Préparation des alliages  $\text{GeTe}_{1-x}$ .

Seize alliages situés dans l'intervalle de composition 49-52 atomes pour cent de Te (numérotés 1 à 16) ont été préparés dans les conditions expérimentales précises suivantes :

Les éléments Ge et Te de degré de pureté 6 N en blocs compacts sont pesés à  $10^{-4}$  g près. Les blocs de masse 0,6 à 0,7 g sont placés dans des tubes de silice transparente préalablement lavés par une solution d'acides fluorhydrique et chlorhydrique rincés à l'alcool absolu puis séchés à l'étuve. Les tubes sont scellés sous vide contrôlé supérieur à  $10^{-3}$  torr. Les ampoules scellées obtenues sont alors placées verticalement dans un support réfractaire et introduites dans un four à moufle régulé à  $\pm 5^\circ\text{C}$  où elles subissent un traitement thermique identique en deux temps. Dans un premier temps, on chauffe les ampoules à la température de  $500^\circ$  ( $50^\circ\text{C}$  environ au dessus du point de fusion de tellure) pendant 200 heures, puis on élève la température à raison de  $50^\circ\text{C}$  par jour jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  avant de ramener les ampoules à la température ambiante par paliers de  $50^\circ\text{C}$  par jour. A ce stade de la préparation, on constate que certaines préparations donnent des lingots d'alliages parfaitement rassemblés à la partie inférieure des ampoules alors que d'autres présentent un distillat condensé à la partie supérieure de l'ampoule. Ce phénomène doit être attribué au défaut d'homogénéité des températures que l'on peut constater dans un four à moufle.

Nous avons traité toutes les ampoules présentant ce phénomène dans un four électrique vertical à gradient de température connu de façon à condenser dans la partie basse de l'ampoule (chauffée à 750°C) le distillat initial (chauffé à 850°C). Après ce traitement, nous disposons d'un ensemble de préparations présentant des lingots d'alliages uniformément répartis à la partie inférieure des ampoules.

Dans une seconde étape, l'ensemble des alliages ainsi obtenus est soumis à un recuit prolongé de 6000 heures à  $300 \pm 5^\circ\text{C}$ , suivi d'un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante ( $2^\circ\text{C min.}^{-1}$ ).

## 2) Techniques d'étude

Nous avons étudié ces alliages à l'aide des techniques classiques :

- Analyse radiocristallographique sur poudres (chambre GUINIER IVNONIUS),
- Analyse radiocristallographique en fonction de la température (chambre GUINIER LENNE NONIUS ,
- Analyse métallographique (Microscope métallographique REICHERT MeF<sub>2</sub>)
- Mesures de microdureté (Microduromètre OPL à cycle)
- Analyse calorimétrique différentielle (DSC 990 DUPONT DE NEMOURS pour les températures allant de 20°C à 500°C)
- Analyse dilatométrique volumétrique (DUPONT DE NEMOURS)
- Analyse thermique différentielle et différentielle dérivée (NETZSCH) pour les températures allant de 20°C à 1000°C).

Nous avons d'autre part, effectué dans un laboratoire extérieur, des clichés au microscope électronique à balayage et des analyses par microsonde électronique.

## 3) Résultats expérimentaux

La figure 37 rassemble l'essentiel des résultats obtenus.

### a) Analyse radiocristallographique sur poudres

Nous avons cherché à identifier les phases autour de la composition  $\text{GeTe}_{1+x}$  sans étudier les variations de paramètres avec la composition et avec la température qui ont été déterminées par ailleurs (25) (29) (30) (35) (41).

L'alliage n°2 (50 atomes pour cent de Te) a été étudié en fonction de la température à l'aide d'une chambre GUINIER LENNE : le cliché obtenu montre très clairement le passage de la forme  $\beta$  de type NaCl de haute température à la forme  $\alpha$  rhomboédrique vers  $430^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ .



Des clichés de tous les alliages 1 à 16 ont été réalisés à température ambiante. On y retrouve la forme  $\alpha$  rhomboédrique pure jusqu'à la composition 50,6 atomes pour cent en Te. Au delà de cette composition, apparaît un dédoublement et un déplacement des raies intenses de la phase  $\alpha$  qui semble correspondre au phénomène décrit par NOVOSELOVA (30) et qui l'a conduit à décrire la forme  $\gamma$  orthorhombique. Pour notre part, nous n'avons pu mesurer ces dédoublements nettement qu'à partir des alliages n°13 et 14 (51,6 - 51,8 atomes pour cent en Te), il semble que la phase  $\alpha$  et la phase  $\gamma$  coexistent sur un assez large intervalle de composition (50,8 à 51,6 atomes pour cent en Te).

Le tableau XII donne les distances  $d_{hkl}$  mesurés pour les réflexions caractéristiques de la phase  $\gamma$  issues de quatre réflexions intenses de la phase  $\alpha$  indexées 200, 220, 222, et 400 dans le réseau rhomboédrique.

#### b) Examen métallographique et mesures de microdureté.

Les alliages (1) à (16) ont été étudiés systématiquement au microscope métallographique après action pendant 1 à 2 secondes d'un réactif d'attaque de composition suivante : acide nitrique fumant 45 %, acide acétique cristallisable 27 %, solution à 40 % d'acide fluorhydrique 27 %. Les alliages 1-2-3 (teneur en Te inférieure à 50,1 atomes pour cent) et 15 (teneur en Te supérieure à 51,8 atomes pour cent) présentent nettement un aspect biphasé qui permet de limiter la solution solide autour de Ge - Te, à l'intervalle de composition allant de 50,1 à 51,8 atomes pour cent de Te. A l'intérieur des limites de la solution solide, l'aspect des clichés évolue en confirmant les résultats de l'analyse radiocristallographique.

1) Pour des compositions allant de 50,2 à 50,6 atomes pour cent de Te (alliages 4 à 9) (fig. 38 et 39), on peut observer à la surface des échantillons attaqués les réseaux de lignes caractéristiques décrits par SCHUBERT et coll. (25) et par BIERLY et coll. (41) et attribués par ce dernier à l'existence d'un phénomène de maclage qui se développerait au refroidissement lors de la transformation de la phase  $\beta$  cubique en phase  $\alpha$  rhomboédrique. Nous avons observé pour notre part, que l'angle caractérisant ces réseaux de lignes, constant pour un même alliage, variait assez régulièrement avec la composition de l'alliage comme l'indique la figure 41.

Enfin, nous avons examiné au microscope électronique à balayage, la fra-



X 400 a

Figure 38

X400 alliage N° 6



TABLEAU XII

Indexation des réflexions caractéristiques des  
formes  $\alpha$  et  $\gamma$

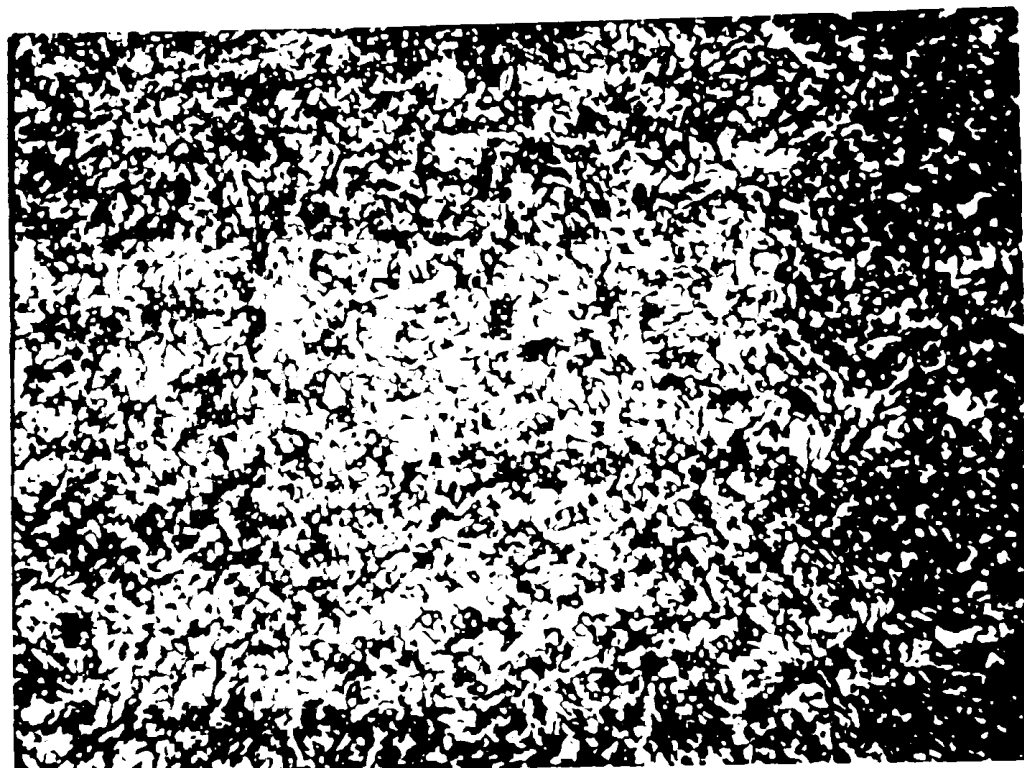
Alliage n°4 50,4 atomes pour cent en Te		Alliage n°14 50,8 atomes pour cent en Te	
Forme $\alpha$ rhomboédrique type NaCl distordu		forme $\gamma$ orthorhombique type GeS	
d Å	hkl	d Å	hkl
3,025	200	3,032	331
		2,098	323
2,175	220	2,180	008
		2,104	444
1,720	222	1,718	480
		1,700	285
1,505	400	1,500	088-583
		1,480	468
$a=5,986$ Å	$\alpha = 88^{\circ}36'$ (1)	$a=11,76 \pm 0,01$	$b = 16,59 \pm 0,01$

Indexation des réflexions caractéristiques de la  
phase  $\beta$

d	hkl
3,50	111
3,03	200
2,14	220
1,83	311
1,75	222
1,51	400
1,385	301
1,355	420
1,230	422

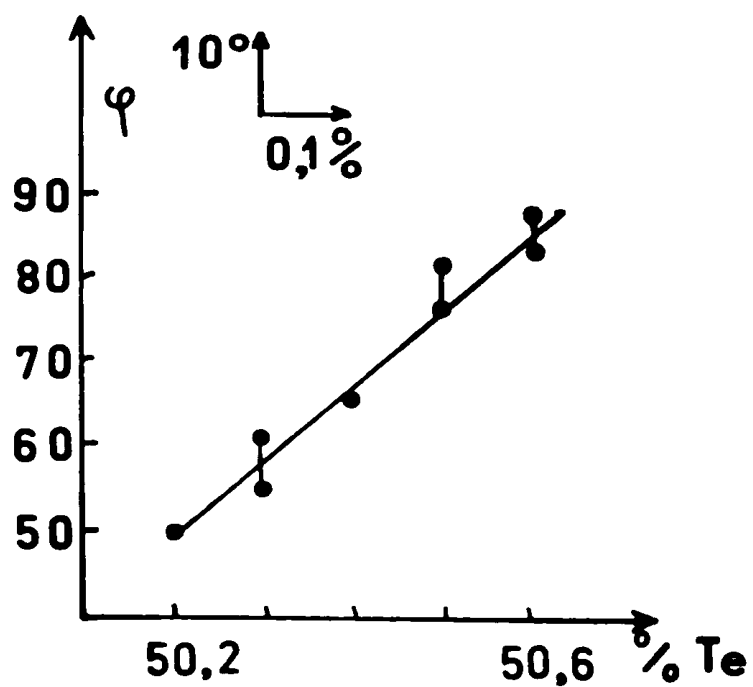


Figure 40



X 400

Figure 41



(fig.42) montre que les lignes observées en surface existent bien dans la masse du lingot et ont l'aspect caractéristique en zigzag décrit par BIERLY et coll. (41). Une analyse à la microsonde électronique a été pratiquée sur ce même alliage pour rechercher d'éventuelles variations de concentration en Te, en relation avec les lignes observées, l'échantillon s'est révélé parfaitement homogène sur plusieurs grains examinés.

Au delà de 50,6 atomes de Te pour cent (fig. 40), on n'observe plus par métallographie après attaque, le réseau de ligne caractérisant la phase  $\alpha$ , le phénomène précédent disparaît donc avec l'apparition de la phase  $\gamma$  dont la formation à partir de la phase  $\beta$  ne met plus en jeu le même mécanisme de déformation cube-rhomboèdre.

2) Les mesures de microdureté sont pratiquées sous une charge de 50g, en effectuant dix mesures successives sur un même échantillon, la dimension de l'empreinte ( $40 \times 40 \mu$ ) est suffisamment faible par rapport à la dimension moyenne des grains (600 à 700  $\mu$ ) pour éliminer l'influence éventuelle des mesures pratiquées sur les joints de grain. La figure 37 montre que la microdureté évolue sensiblement, linéairement entre l'alliage n°3 ( $120 \text{kg mm}^{-2}$ ) et l'alliage n°15 ( $230 \text{kg mm}^{-2}$ ) alors qu'elle demeure constante en deçà et au delà de ces limites.

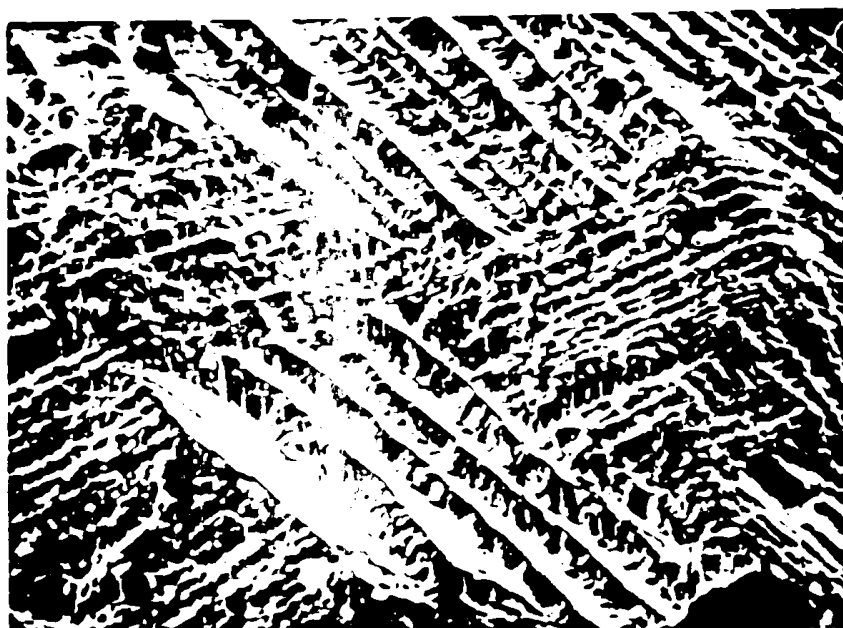
Ces mesures confirment donc les résultats de la métallographie et de l'analyse radiocristallographique quant à l'étendue de la solution solide. Il est remarquable de constater que l'apparition de la phase  $\gamma$  ne modifie pas la pente de la variation de la microdureté en fonction de la teneur en Te, probablement à cause de la parenté structurale entre les phases  $\alpha$  et  $\gamma$  qui dérivent d'une même structure de type NaCl ( $\beta$ ), soit en une maille rhomboédrique  $\alpha$  soit en une maille orthorhombique  $\gamma$ .

### c) Analyse thermique

Nous avons étudié les alliages n°1 à 16 à l'aide de l'appareillage DUPONT DE NEMOURS DSC 990, en opérant à des vitesses de montée en température de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  contre de l'alumine pure sur des échantillons de 100mg environ placés dans des capsules d'aluminium serties en boîte à gants dans une atmosphère d'azote, le four étant balayé par un courant d'azote pendant la manipulation. La figure 37 donne la température des accidents thermiques observés pendant la montée en température et les courbes de Tamann correspondants. Les aires des pics ont été mesurées par la méthode de Kessis (38) pour chaque ligne d'invariance. Vers la région pauvre en tellure, on observe à  $430 \pm ^\circ\text{C}$ , la ligne invariante que nous attribuerons à la réaction  $\alpha + \text{Ge} + \beta$  (figure 45) qui s'arrête nettement pour l'alliage n°4 (50,2 atomes pour cent de Te).

Des pics de faible intensité situés au-dessus et au-dessous de cet invariant,

Figure 42



X 800

pourraient être attribués aux passages des domaines  $\beta + \text{Te}$  à  $\beta$  et  $\alpha$  à

$\alpha + \beta$  Les courbes d'ATD des alliages n° 5,6,7,8, apportent des renseignements pour la compréhension du diagramme, des accidents thermiques de très faible intensité s'étendant sur un long intervalle de température (350°C à 380°C environ), n'ont pu être interprétés. A partir de l'alliage n°9 (50,8 atomes pour cent de Te) apparaît une ligne invariante à 365 ± 4°C, nous attribuerons cette ligne à la réaction  $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Te}$  figure 45.

Enfin, à partir de l'alliage n°12 et surtout n°13, apparaît la ligne invariante à 400 ± 4°C l'amplitude de l'accident thermique et maximale pour la composition 51,4 atomes pour cent de Te et nous interpréterons cet invariant par la réaction  $\beta \rightarrow \alpha + \text{Liq.}$

Il faut noter, que nous n'avons pas observé sur les alliages étudiés dans cette région du diagramme, d'accidents thermiques vers 375 ± 4°C correspondant à la ligne eutectique  $\text{L} \rightarrow \alpha + \text{Te}$  que nous donnons sur la figure 46. Il faut opérer sur des alliages plus riches en Te (54 atomes pour cent et au delà) pour observer cette ligne comme nous le montrerons plus bas.

#### d) Analyse dilatométrique.

L'analyse dilatométrique volumétrique des alliages précédents a été pratiquée à l'aide du dispositif DUPONT DE NEMOURS, qui permet des mesures sur des échantillons de forme quelconque, non taillés, de volume relativement faible. La figure 43, montre le principe de la cellule de mesure ; le bloc d'alliages est placé dans un tube de quartz cylindrique où il se trouve noyé dans de l'alumine pulvérulente. Un piston relié à un capteur électromagnétique de déplacement repose sur la surface de l'alumine. L'échantillon est ainsi chauffé à la vitesse de 10°C min<sup>-1</sup> sous atmosphère d'azote dans des conditions opératoires identiques à celles réunies pour l'ATD.

Le thermocouple de mesure, se trouve placé à l'intérieur du tube de quartz contenant l'échantillon. Il en résulte une incertitude de ± 10°C sur les valeurs absolues des températures où l'on observe les changements de pente des courbes  $\Delta V = f(T)$ .

La figure 44 reproduit certains enregistrements caractéristiques de ces courbes  $\Delta V = f(T)$  et nous interprétons les changements de pente observés de la manière suivante :

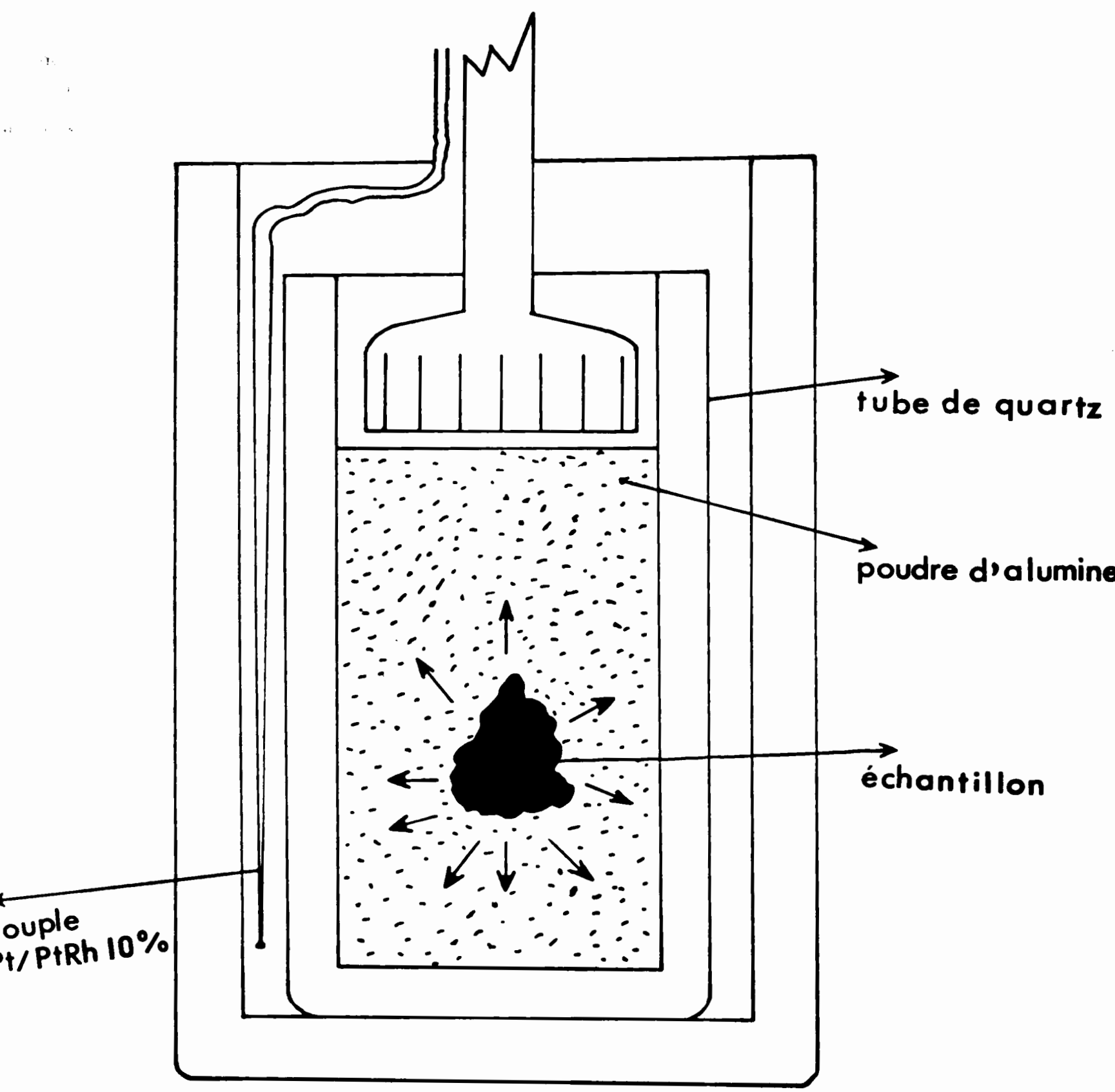
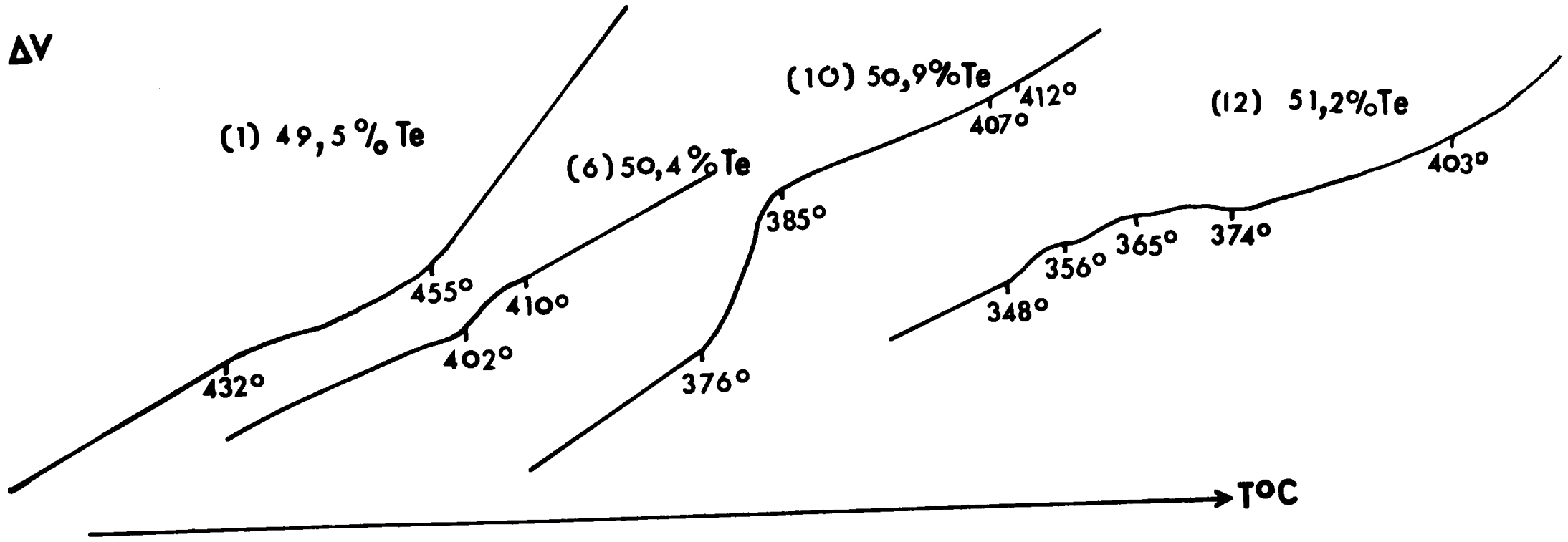


Figure 43

Figure 44



penne observés de la manière suivante :

- Alliage n°1 (49,4 atomes pour cent de Te) : 432°C  $\alpha \rightarrow \beta + \text{Ge}$   
455°C ( $\beta + \text{Ge}$ )  $\rightarrow$  ( $\beta$ )
- Alliage n° 6 (50,4 atomes de Te pour cent) : 402°C  $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$   
410°C ( $\alpha + \text{liq}$ )  $\rightarrow$  ( $\beta$ )

Il faut noter que nous retrouvons pour cette composition un résultat très proche de celui donné par O. GOROCHOV (7).

- Alliage n° 10 (50,9 atomes de Te pour cent) : 376°C  $\psi \rightarrow \alpha + \text{Te}$   
385°C ( $\alpha + \text{liq}$ )  $\rightarrow$   $\alpha$   
407°C ( $\alpha$ )  $\rightarrow$  ( $\alpha + \beta$ )  
412°C ( $\alpha + \beta$ )  $\rightarrow$  ( $\beta$ )
- Alliage n°12 (51,2 atomes de Te pour cent) : 348°C ( $\gamma$ )  $\rightarrow$  ( $\gamma + \text{Te}$ )  
356°C  $\gamma + \text{Te} \rightarrow \alpha + \text{Te}$   
374°C  $\alpha + \text{Te} \rightarrow \alpha + \text{liq}$   
403°C  $\alpha + \text{liq} \rightarrow \beta$

#### 4) Discussion.

L'ensemble de ces résultats nous conduit à proposer le diagramme de la figure 45 pour l'intervalle de composition allant de 49 à 52 atomes pour cent de tellure. Nous y confirmons l'existence de la forme  $\gamma$  de basse température à l'aide d'arguments convergents donnés par l'analyse radiocristallographique, la métallographie, la mesure de lamicrodureté et les mesures d'analyse thermique. Les mesures de microdureté montrent qu'il existe un domaine d'homogénéité couvrant l'intervalle 50,2 - 51,8 atomes pour cent de Te, la métallographie montre un changement d'aspect de l'alliage en fonction de la composition après attaque permettant de distinguer la phase  $\alpha$  jusqu'à 50,6 atomes pour cent de la phase  $\gamma$  au delà, les clichés de poudres montrent les raies caractéristiques de la phase  $\gamma$  (type GeS orthorhombique).

Les trois lignes invariantes du diagramme déterminées par DSC et ATD, vers la partie riche en tellure, constituent un argument important en faveur du diagramme proposé. Ces trois lignes sont bien distinctes et leurs courbes de Tammann montrent que les effets thermiques maxima, correspondent aux réactions suivantes :

à 365°C réaction péritectöide, maximum pour 50,8 atomes pour cent de Te  
 $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \text{Te}$

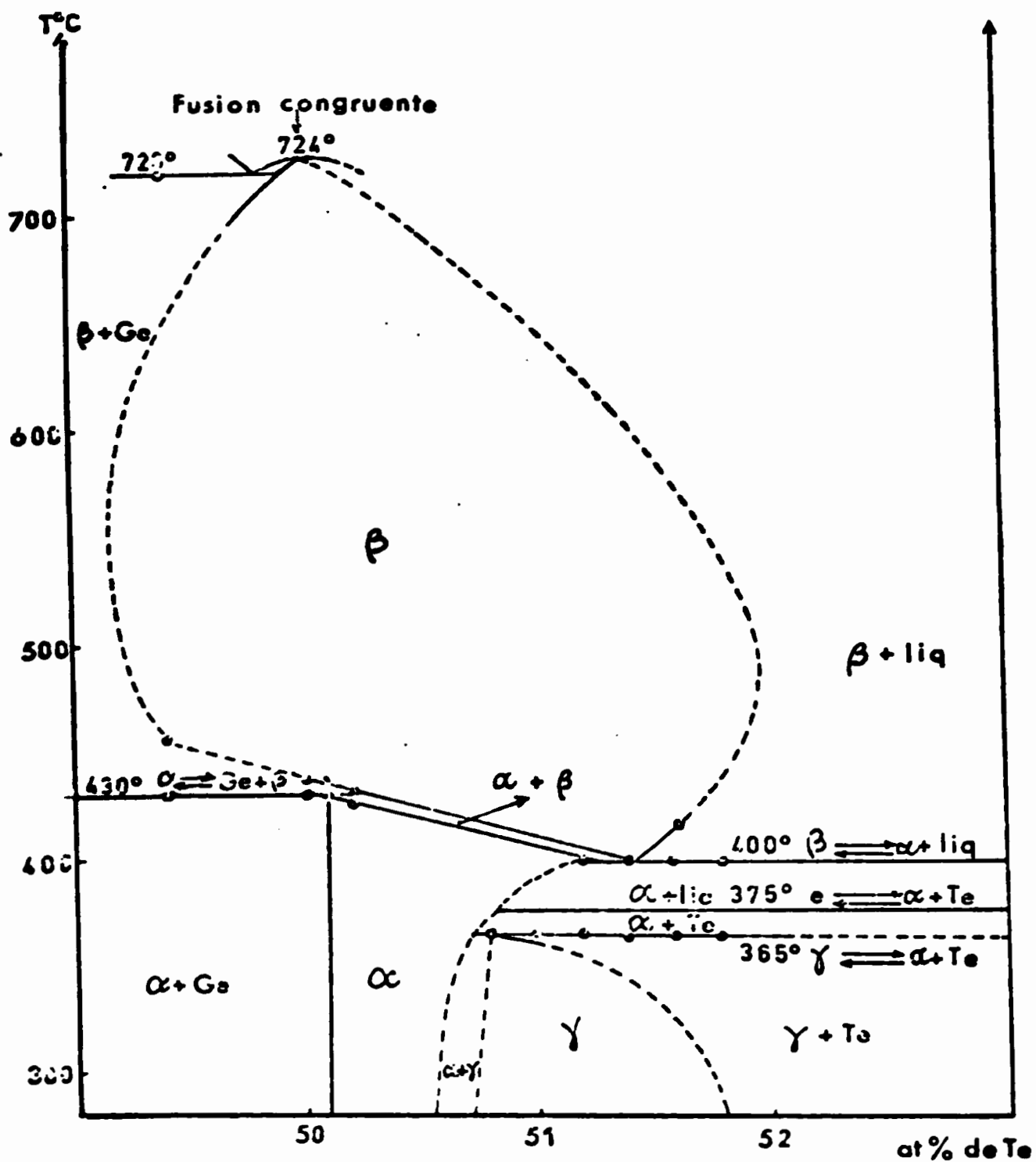
à 375°C réaction eutectique  $L_e \rightleftharpoons \alpha + \text{Te}$  : peu visible dans cette région du diagramme, maximum pour 85 atomes pour cent de Te (voir plus bas)

à 400°C réaction metatectique

$\beta \rightleftharpoons \alpha + \text{liq}$ , maximum pour 50,4 atomes pour cent de Te

binaire Ge - Te au voisinage de Ga Te

Figure 45





Le diagramme de la figure 45, donne une explication cohérente de ces lignes invariantes mais nous manquons de données pour expliquer toutes les lignes du diagramme.

Ainsi, aucun accident thermique n'est observable en ATD, au franchissement des domaines ( $\alpha$ ) ( $\alpha + \beta$ ) ( $\beta$ ). On peut penser que la transformation  $\alpha - \beta$  par déformation cube-rhomboédrique, ne met pas en jeu d'effet thermique décelable. Les limites exactes du domaine d'existence  $\beta$  restent difficiles à préciser. Nous estimons à cause de quelques accidents thermiques faibles en ATD et des mesures dilatométriques, que ce domaine s'étend depuis 49,5 atomes pour cent de Te, il est donc sensiblement plus étendu que le domaine  $\alpha$  de basse température.

### c- Le binaire Ge-Te dans son ensemble.

Le binaire a été étudié sur tout l'intervalle des compositions par ATD à l'aide d'appareillage NETZSCH, selon la technique décrite précédemment (chapitre I). Le diagramme construit à partir des accidents thermiques observés en montée en température, est donné par la figure 46. La ligne eutectique à 375°C apparaît nettement et nous situons l'eutectique entre  $\text{GeTe}_{\frac{1}{1+x}}$  et Te à la composition 85 atomes pour cent de Te. L'eutectique situé entre  $\text{GeTe}_{\frac{1}{1+x}}$  et Ge est donné par tous les auteurs (20) comme très proche de GeTe.

Nous avons cherché à préciser sa position en température et en composition. Tout d'abord, on peut observer que l'accident thermique, correspondant à la fusion de l'alliage stoechiométrique GeTe, est parfaitement régulier et que pour cette composition, la phase  $\beta$  précédemment décrite se comporte de façon congruente en fondant à 724°C.

Nous avons évalué semiquantitativement l'enthalpie de fusion correspondant à cette composition par comparaison avec la mesure d'enthalpie de fusion de l'argent :  $\Delta H_f \text{ GeTe} = 2520 \pm 200 \text{ cal mole}^{-1}$ . D'autre part, la ligne d'invariance correspondant à l'eutectique est située à  $4^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ , au-dessous du point de fusion de GeTe. On peut donc, en appliquant la relation de Van't Hoff pour la solution supposée idéale, déterminer la composition de l'eutectique à  $49,75 \pm 0,1$  atomes pour cent de Te.

Nous avons enfin noté, que la forme de la courbe de liquides entre l'eutectique et Ge, était sensiblement plus convexe que celle donnée par Hansen (32). Ceci est confirmé par l'étude des courbes de liquides du ternaire Au Ge Te, comme nous le verrons au paragraphe suivant.

Figure 46

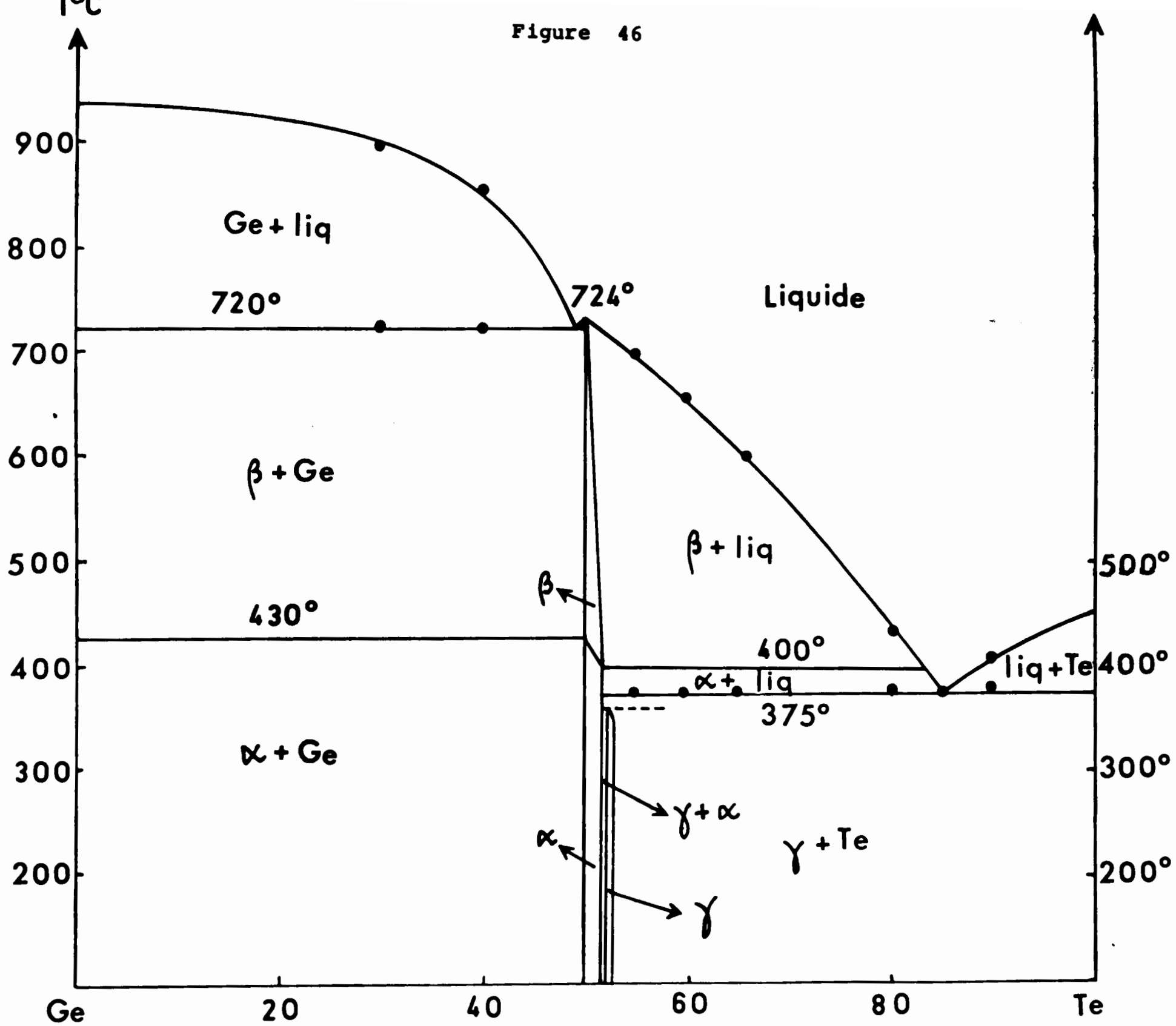
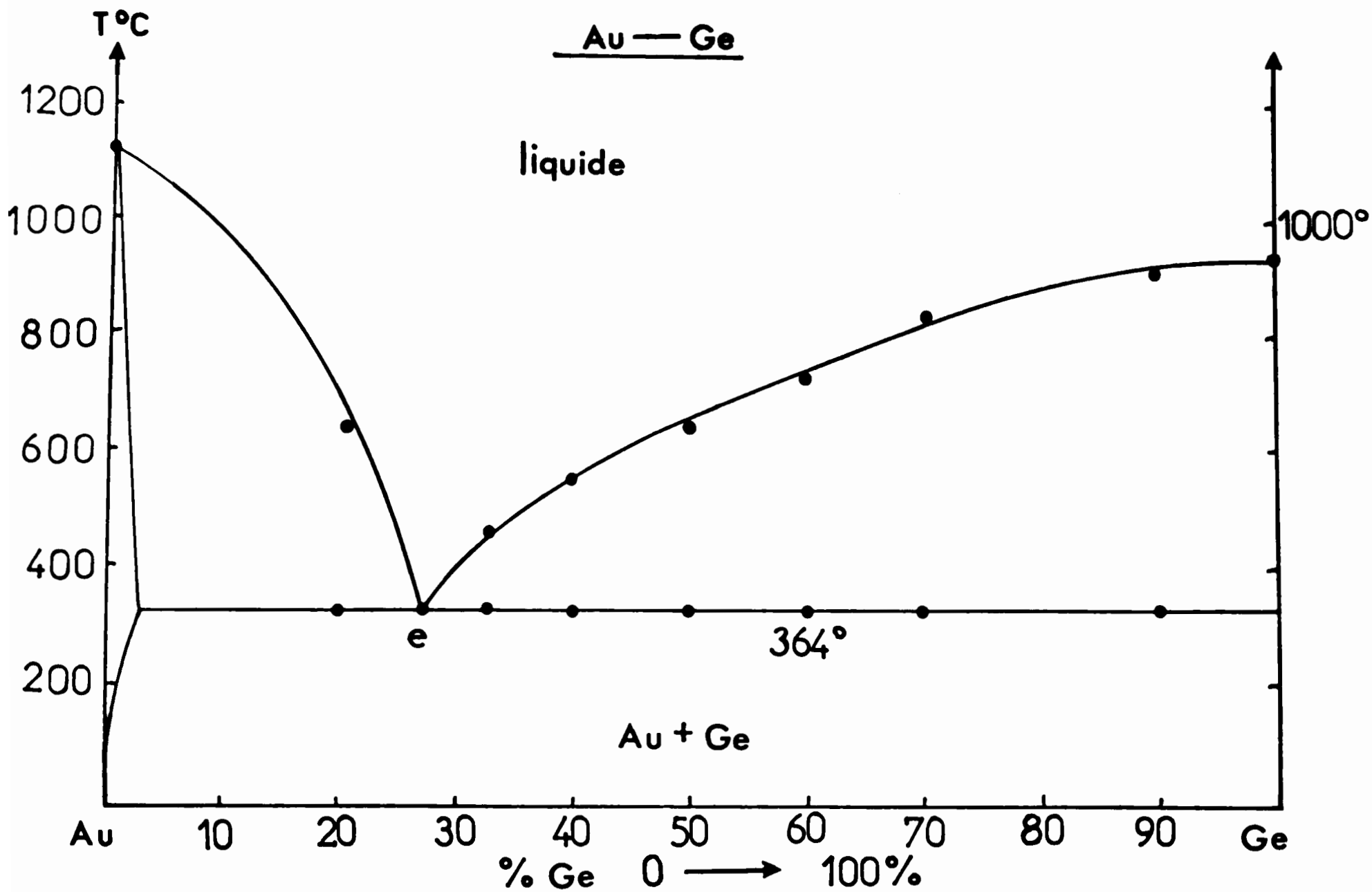


Figure 47



## II Le système binaire Au - Ge

---

Le diagramme de phase de ce système est très simple, ne comportant qu'un eutectique et aucun composé intermédiaire. Il a été étudié par plusieurs auteurs qui donnent des températures et des compositions quelquefois divergentes pour l'eutectique.

	atomes de Ge pour cent	T°C
43 SCHWARTZ	24	350
44 JAFEE	27	356
45 PREDEL	28	357
46 OWEN		363

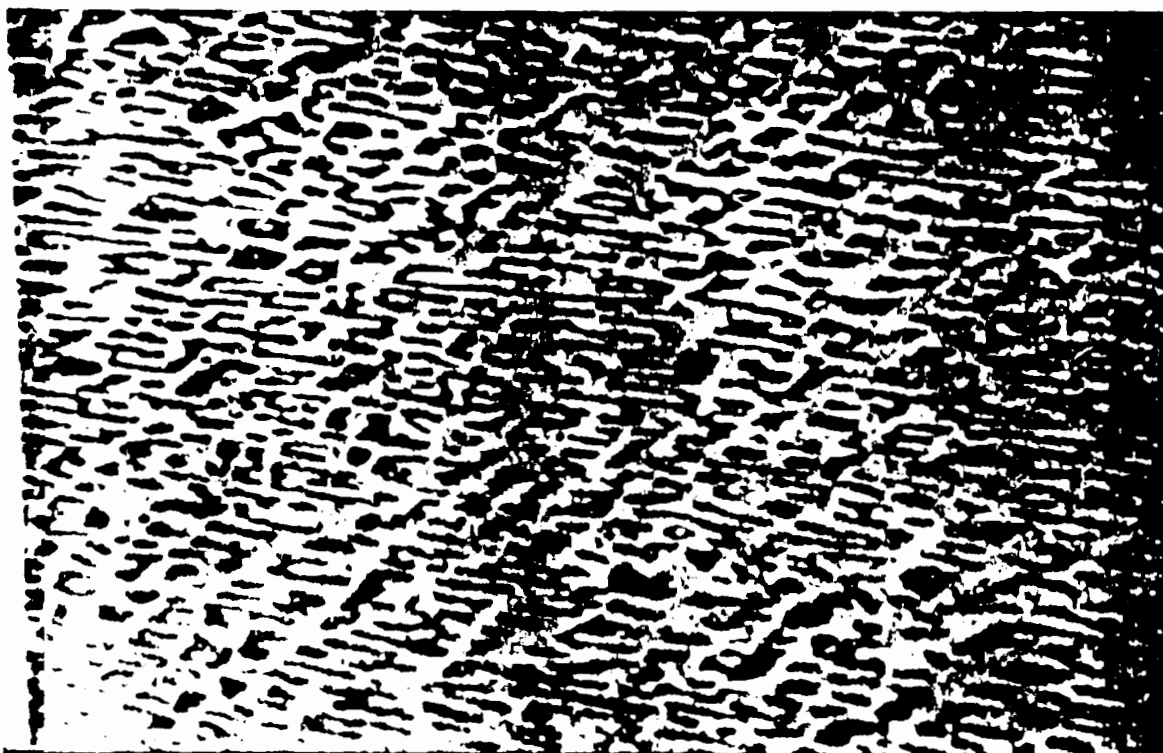
### Coordonnées de l'eutectique Au - Ge

Tableau XIII

Nous avons donc réétudié ce binaire par ATD et métallographie sur une série de 12 alliages préparés en ampoules de silice scellées sous vide.

La figure 47 rassemble des résultats de l'analyse thermique différentielle, nous pouvons donc fixer les coordonnées de l'eutectique à 27 atomes pour cent de Ge et  $T_e = 364^\circ\text{C}$

La figure 48 montre l'aspect de l'eutectique Au-Ge.



## II Triangulation du ternaire

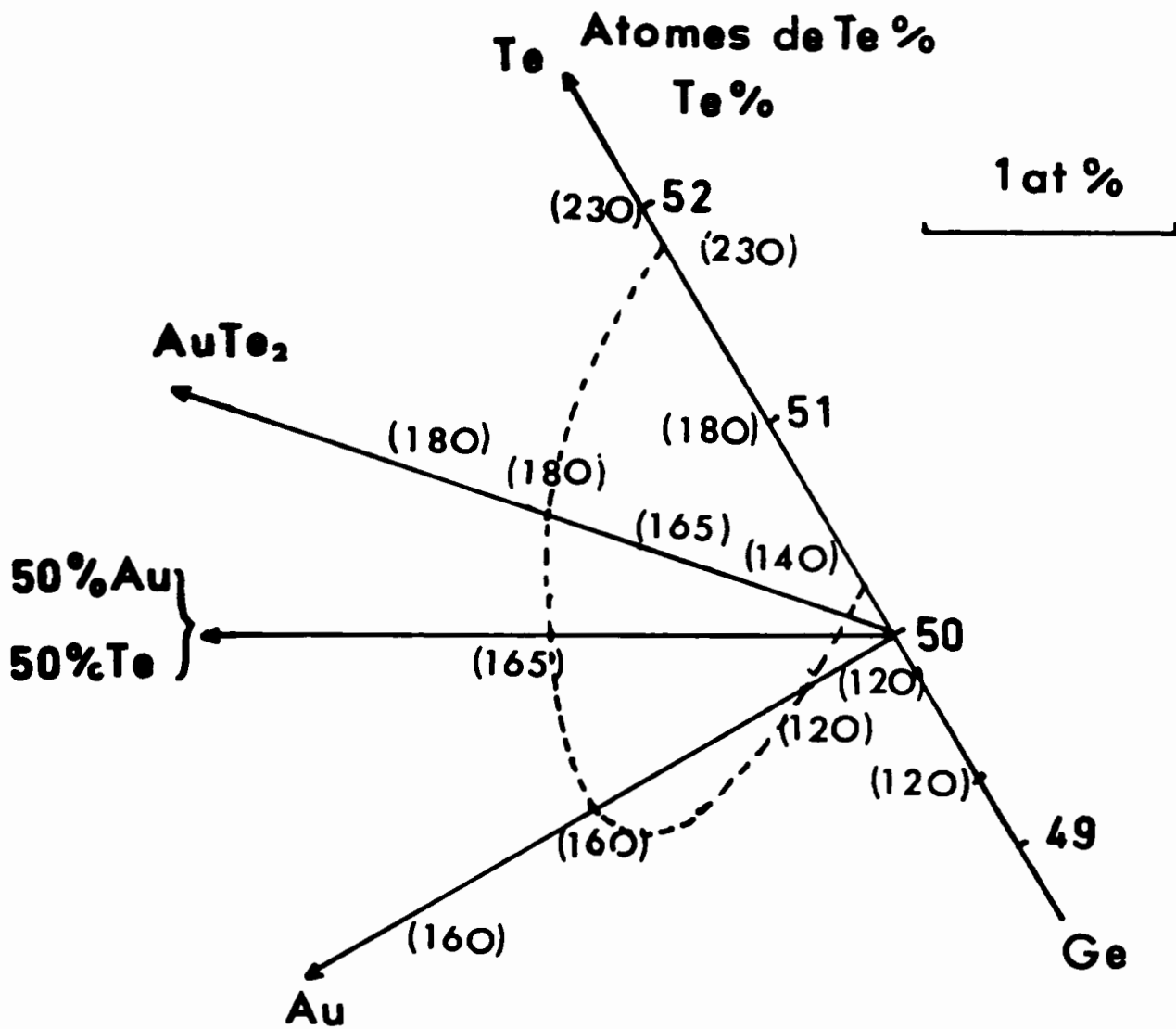
Les alliages ternaires Au - Ge - Te sont préparés par fusion des éléments de degré de pureté 6 N, en ampoules de silice scellées sous vide selon la technique décrite au chapitre I, en tenant compte des points de fusion respectifs des constituants. Les systèmes binaires constitutifs ne comportent que deux composés  $\text{AuTe}_2$  et  $\text{GeTe}_{1+x}$  (que nous noterons conventionnellement GeTe), il était donc logique de rechercher le rôle des lignes  $\text{AuTe}_2 - \text{GeTe}$ , Au et GeTe dans la triangulation du ternaire. La "méthode des croix" de GUERTLER avec identification des phases par analyse radiocristallographique sur poudres permet de désigner les lignes de conjugaison Au - GeTe et  $\text{AuTe}_2 - \text{GeTe}$  comme des lignes quasi-binaires. Il faut tenir compte cependant de la solution solide qui existe autour de GeTe car cette solution solide s'étend dans le ternaire.

### a) Etude de la solution solide ternaire Au - GeTe par mesure de microdureté.

La solution solide étant d'étendue très limitée, l'analyse radiocristallographique ne peut donner de renseignements utiles sur d'éventuelles variations de paramètres mais les mesures de microdureté pratiquées dans les conditions décrites plus haut montrent des variations significatives qui permettent de limiter grossièrement son étendue. La figure 49 montre les résultats des mesures effectuées sur des alliages situés sur les lignes GeTe - Au, GeTe  $\leftrightarrow$  50 % Te 50 % et GeTe -  $\text{AuTe}_2$  préparés dans les mêmes conditions que les alliages  $\text{GeTe}_{1+x}$  précédemment décrits.

b) Les lignes quasi binaires  $\text{AuTe}_2 - \text{GeTe}$  et Au - GeTe dont les diagrammes de phases figurent sur les figures 50 et 51 ont été étudiées par analyse thermique différentielle (appareillage NETZSCH) et les diagrammes tracés à partir des accidents thermiques obtenus en montée en température à la vitesse de chauffage  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ . Les alliages ont été préparés comme si ces lignes s'appuyaient sur la composition Ge 50 % - Te 50 % correspondant à la fusion congruente de la forme  $\beta$  GeTe.

Les courbes d'ATD ne donnent aucun renseignement sur la transition  $\alpha \leftrightarrow \beta$  dans la solution solide limitée au voisinage de GeTe. Les deux lignes sont caractérisées par des réactions eutectiques simples ; les points eutectiques ont les coordonnées suivantes :



Solution solide ternaire Au dans GeTe limitée par mesure de microdureté (degrés vickers) vers 300°

Figure 49

	AuTe <sub>2</sub> - GeTe	Au - GeTe
T°C	400°C	480°C
Au	20 atomes pour cent	46,66 atomes pour cent
Ge	20 atomes pour cent	26,66 atomes pour cent
Te	60 atomes pour cent	26,66 atomes pour cent

### Conclusions

Ce travail préliminaire à l'étude du ternaire Au Ge Te a permis essentiellement de préciser l'existence de la phase  $\gamma$  orthorhombique et ses relations avec les formes  $\alpha$  rhomboédrique et  $\beta$  cubique dans le binaire Ge - Te et de donner une triangulation du ternaire qui tienne compte de la solution solide existant au voisinage de Ge Te<sub>1+x</sub>.

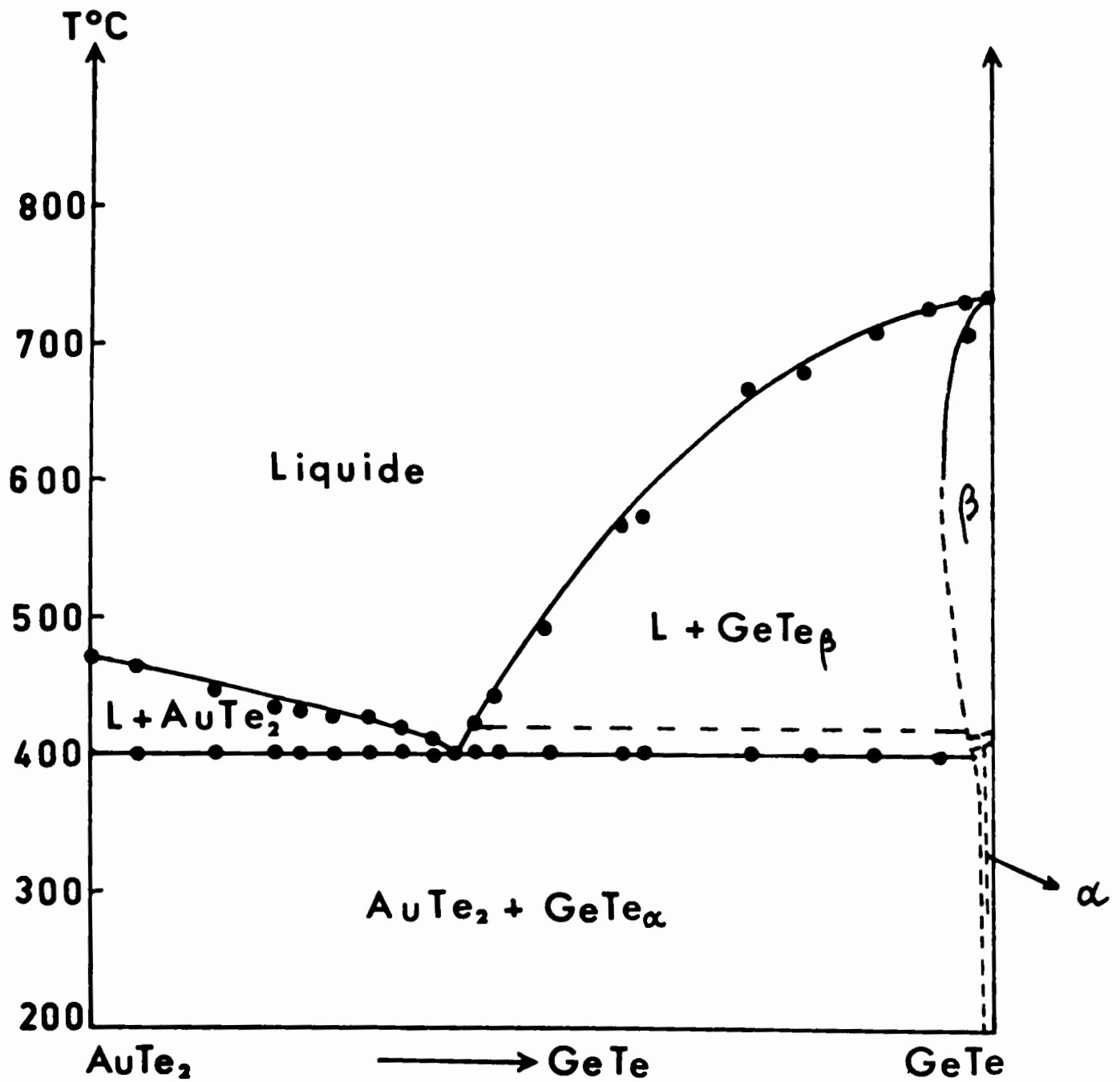


Figure 50

Les figures 50 bis et 51 bis représentent une hypothèse sur les équilibres de phases au voisinage de GeTe pour les lignes AuTe<sub>2</sub>-GeTe et Au-Ge.



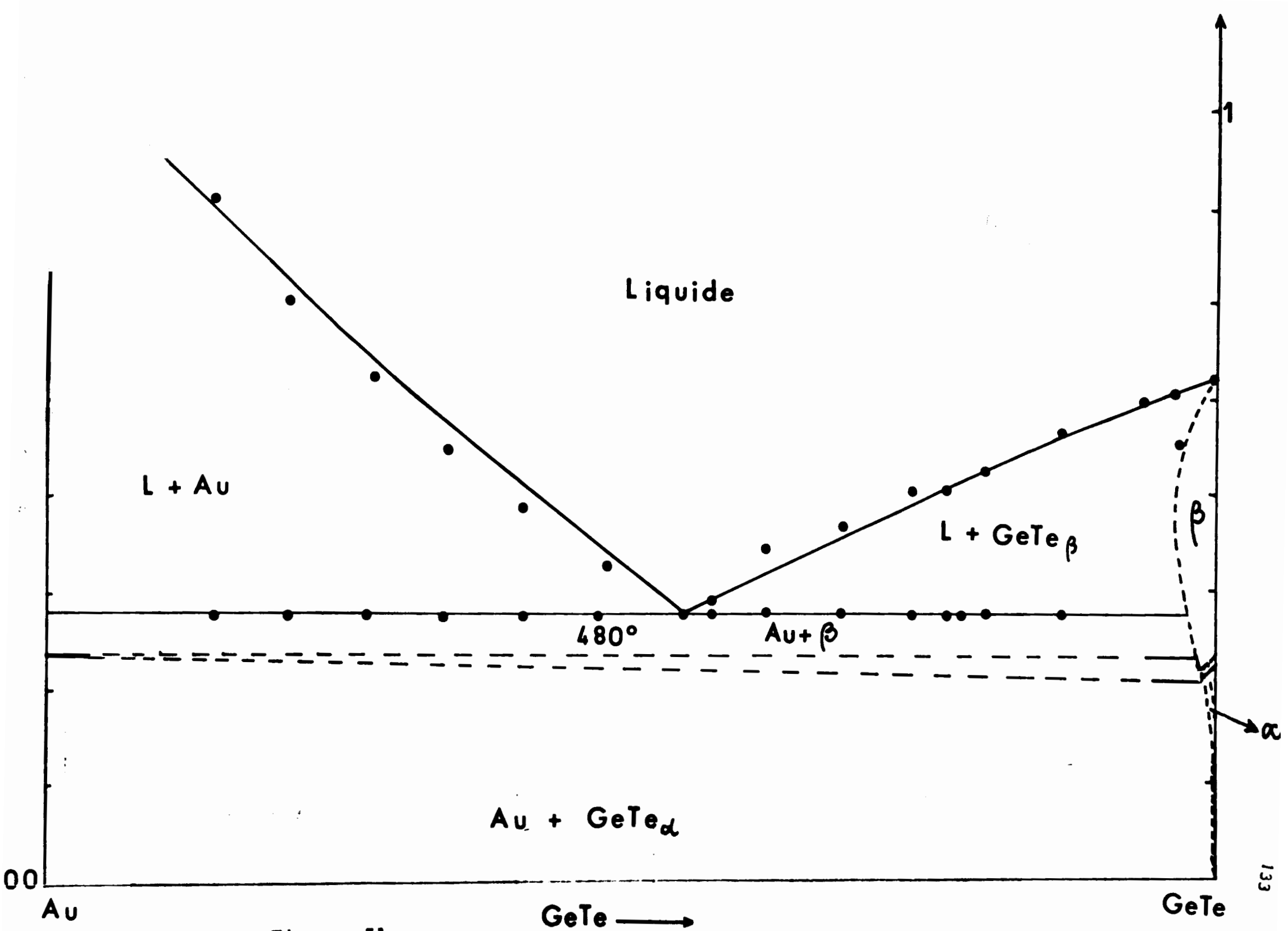


Figure 51

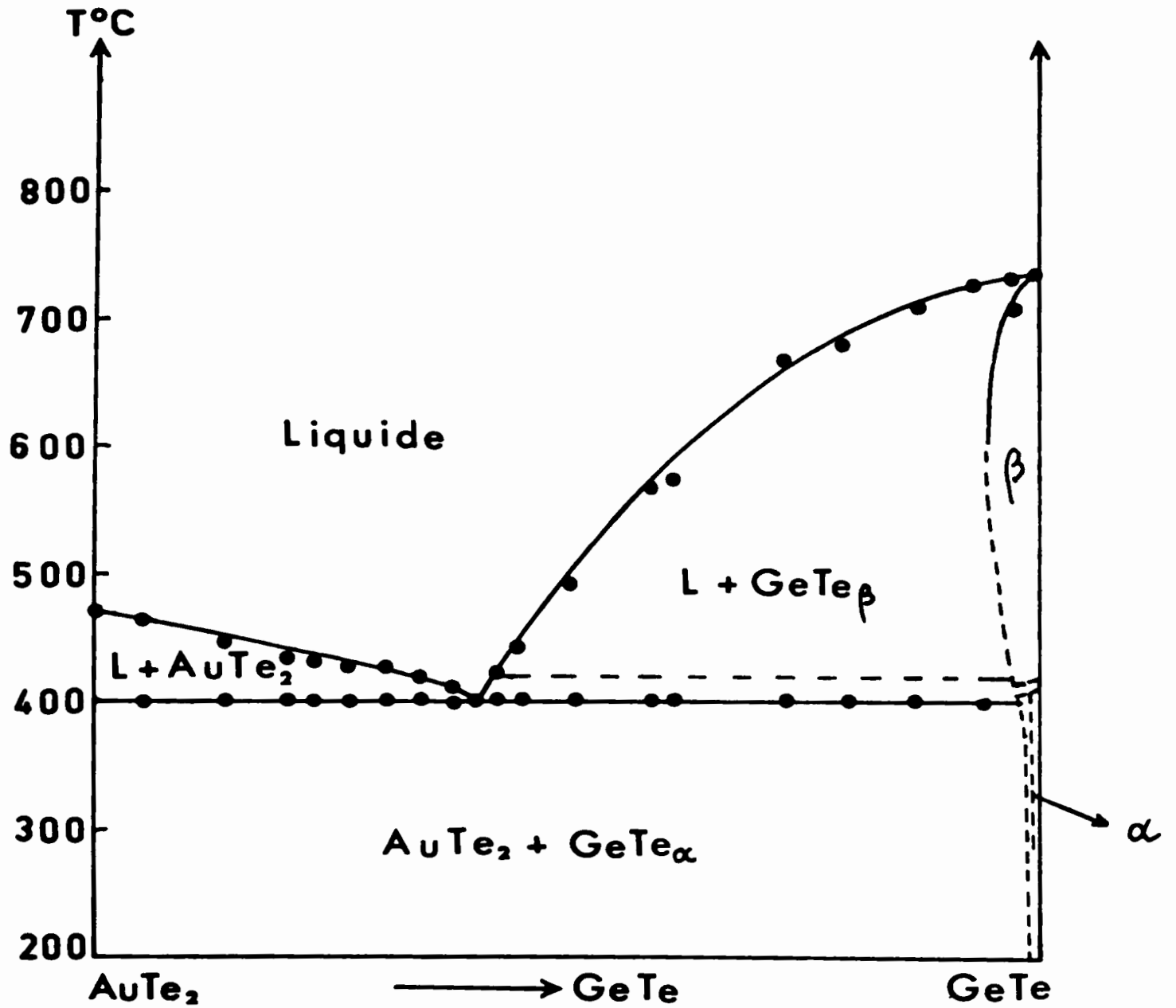


Figure 50

Les figures 50 bis et 51 bis représentent une hypothèse sur les équilibres de phases au voisinage de GeTe pour les lignes AuTe<sub>2</sub>-GeTe et Au-Ge.

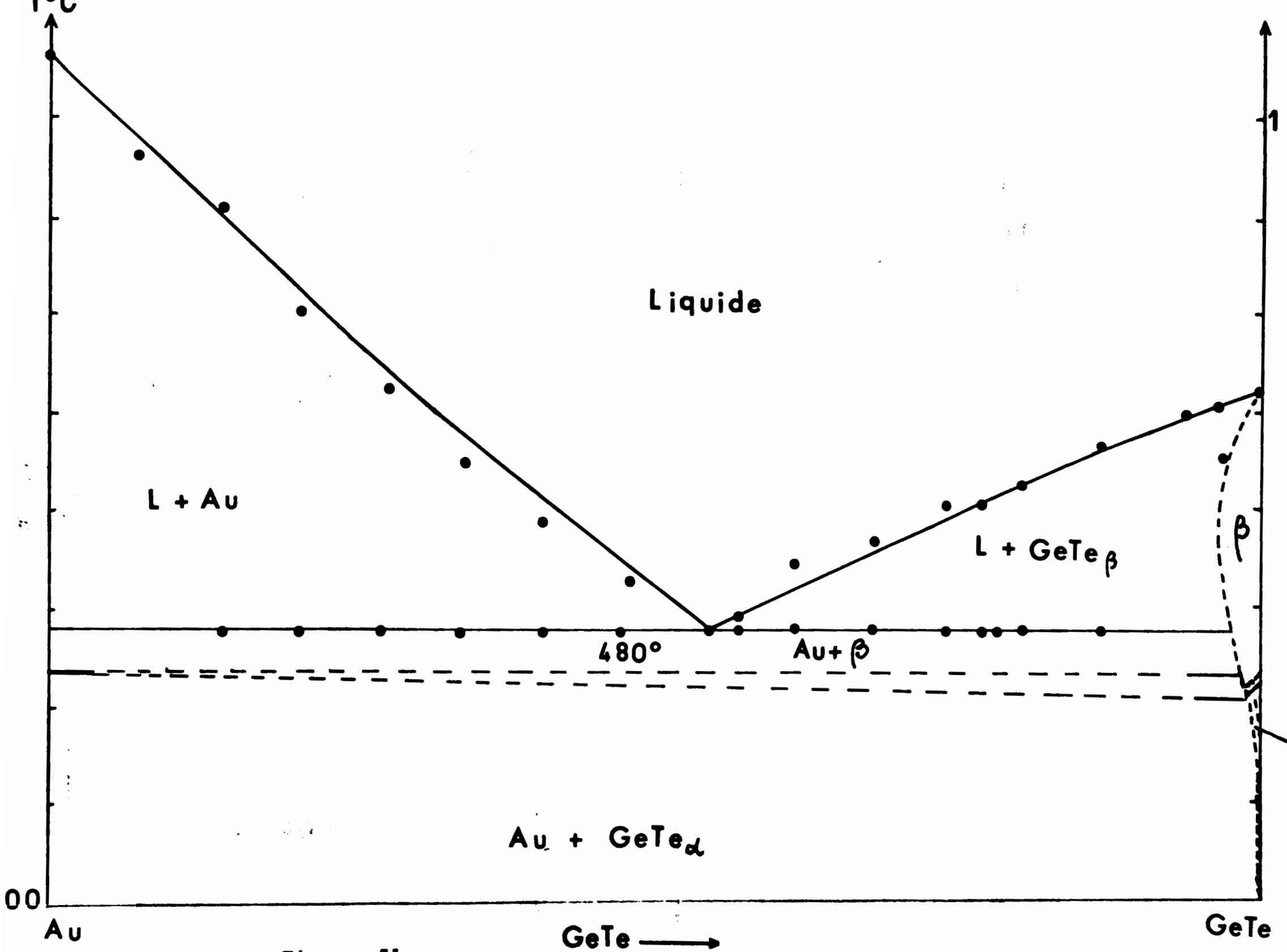


Figure 51

Fig 50bis

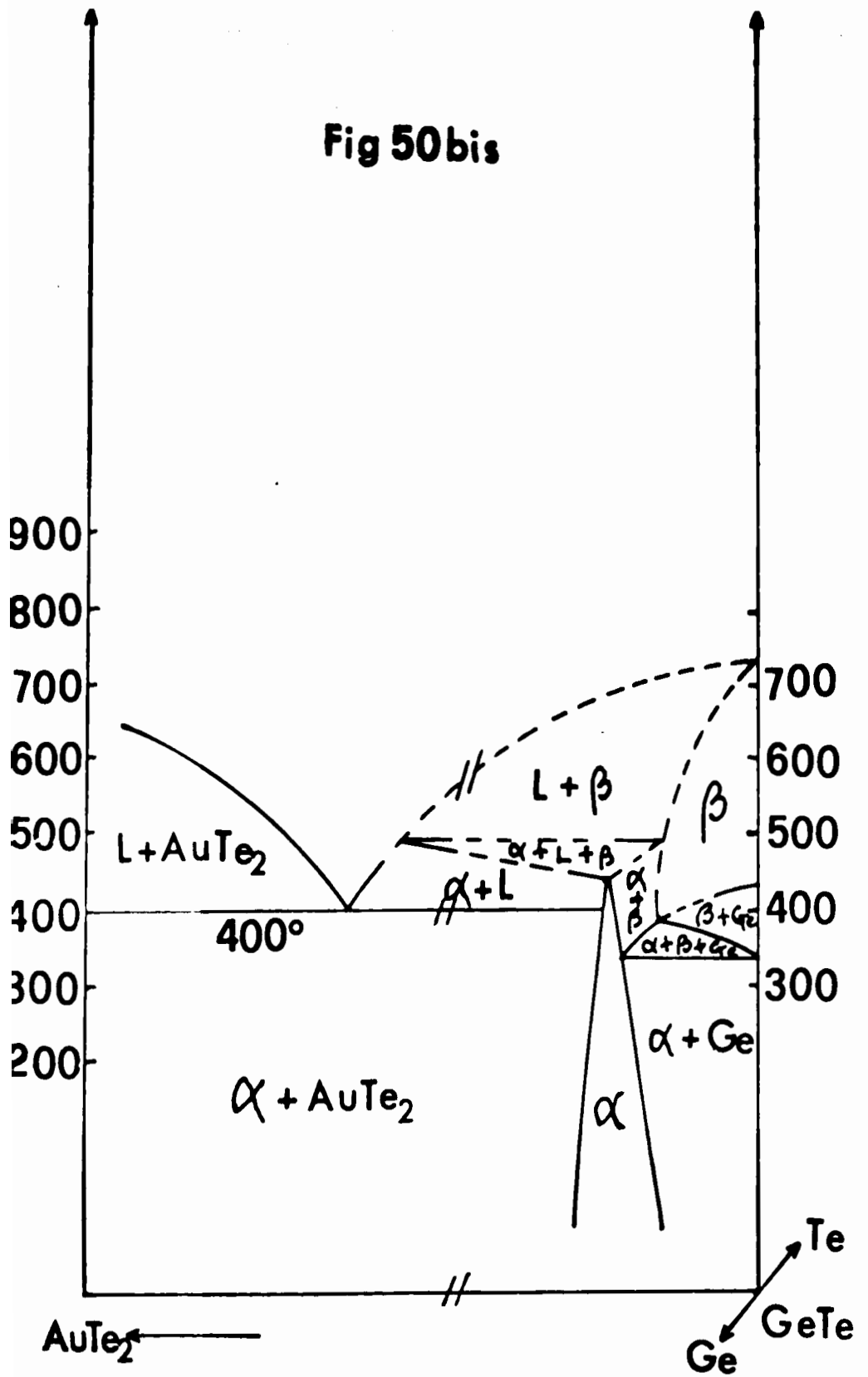
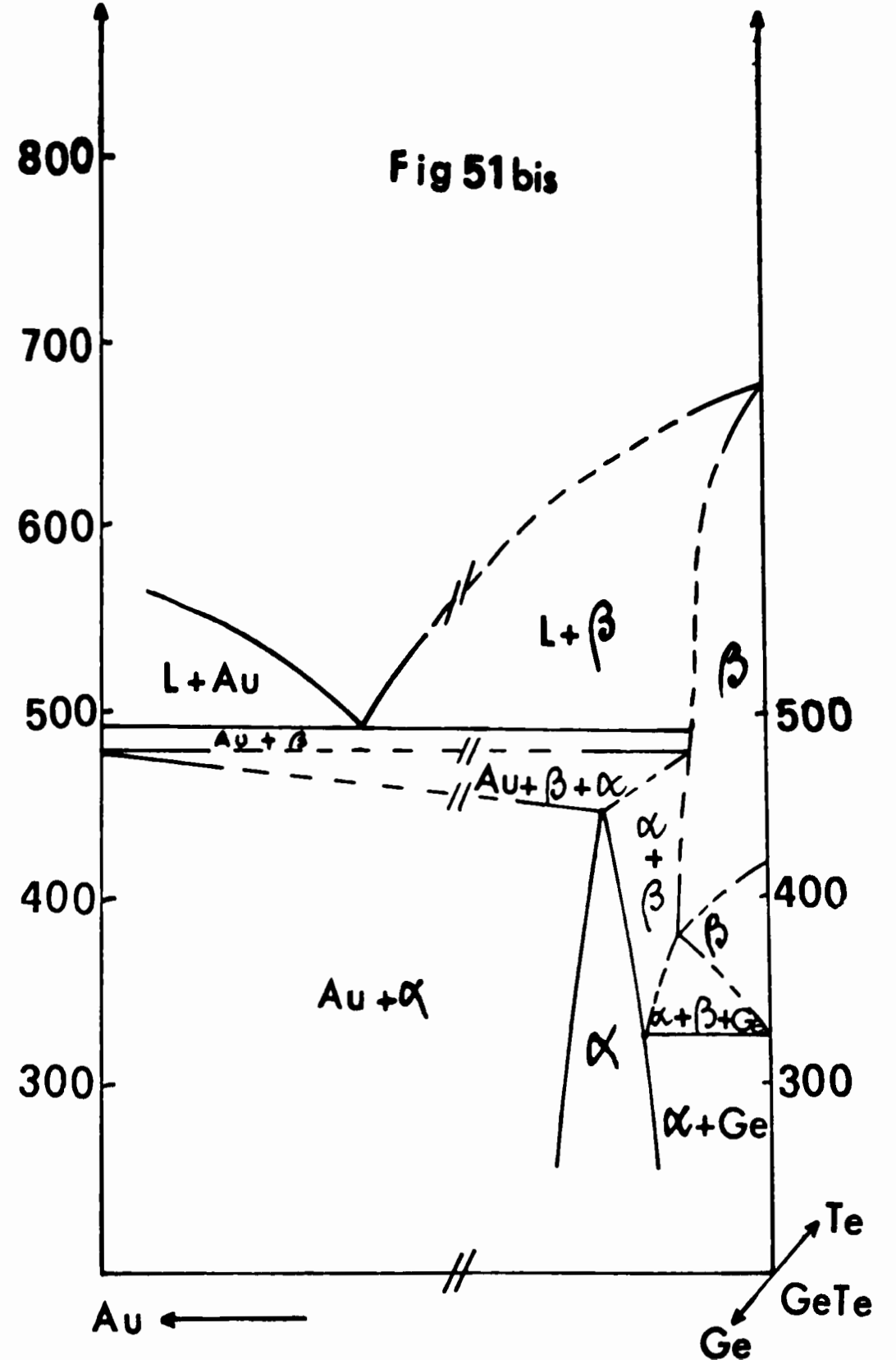


Fig 51bis



### III Etude des sous ternaires $\text{AuTe}_2$ - $\text{GeTe}$ - $\text{Te}$ , $\text{AuTe}_2$ - $\text{GeTe}$ - $\text{Au}$ et $\text{Au}$ - $\text{GeTe}$ - $\text{Ge}$

#### I Préparation des alliages. Etude expérimentale.

Cent quatre vingt alliages répartis sur huit coupes (n°1 à 8) repérables sur la figure 52 ont été préparés dans des conditions voisines de celles décrites dans les précédents chapitres par fusion des éléments en ampoules de silice scellées sous vide, en respectant un programme de chauffe comportant des paliers de température situés légèrement au-dessus du point de fusion de chaque élément constituant l'alliage ternaire.

Les alliages ainsi obtenus sont systématiquement étudiés par ATD et ATDD puis, éventuellement contrôlés par analyse radiocristallographique sur poudres et métallographie dans les conditions décrites au chapitre I. Le grand nombre d'alliages étudiés se justifie par la proximité des températures des invariants eutectiques ternaires, binaires ou quasibinaires observés.

Il permet, d'autre part, d'établir avec précision le réseau des courbes isothermes de liquidus.

#### II Etude de huit coupes du ternaire. Eutectiques ternaires $\epsilon_1$ , $\epsilon_2$ , $\epsilon_3$ .

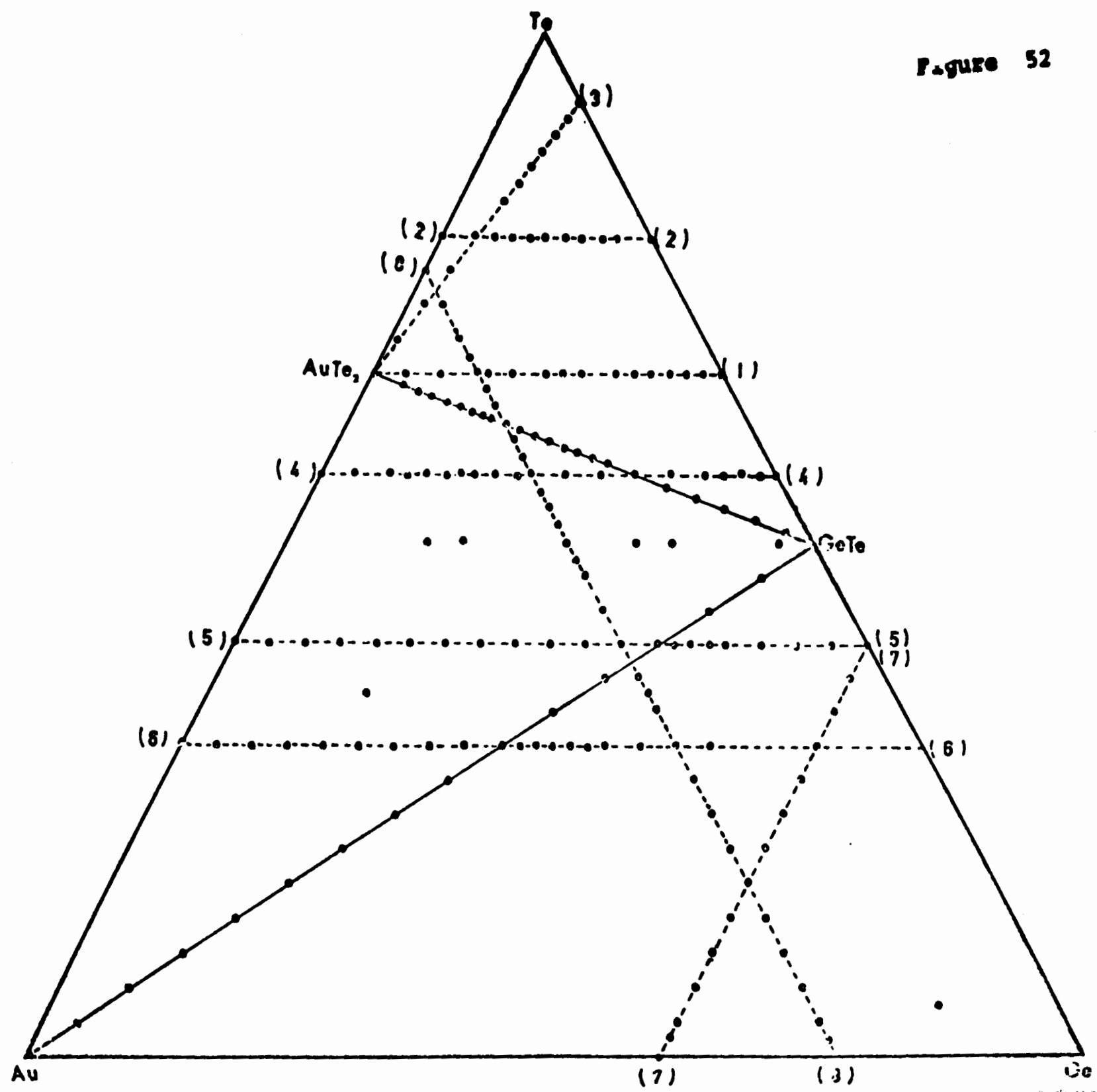
Parmi les huit coupes étudiées, cinq correspondent à des teneurs constantes en tellure :

coupe n°1 : 66,66 atomes pour cent ; coupe n°2 : 80 atomes pour cent ;  
coupe n°4 : 56,66 atomes pour cent ; coupe n°5 : 40 atomes pour cent et coupe n°6 : 30 atomes pour cent.

La coupe n°7 correspond à une teneur constante en germanium de 60 atomes pour cent et la coupe n°8 à 23,33 atomes pour cent en or. Enfin, la coupe n°3 correspond à des alliages dont les teneurs sont variables pour les éléments 3 et repérables sur la figure 52.

Les figures 53 (1) à 53 (8), montrent les diagrammes de phases que nous avons déduit des courbes d'ATD et d'ATDD en tenant compte de la division du ternaire par les quasibinaires  $\text{Au}$  -  $\text{GeTe}$  et  $\text{AuTe}_2$  -  $\text{GeTe}$  en trois sous ternaires :  $\text{AuTe}_2$  -  $\text{GeTe}$  -  $\text{Te}$ ,  $\text{AuTe}_2$  -  $\text{GeTe}$  -  $\text{Au}$  et  $\text{Au}$  -  $\text{GeTe}$  -  $\text{Ge}$ . Le tableau XIV permet de retrouver les phases correspondant à chaque région des coupes représentées. On voit que chaque sous ternaire est caractérisé par un seul plan eutectique ternaire correspondant aux réactions indiquées dans le tableau XVIII. La position de chaque eutectique  $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$  ; est déterminée par l'intersection de droites contenues dans les plans eutectiques ; ces droites sont définies à l'aide des points d'intersection des coupes verticales avec les conodales minimales des surfaces réglées définissant les vallées eutectiques (3).

Figure 52



### Eutectique $\epsilon_1$ du sous ternaire AuTe<sub>2</sub> - GeTe - Te (364°C)

Le tableau XV et la figure 54 donnent les coordonnées des points a, b, c, d des coupes n° 1, 2, 3, 4, et 8, utilisées pour définir D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub> dont l'intersection correspond à  $\epsilon_1$ . Il faut noter que la droite D<sub>2</sub> (Te-c) est mal définie à cause de l'imprécision importante régnant sur les coordonnées de c. La position de l'eutectique  $\epsilon_1$  est confirmée par la coupe n°2 sur laquelle il est situé, et par l'ATD de l'alliage correspondant à l'intersection D<sub>1</sub> - D<sub>3</sub> qui montre un pic unique correspondant exactement à la température de l'invariant eutectique à 364°C.

Coordonnées de  $\epsilon_1$  (364°C) : Au 5 % Ge 15 % Te 80 %. Les points u et v permettent de tracer les lignes de cristallisation  $e_3$  u  $\epsilon_1$  et l<sub>1</sub> v  $\epsilon_1$ .

### Eutectique $\epsilon_1$ du sous ternaire AuTe<sub>2</sub> - GeTe - Au (382°C)

Cet eutectique est situé au point de concours des droites D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub>, D<sub>6</sub> définies, par les points f, g, h, i (tableau XVI - figure 54) des coupes n° 4-5-6-8.

Après contrôle par ATD de l'allure du pic eutectique et de l'aspect métallographique, nous proposons les coordonnées suivants pour  $\epsilon_2$  :

$\epsilon_2$  (382°C) : Au 30 % Ge 17,6 % Te 52,3 %

Les points x, y (coupe n°4) et w, z (coupe n°8) permettent de tracer les vallées eutectiques  $e_5$   $\epsilon_2$  et  $e_3$   $\epsilon_2$ .

### Eutectique $\epsilon_3$ du sous ternaire Au - GeTe - Ge.

Cet eutectique  $\epsilon_3$  est situé à la température de 363°C, très près de la composition et de la température de l'eutectique binaire  $e_7$  de Au - Ge (364°C). La méthode précédemment utilisée donne un résultat approximatif à cause de la position excentrique du point eutectique dans le ternaire. Sachant que  $\epsilon_3$  se trouve dans le triangle  $e_5$   $e_6$   $e_7$ , on peut cependant le placer convenablement à l'aide de la droite Ge - j (tableau XVII) au point de coordonnées :

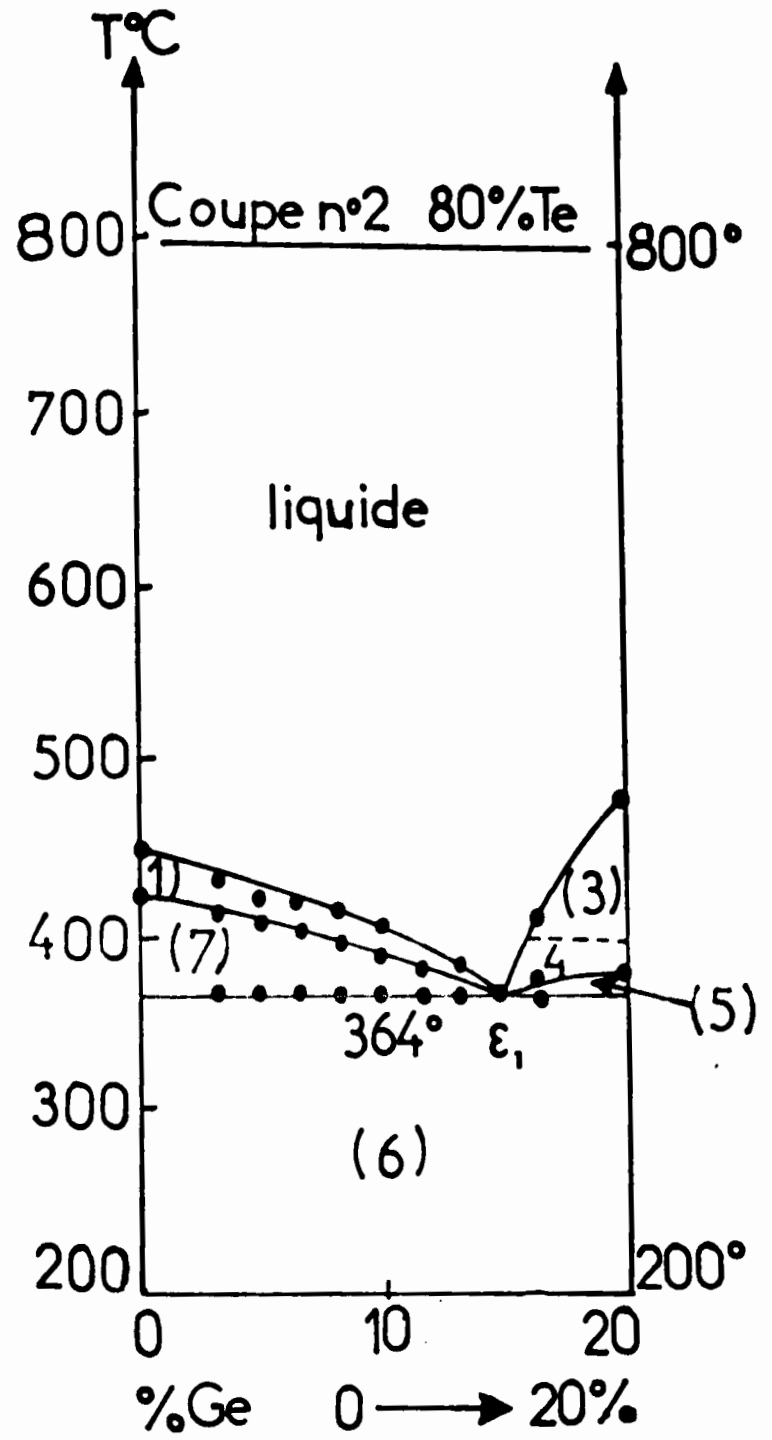
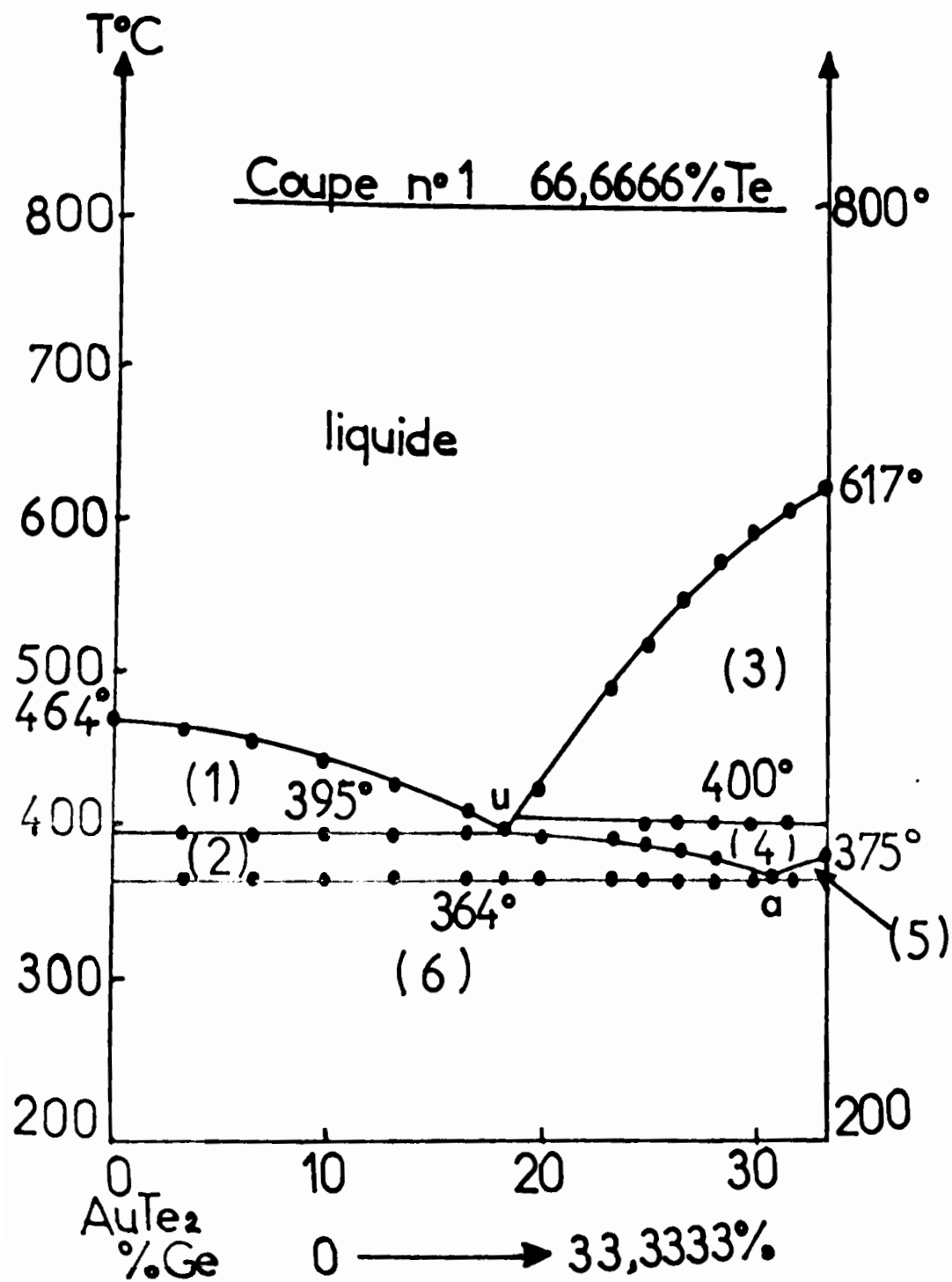
$\epsilon_3$  (363°C) Au : 27,6 % Ge : 71,0 % Te : 1,4 %.

Les points s et t (coupes 5 et 6) permettent de tracer la vallée eutectique GeTe -  $\epsilon_3$ .

### III Description des réactions et des courbes isothermes de liquidus.

Le tableau XVIII rassemble les réactions observées dans le système ternaire, et le long des lignes binaires et quasibinaires qui le divisent. La figure 55 montre le réseau des courbes isothermes que nous avons pu établir grâce à l'exploitation des données de l'ATD sur chacune des coupes étudiées.

Figure 53





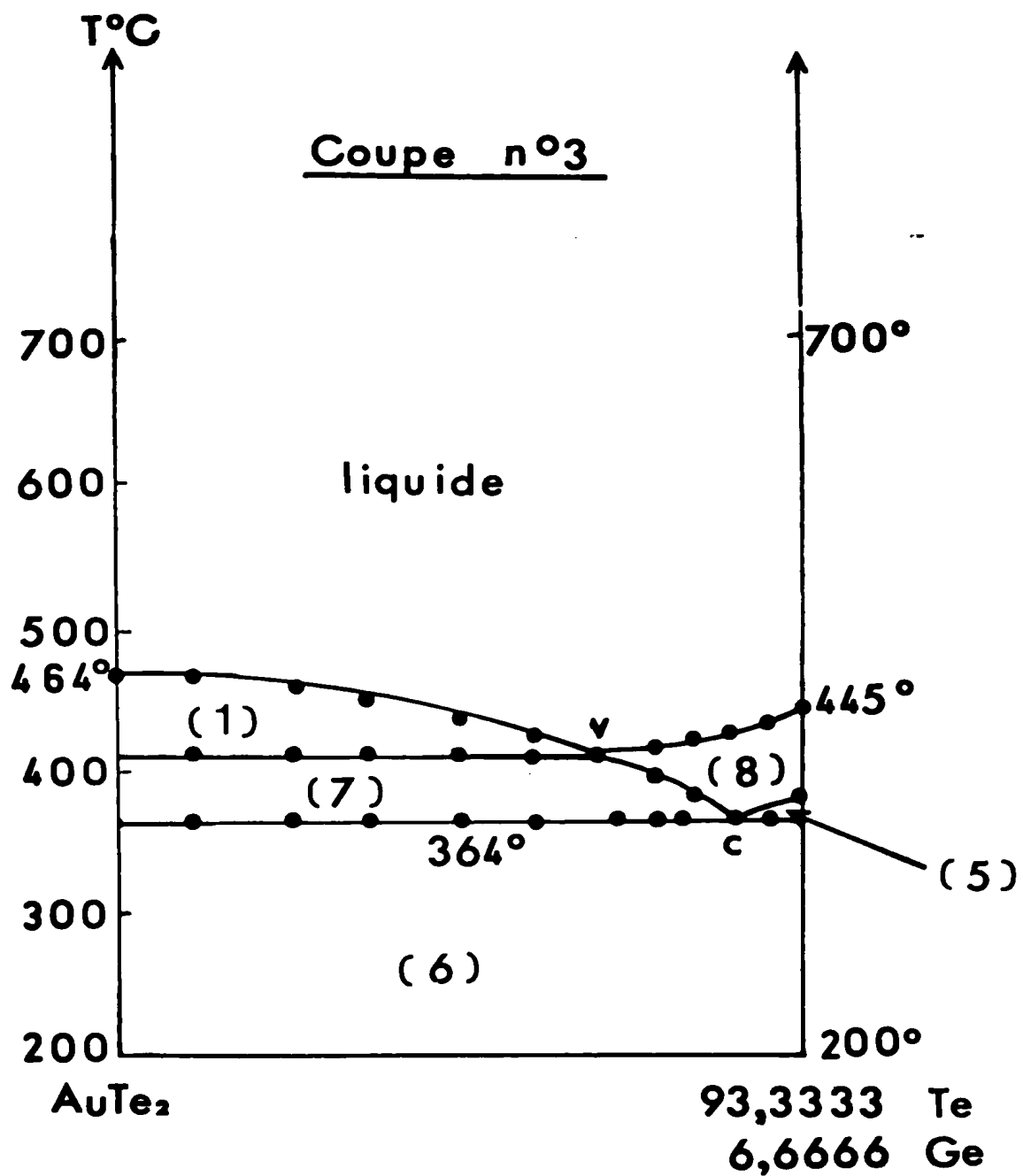
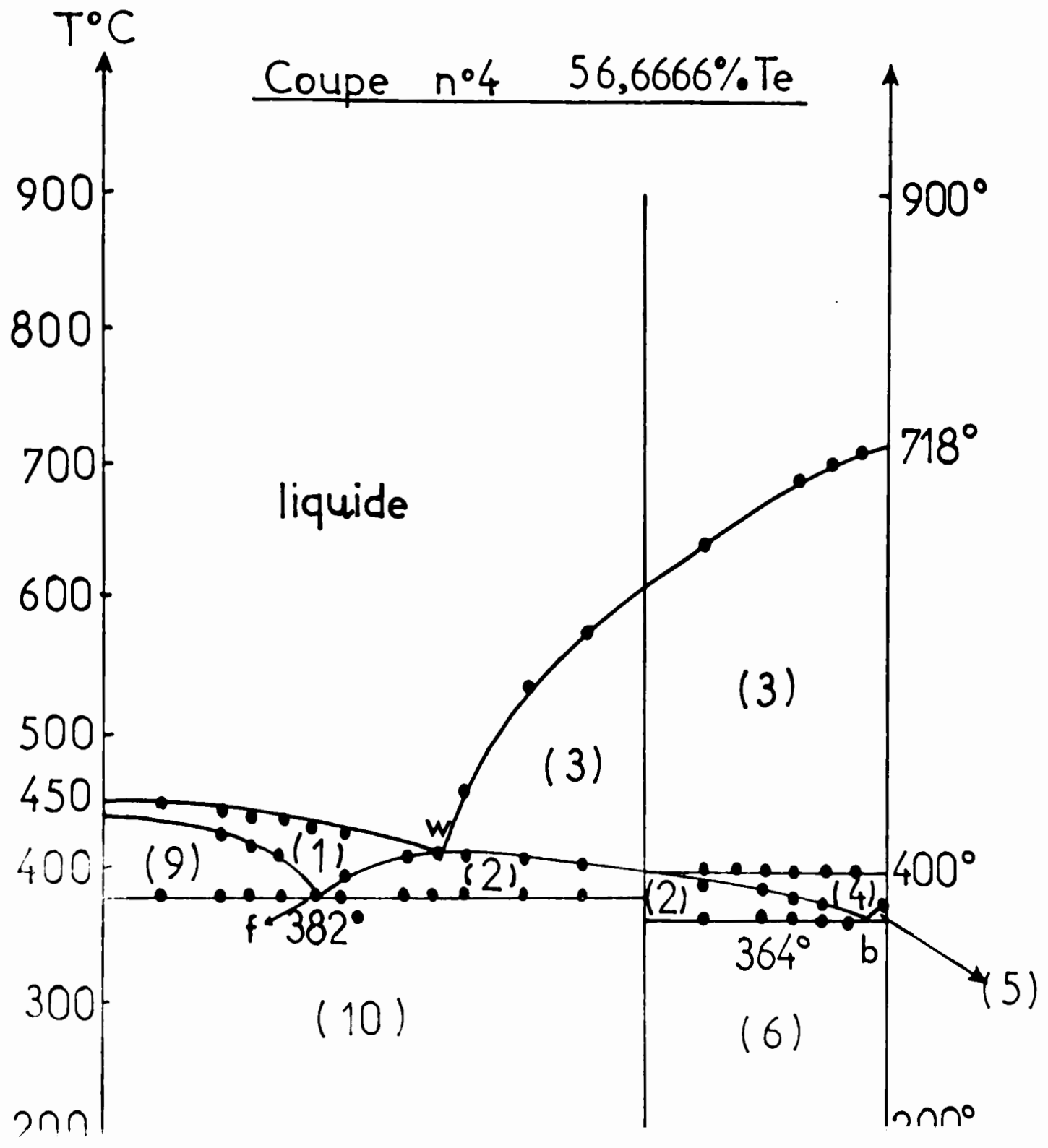


Figure 53



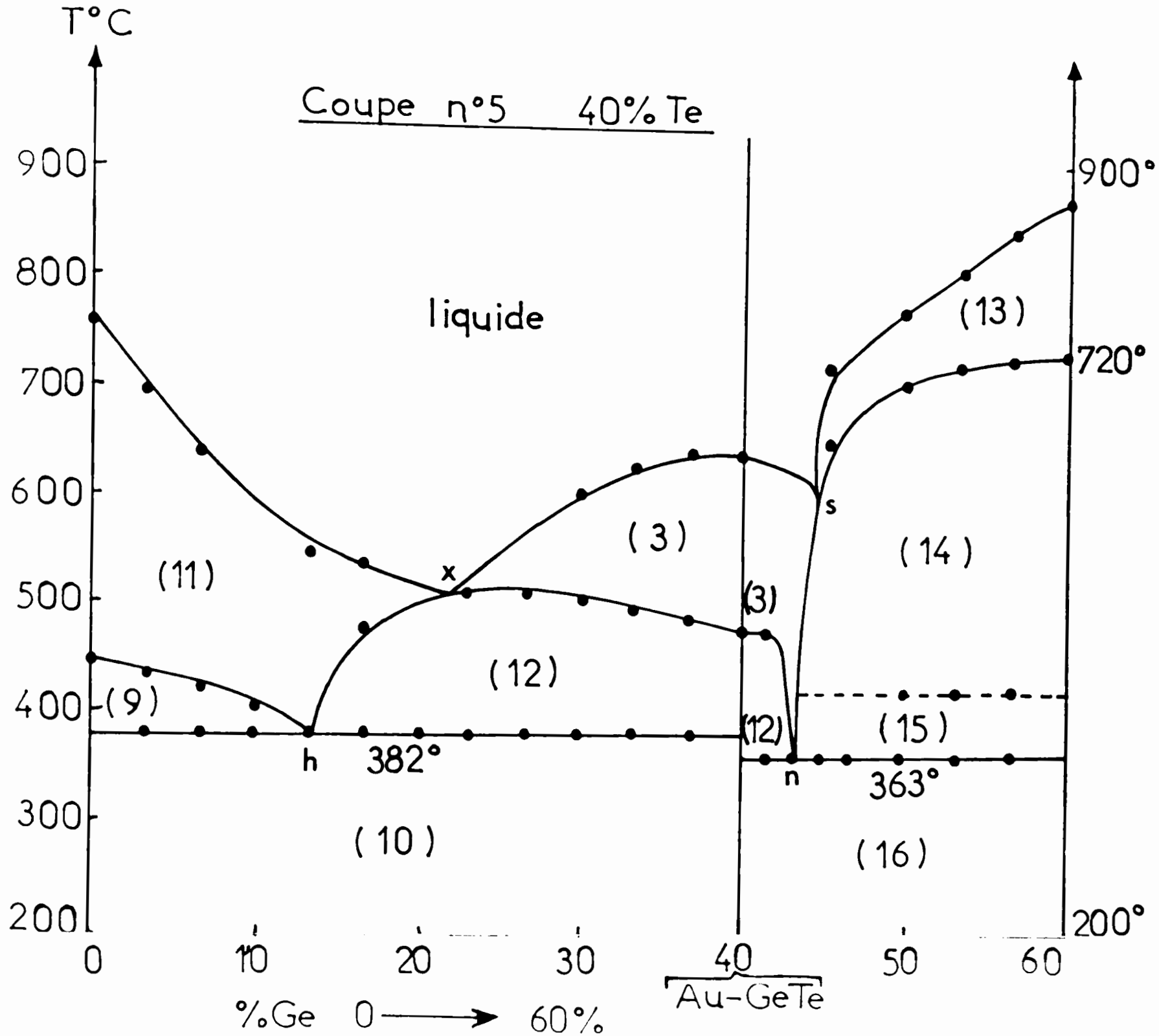


Figure 53

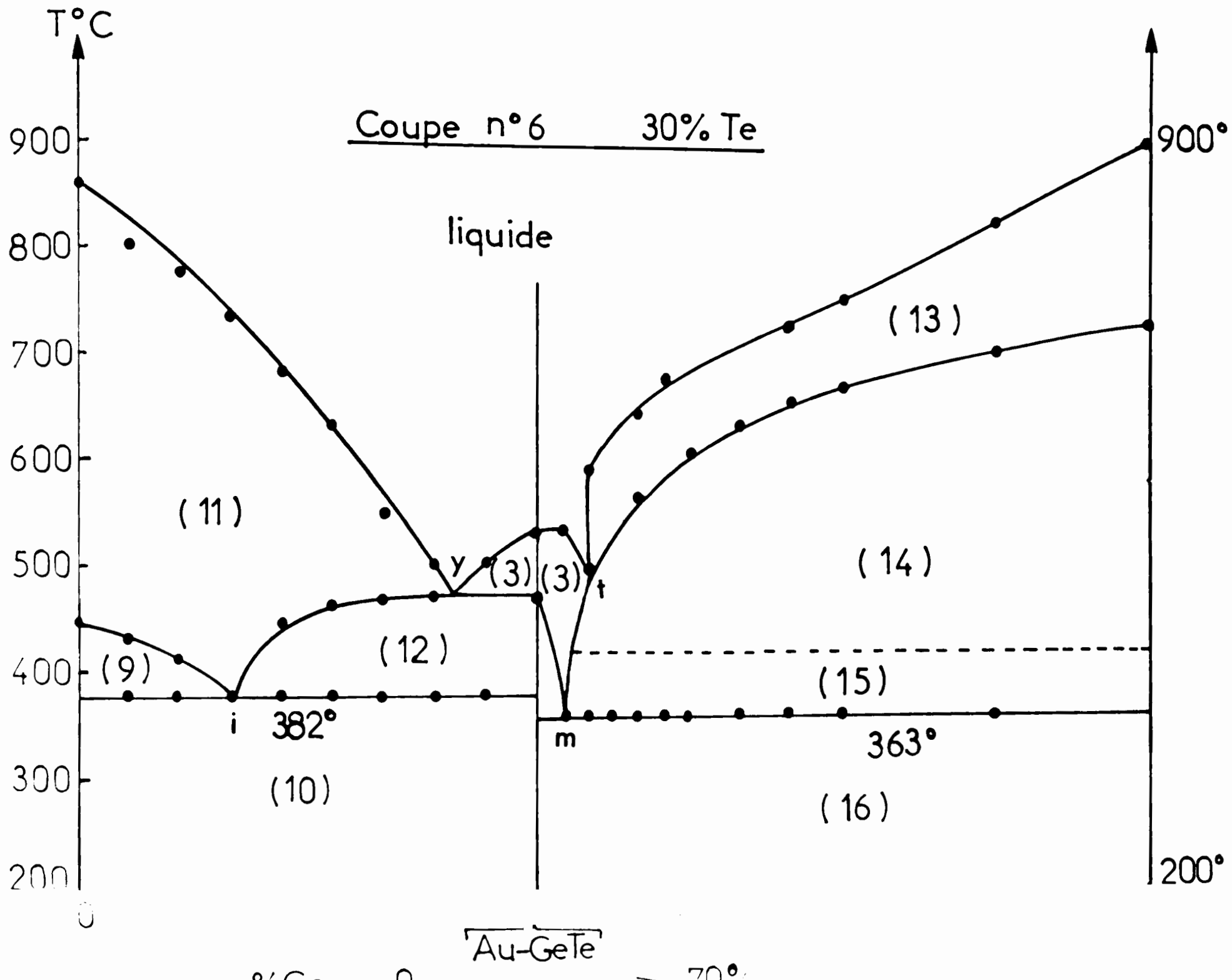
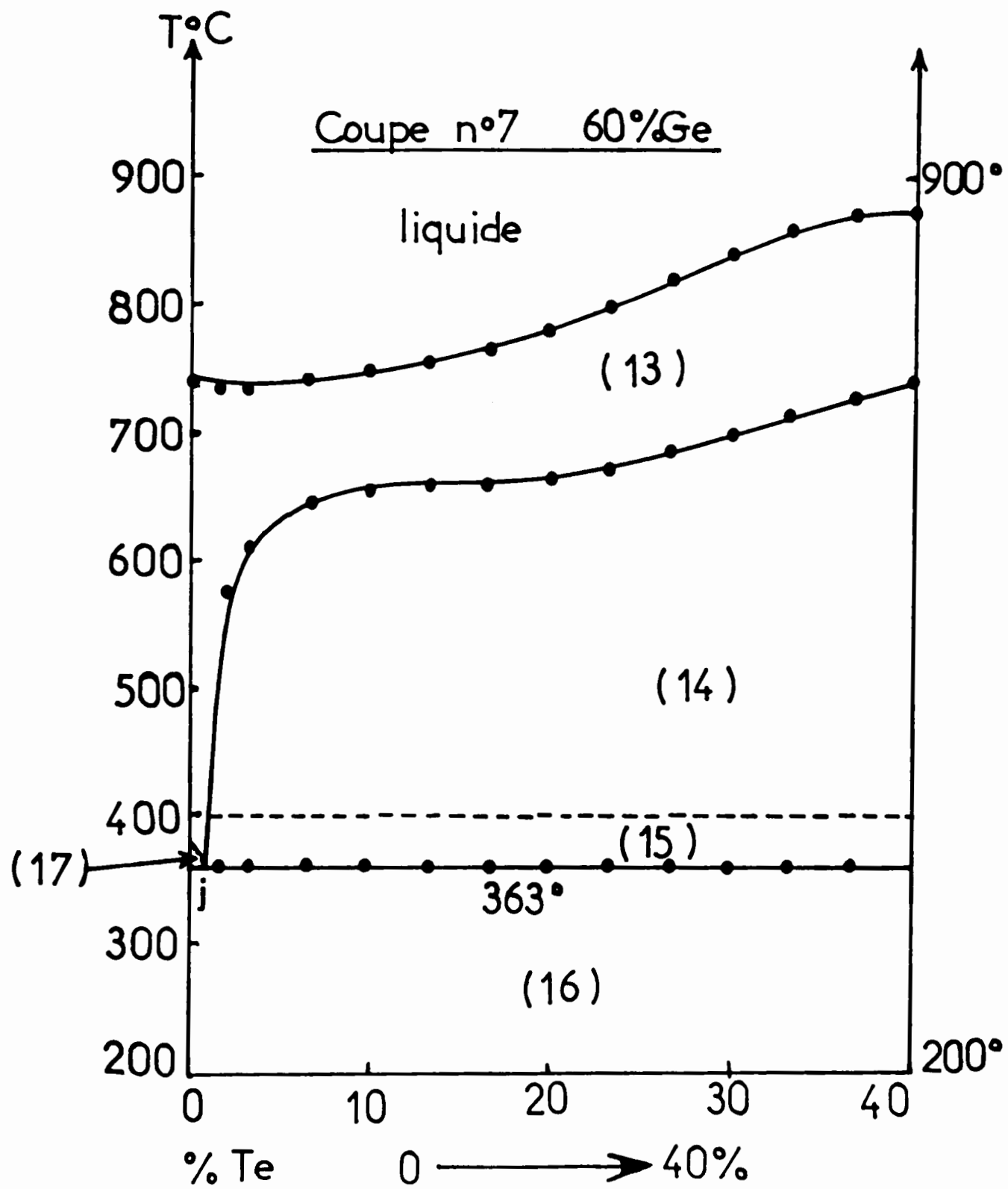
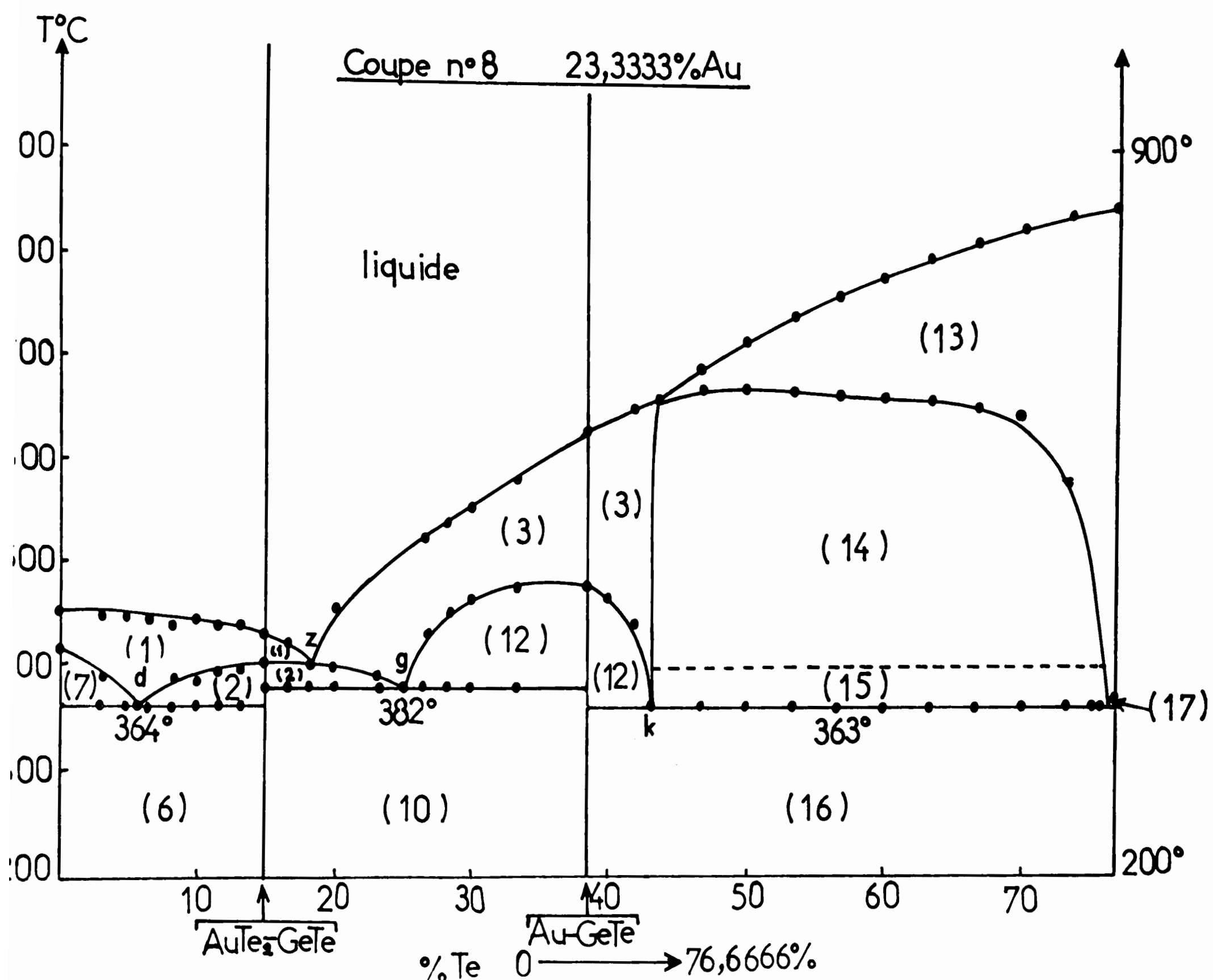


Figure 53





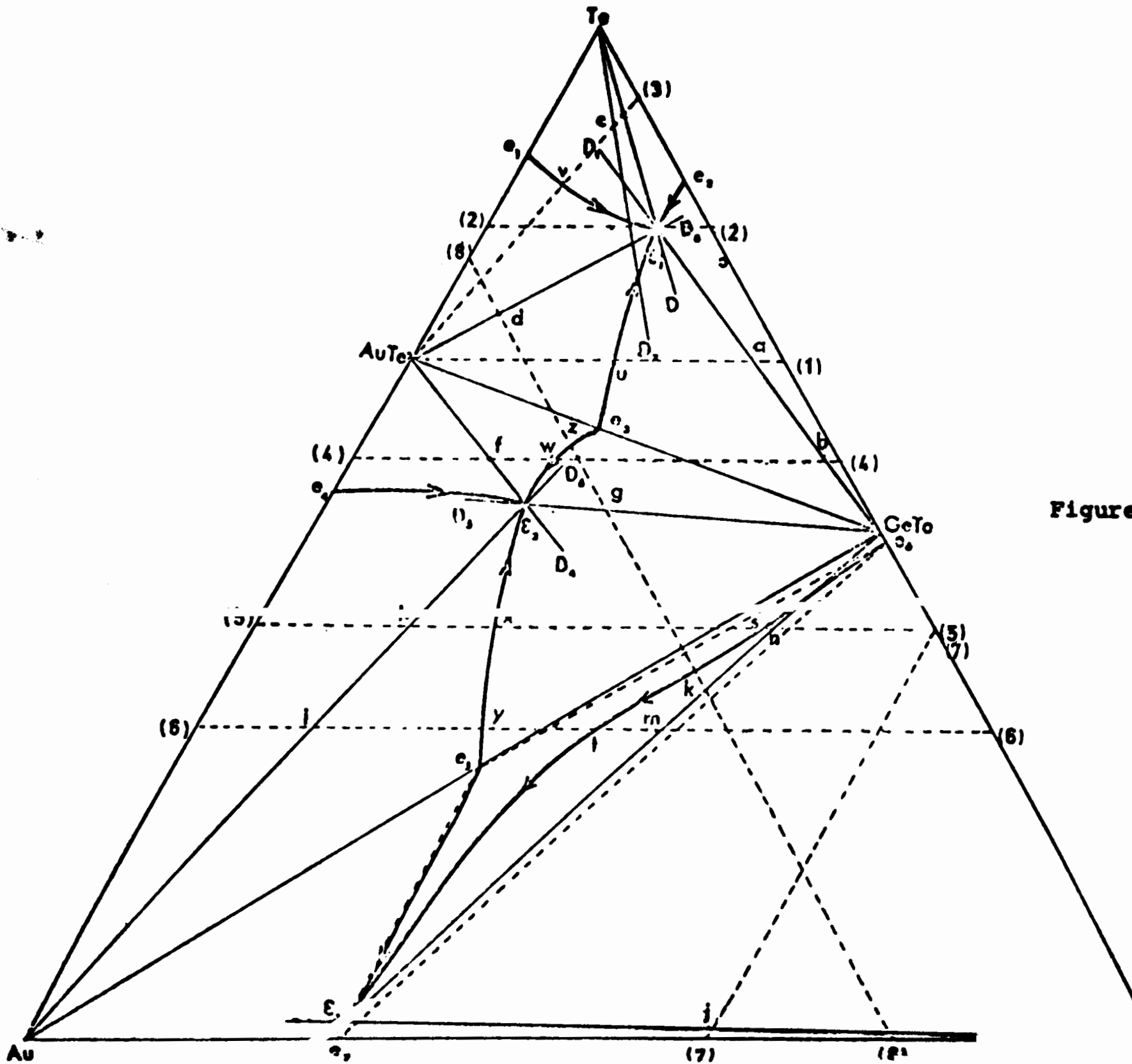


Figure 54

Figure 55

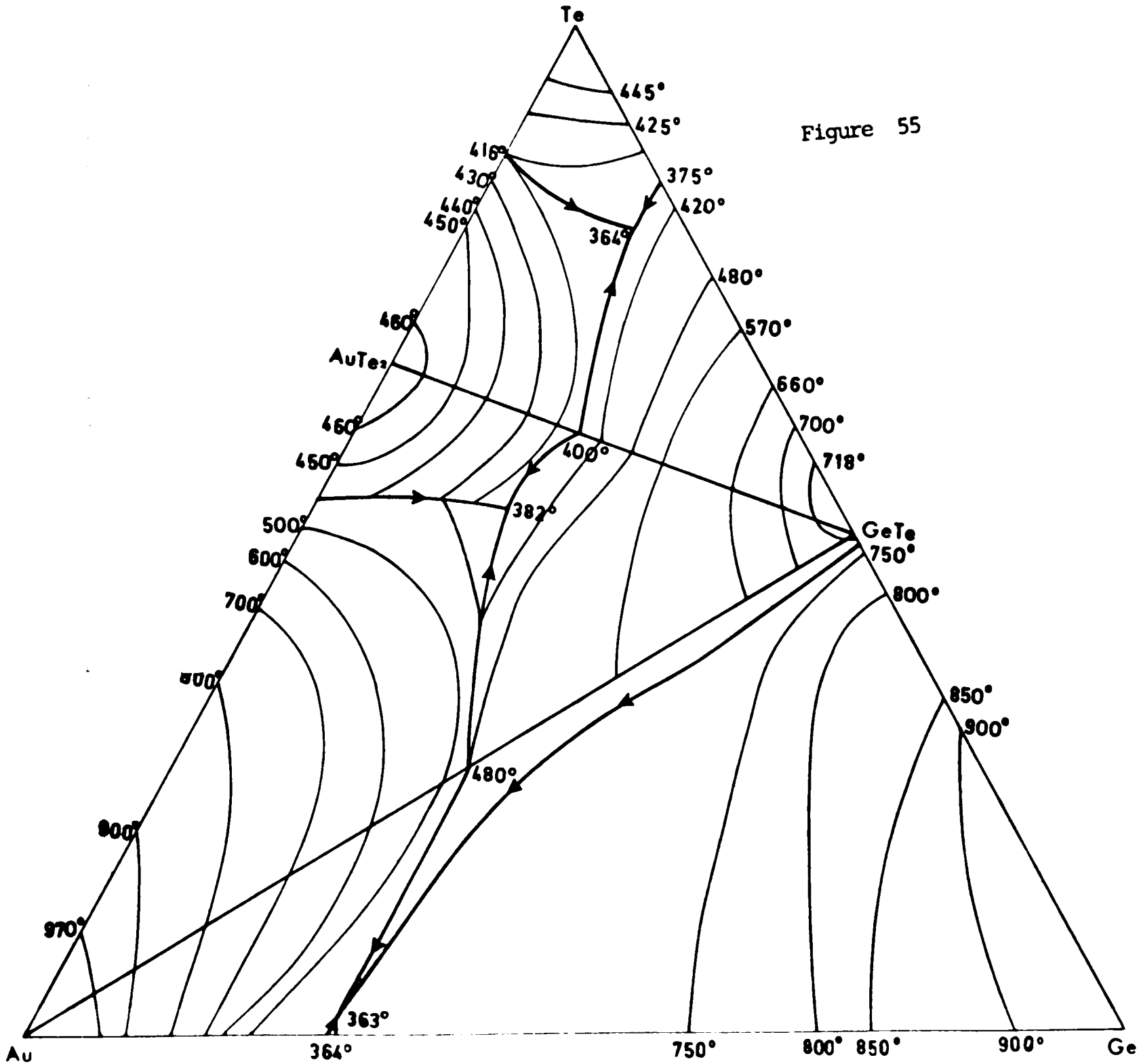




TABLEAU N° XIV

- 1      Liquide + AuTe<sub>2</sub>
- 2      Liquide + AuTe<sub>2</sub> + GeTe<sub>α</sub>
- 3      Liquide + GeTe<sub>β</sub>
- 4      Liquide + GeTe<sub>α</sub>
- 5      Liquide + GeTe<sub>α</sub> + Te
- 6      AuTe<sub>2</sub> + GeTe<sub>α</sub> + Te
- 7      Liquide + AuTe<sub>2</sub> + Te
- 8      Liquide + Te
- 9      Liquidd + AuTe<sub>2</sub> + Au
- 10     AuTe<sub>2</sub> + Au + GeTe
- 11     Liquide + Au
- 12     Liquide + Au + GeTe
- 13     Liquide + Ge
- 14     Liquide + Ge + GeTe<sub>β</sub>
- 15     Liquide + Ge + GeTe<sub>α</sub>
- 16     Au + Ge + GeTe<sub>α</sub>
- 17     Liquide + Au + Ge

TABLEAU N° XV

	a	b	c	d	u	v
Au <sub>at %</sub>	2,6	0,8	3,3	23,3	15	11,3
Se <sub>at %</sub>	30,6	42,5	6,0	5,6	18,3	4,6
Te <sub>at %</sub>	66,6	56,6	90,6	71,0	66,6	84,0

TABLEAU N° XVI

	f	g	h	i	w	x	y	z
Au <sub>at %</sub>	31,5	23,3	46,6	60,0	24,6	37,6	44,8	23,3
Se <sub>at %</sub>	11,8	24,6	13,3	10,0	18,6	22,3	25,2	18,5
Te <sub>at %</sub>	56,6	52,0	40,0	30,0	56,6	40,0	30,0	58,2

TABLEAU N° XVII

	i	k	n	m	s	t
Au <sub>at %</sub>	39,0	23,3	16,6	38,0	15,3	36,3
Se <sub>at %</sub>	60,0	76,0	43,3	32,0	44,6	30,6
Te <sub>at %</sub>	1,0	0,6	40,0	30,0	40,0	30,0

TABLEAU N° XVIII

AuTe <sub>2</sub> - Te	GeTe - Te	AuTe <sub>2</sub> - GeTe	AuTe <sub>2</sub> - GeTe - Te
<p>Le<sub>1</sub> <math>\rightleftharpoons</math> AuTe<sub>2</sub> + Te 416°</p>	<p>3eTe<sub>β</sub> <math>\rightleftharpoons</math> 3eTe<sub>α</sub> 400°</p> <p>Le<sub>2</sub> <math>\rightleftharpoons</math> 3eTe + Te<sub>1</sub> 375°</p>	<p>Le<sub>3</sub> <math>\rightleftharpoons</math> AuTe<sub>2</sub> + 3eTe 400°</p>	<p>L<sub>ε1</sub> <math>\rightleftharpoons</math> AuTe<sub>2</sub> + Te + 3eTe<sub>α</sub> 364°</p>
AuTe - Au	Au - GeTe	AuTe <sub>2</sub> - GeTe	AuTe <sub>2</sub> - GeTe - Au
<p>Le<sub>4</sub> <math>\rightleftharpoons</math> Au + AuTe<sub>2</sub> 447°</p>	<p>Le<sub>5</sub> <math>\rightleftharpoons</math> 3eTe + Au 480°</p>	<p>Le<sub>3</sub> <math>\rightleftharpoons</math> AuTe<sub>2</sub> + 3eTe 400°</p>	<p>L<sub>ε2</sub> <math>\rightleftharpoons</math> AuTe<sub>2</sub> + GeTe + Au 382°</p>
Au - Ge	Au - GeTe	GeTe - Ge	Au - GeTe - Ge
<p>Le<sub>7</sub> <math>\rightleftharpoons</math> Au + Ge 364°</p>	<p>Le<sub>5</sub> <math>\rightleftharpoons</math> 3eTe<sub>β</sub> + Au 480°</p>	<p>Le<sub>6</sub> <math>\rightleftharpoons</math> 3eTe<sub>β</sub> + Ge 720°</p> <p>3eTe<sub>β</sub> <math>\rightleftharpoons</math> 3eTe<sub>α</sub> 430°</p>	<p>L<sub>ε3</sub> <math>\rightleftharpoons</math> Au + GeTe + Ge 363°</p>

Conclusion.

L'étude du ternaire Au - Ge - Te, nous a permis dans un premier temps de compléter les diagrammes de phases des binaires Ge - Te et Au - Ge, de décrire deux lignes quasibinaires et de donner l'allure générale des courbes de liquidus du ternaire.

----- **C IAPITRE V** -----

**Binaire Si-Te**

- a) Données bibliographiques**
- b) Etude du binaire**
- c) Etude du composé  $\text{Si}_2\text{Te}_3$**

**2 Binaire Au-Si**

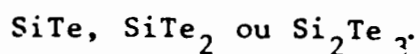
**3 Le système ternaire or - silicium - tellure**

## I Le système binaire Si-Te

### a) Revue des données bibliographiques

Il s'agit d'un système binaire relativement simple, dont la dernière étude par analyse thermique a été faite par BAILEY en 1966 (51).

Les nombreux travaux que nous allons citer sont relatifs au composé défini binaire dont la formule reste discutée et serait selon les auteurs :



Les données cristallographiques concernant ce composé ne sont pas toujours concordantes ce qui justifie le travail que nous avons entrepris sur le système binaire Si-Te et sur le composé défini binaire formé par ces deux éléments.

En 1953 WEISS et WEISS (52), proposent la formule  $\text{SiTe}_2$  de type cristallographique  $\text{CdI}_2$  en décrivant une maille hexagonale de paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 4,28 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c &= 6,71 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ \frac{c}{a} &= 1,567 \end{aligned}$$

La masse spécifique des composés serait  $4,39 \text{ g cm}^{-3}$ , il se présente en plaquettes rouges altérables à l'humidité de l'air.

En 1957, SAIROUS et coll (53) proposent  $\text{SiTe}$  pour formule d'un composé fondant à  $898^\circ\text{C}$ , et ayant une masse spécifique de  $3,93 \text{ g cm}^{-3}$ . Aucune description cristallographique n'est donnée.

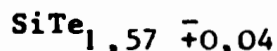
En 1965 VENNICK et CALLERTS (54) décrivent  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  après une analyse chimique. La morphologie des cristaux obtenus est identique à celle observée par WEISS et WEISS (52).

La même année (1965), J.W Rau et C.R Kannewurf (55) s'intéressent aux propriétés photoconductrices et à l'absorption d'un monocristal auxquels ils attribuent la formule  $\text{SiTe}_2$ ; d'après ces auteurs, il s'agirait du composé décrit par VENNICK et CALLERTS (54) dont les résultats analytiques seraient entachés d'erreurs. L'hydrolyse rapide par l'humidité atmosphérique rend en fait très difficile la détermination d'une formule.

En 1966, BAILEY (51) étudiant le diagramme Si-Te dans son ensemble, constate l'existence d'un seul composé défini binaire, incongruent, se décomposant à  $892^\circ\text{C}$ . L'analyse chimique de cristaux du composé conduit à la formule  $\text{SiTe}_{1,54 \pm 0,08}$  et la mesure de la masse spécifique à  $4,5 \text{ g cm}^{-3}$ . Les courbes d'ATD montrent que le palier péritectique existe jusqu'à la composition de 62 atomes % de Te, ce qui élimine l'hypothèse de l'existence de  $\text{SiTe}_2$  et est en concordance avec les résultats analytiques. Il existerait d'autre part d'après cet auteur, un composé  $\text{SiTe}$  en phase vapeur déjà décrit par BARROW en 1939 (56).

En 1967 EXTEEN et coll (57) retrouvent par analyse chimique de

monocristaux condensé à partir de préparations silicium-tellure la composition donnée par BAILEY :



En 1967, BREBRICK (58) étudie la phase vapeur au dessus de mélanges fondus Si-Te. Il confirme l'existence du composé  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  et son aptitude à se sublimer.

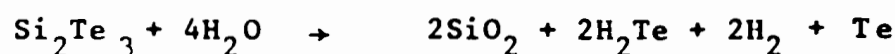
Toujours en 1967, une étude cristallographique de HANEWALD et col (59) proposent pour le composé  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  une maille hexagonale de paramètres :

$$\begin{aligned} a' &= 7,429 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ c' &= 13,471 \pm 0,003 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Cette maille contiendrait 4 masses formulaires, ses paramètres sont déduits de ceux donnés par WEISS et WEISS (52) :  $a' = a\sqrt{3}$  et  $c' = 2c$ .

Aucun groupe d'espace, ni aucune position atomique ne sont donnés

En 1973 KURT et PETERSEN (60) proposent une réaction expliquant l'instabilité de  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  en présence d'humidité :



Les cristaux lamellaires rouges deviennent en effet gris et l'hydrogène telluré est aisément reconnaissable à son odeur ; d'autre part,  $\text{SiO}_2$  et Te ont été identifiés à la surface des cristaux par RAL et KANNEWURF (55).

Kurt et PETERSEN confirment le diagramme donné par BAILEY (51), ils notent l'existence de verres pour les teneurs de 15 à 25 atomes %, de Si, ce qui est en accord avec les observations de BARTSCH et JUST faite en 1972 (61).

En 1973, LAIBROS et ECONOMOU (62) étudient les propriétés optiques d'un cristal auxquels ils attribuent la formule  $\text{SiTe}_2$  après analyse chimique, et le type cristallographique  $\text{CdI}_2$ .

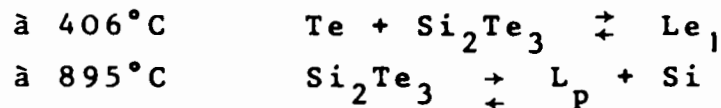
Bousquet et collaborateurs, toujours en 1973 (63) (64) donnent des mesures d'enthalpies de formation de composés cristallisés auxquels ils attribuent les formules  $\text{SiTe}$  et  $\text{SiTe}_2$ .

Enfin, en 1974, TAKETOSHI et YOSHIKAWA (65) proposent à nouveau la formule  $\text{SiTe}_2$ , pour le composé formé par dépôt sous vide de tellure sur des cibles de silicium. Ils proposent une maille de type  $\text{CdI}_2$  avec une surstructure telle que  $c = 3a_0$  résultat de phénomènes d'ordre dans des plans perpendiculaires à l'axe c.

### b Etude expérimentale du binaire Si-Te

Devant l'abondance des données bibliographiques divergentes, nous avons entrepris une nouvelle étude du binaire Si-Te à l'aide de l'analyse thermique différentielle et de l'analyse radiocristallographique. Vingt-trois alliages Si-Te ont été préparés en ampoules scellées sous vide ( $10^{-3}$  torr) par fusion des éléments Si et Te de degré de pureté 5N selon les techniques précédemment décrits.

L'analyse thermique différentielle de ces alliages nous permet d'établir le diagramme proposé par la figure 56. Ce diagramme est très proche de celui proposé par BAILEY (51) et montre deux invariants correspondant à un eutectique à  $406^{\circ}\text{C}$  (82,5 atomes % en Te) et un péritectique à  $895^{\circ}\text{C}$  (63,5 atomes % en Te). Ces invariants correspondent aux réactions



Un phénomène de dévitrification caractérisé par des accidents exothermiques en montée en température est visible dans la région de l'eutectique entre 75 et 95 atomes % en Te.

### c) Etude du composé $\text{Si}_2\text{Te}_3$

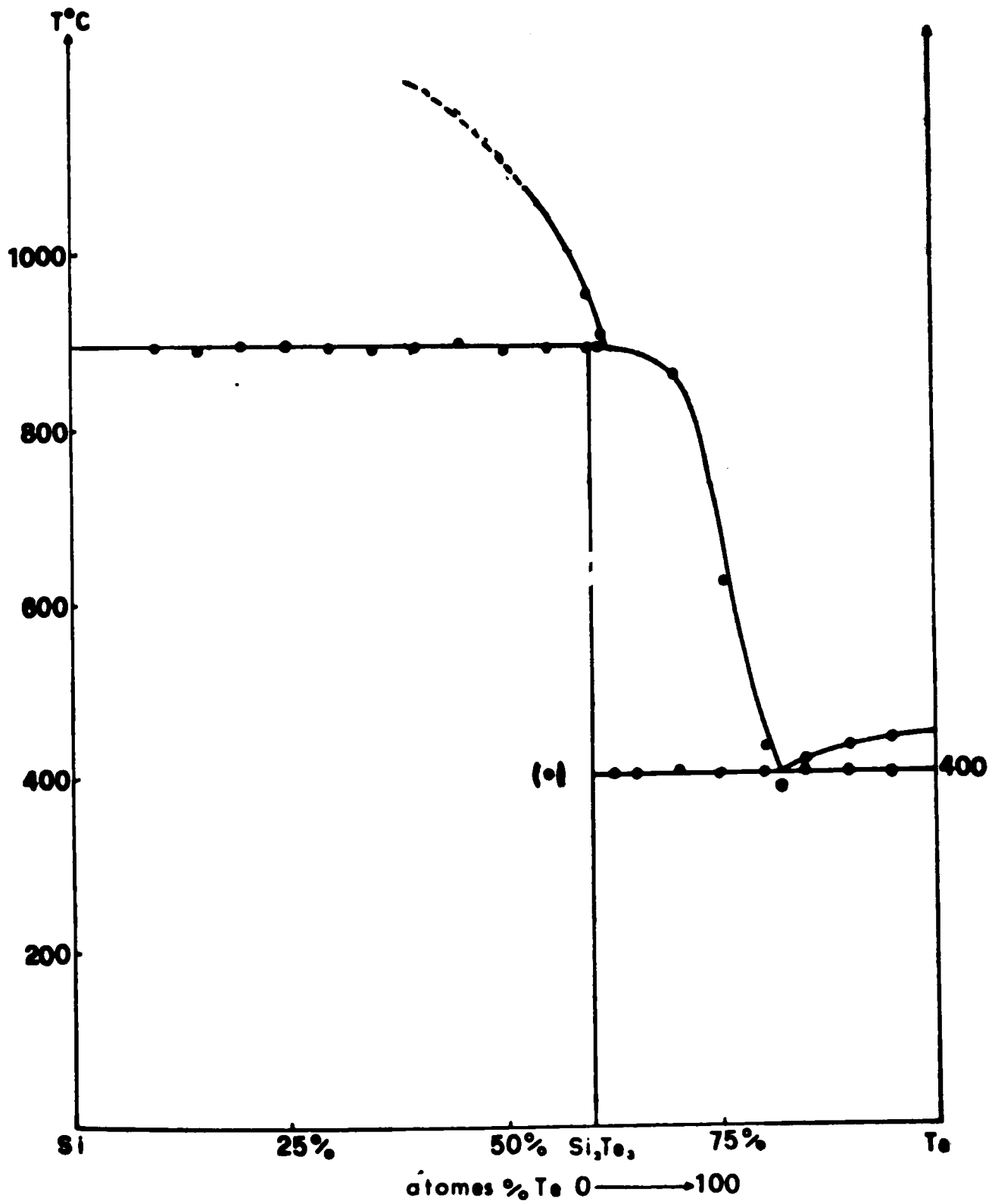
L'existence d'un composé péritectique binaire est évidente d'après le diagramme proposé. La limite du palier péritectique observé vers  $(62 \pm 1)$  atomes % de Te exclut la formule  $\text{SiTe}_2$ . Toutes les préparations contenant moins de 60 atomes % de Te laissent apparaître si l'on prend pas de précautions de chauffage particulières, des monocristaux lamellaires de couleur rouge condensés sur les parties froides des ampoules de silice.

Cette morphologie est conforme aux descriptions données par les auteurs cités ci-dessus.

Après rupture des ampoules, certains de ces monocristaux s'hydrolysent assez rapidement à l'air en se recouvrant de tellure gris alors que d'autres résistent à l'humidité atmosphérique. Englobés aussitôt dans une colle étanche à l'humidité (type cyanolite) ces monocristaux résistent quelques semaines à quelques mois à l'altération.

Devant les divergences des résultats de l'analyse chimique pratiquées par les auteurs précédemment cités, nous avons préféré étudier quantitativement la composition de ces monocristaux à l'aide d'une





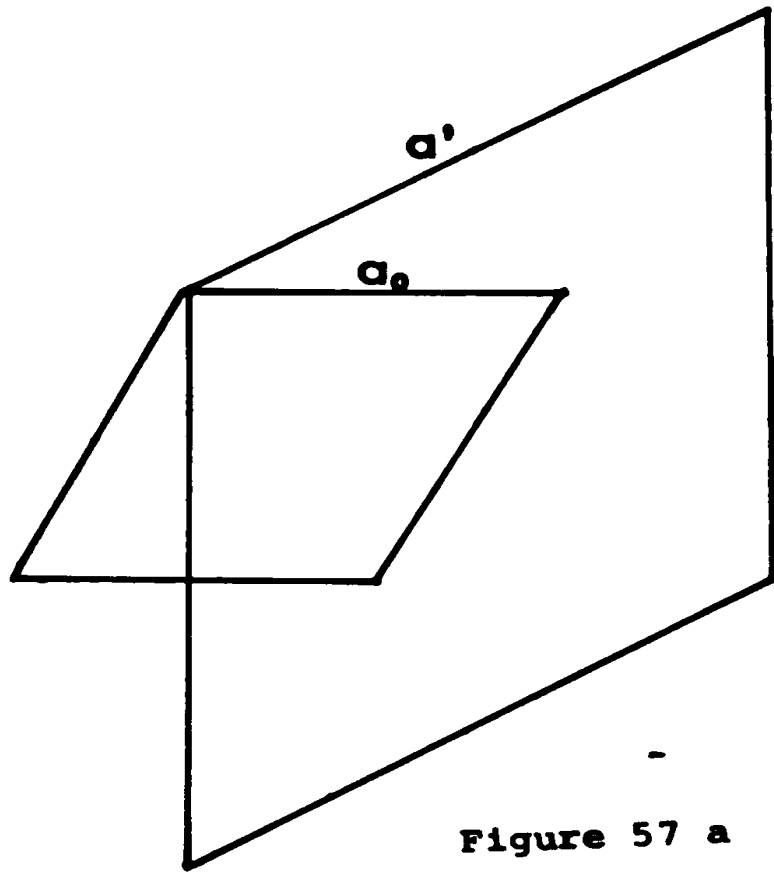


Figure 57 a

microsonde électronique, cette analyse a donné un pourcentage en atomes de Te de  $(57,5 \pm 3)$  atomes % qui peut correspondre à la formule  $\text{Si}_2\text{Te}_3$ .

Le diagramme de Debye et Scherrer d'une poudre obtenue à partir des monocristaux est donné dans le tableau XIX. Il nous servira de référence pour l'identification des phases dans le système ternaire Au-SiTe.

Nous avons alors entrepris l'étude cristallographique de ces monocristaux à l'aide d'une chambre de Weissenberg et d'un diffractomètre automatique à quatre cercles.

Les clichés de Weissenberg permettent de mettre en évidence une maille hexagonale identique à celle décrite par WEISS et WEISS (52), cependant, des clichés posés suffisamment longtemps, font apparaître des taches faibles de surstructure qui permettent de retrouver la maille décrite par Hanewald et coll (59). Les strates paires montrent des taches dont l'enregistrement nécessite au moins huit jours de pose, les strates impaires constituées de taches de diffraction très faibles sont observables après quinze jours de pose au minimum.

La mesure des intensités et des positions de ces tâches de diffraction à l'aide d'un diffractomètre automatique, à quatre cercles Nonius conduit aux paramètres suivants :

maille de sous structure	$a = 4,286 \text{ \AA}$	$c = 6,732 \text{ \AA}$
· maille de surstructure	$a' = 7,422 \text{ \AA}$	$c' = 13,46 \text{ \AA}$

La figure 57a illustre les relations existant entre ces deux mailles.

TABLEAU XIX

$\text{Si}_2\text{Te}_3$  distance  $d$  pour la raie  $K_\alpha$  du cuivre

Maille de sous structure		Maille de surstructure
$d$	hkl	hkl
5,80	-	111
3,71	010	120
3,38	002	004
3,26	101	122
2,50	012	214
2,35	-	-
2,15	210	330
1,92	113	126
1,86	220	240
1,81	212	304
1,79	201	242
1,405	320	450
1,375	321	452
1,238	330	553-503

### Etude de la maille de sous-structure

Les intensités de 237 réflexions indépendantes, obtenues avec le rayonnement X K $\alpha$  du molybdène, ont été mesurés à l'aide du diffractomètre automatique puis corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Aucune condition d'extinction particulière n'apparaît sur l'ensemble de ces réflexions ce qui confirme l'observation des clichés de Weissenberg.

Les pics de la fonction de Patterson P (u,v,w) ont les volumes suivants :

$$P_{\text{Te-Te}} : u = 1/3 \quad v = 2/3 \quad w = 1/2$$

Parmi les groupes hexagonaux et trigonaux, n'ayant aucune condition d'extinction, deux ont permis de calculer un facteur de reliabilité R ayant une valeur acceptable

$$P_{\bar{3}m1} \text{ et } P_{3m1}$$

Pour ces deux groupes les atomes de Tellure occupent les positions suivantes : 1/2 2/3 1/4 et 2/3 1/3 3/4

Le test de Wilson permet de penser que le groupe n'est pas centrosymétrique, soit  $P_{3m1}$

Le calcul d'affinement, programme des moindres carrés de W.R Busing, K.O Martin, H.A Leroy 1962, National Laboratory Report Ornl, T.M 305, Oak Ridge, donne les résultats suivants :

$$\text{Te}_1 \quad x = 1/3 \quad y = 2/3 \quad z = 0,264$$

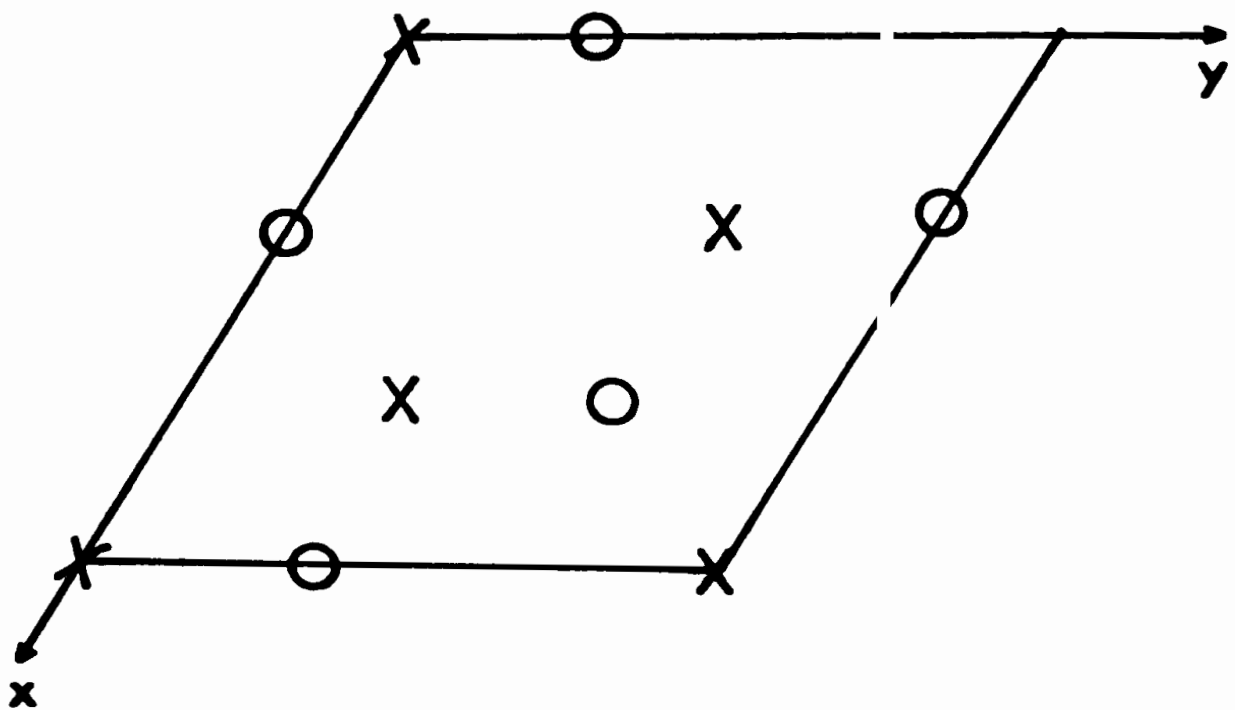
$$\text{Coefficient d'agitation thermique } B = 2,4$$

$$\text{Te}_2 \quad x = 2/3 \quad y = 1/3 \quad z = 0,736$$

$$\text{Coefficient d'agitation thermique } B = 2,1$$

$$\text{Le facteur de reliabilité est : } R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} = 0,093$$

Nous avons alors essayé de placer les atomes de silicium, qui apparaissaient sur la carte des densités électroniques, uniquement en position tétraédrique. Le facteur de reliabilité ne s'est pas abaissé d'une part, d'autre part, le coefficient d'agitation thermique pour le silicium a pris des valeurs anormalement élevés, de l'ordre de 20, et ce même après avoir fixé les multiplicateurs pour des



o Te  $z=1\frac{1}{8}$  et  $5\frac{1}{8}$   
 x Te  $z=3\frac{1}{8}$  et  $7\frac{1}{8}$

Figure 57 b

valeurs conduisant aux formules  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  ou  $\text{SiTe}_2$ . L'affinement des multiplicateurs a conduit à des valeurs aberrantes

#### Etude de la maille de surstructure

Cette étude menée sur 327 plans mesurés ayant une intensité non nulle, a donné la condition limitant l'existence des réflexions

$$h \ h \ 2 \ \bar{h} \ L \quad l = 2n$$

Parmi les groupes trigonaux, et hexagonaux répondant à cette condition, deux groupes donnent une valeur pour le facteur de reliabilité ayant une valeur acceptable après avoir placé les atomes de tellure. Dans des positions déduites à partir de la maille de sous structure.

Ces deux groupes sont :  $P_{\bar{3}} \ 1 \ c$  et  $P_3 \ 1 \ c$

Le test de wilson n'a pas donné de valeurs permettant de choisir plus particulièrement un de ces deux groupes.

Les positions des atomes sont les suivantes :

Groupe  $P_3 \ 1 \ c$ , un atome en position générale en engendre 12

$$\text{Te} \quad x = 0,332 \quad y = 0,322 \quad z = 0,131$$

Le facteur d'agitation thermique du tellure prend la valeur suivante :  $B = 2,01$

Facteur de reliabilité  $R = 0,13$

Groupe  $P_{\bar{3}} \ 1 \ c$

$\text{Te}_1$	$2/3$	$2/3$	$z_1$	$1/3$	$0$	$z_1$	$0$	$1/3$	$z_1$		
	$2/3$	$2/3$	$z_1 + 1/2$	$1/3$	$0$	$z_1 + 1/2$	$0$	$1/3$	$z_1 + 1/2$	$z_1 = 0,125$	$B = 2,04$
$\text{Te}_2$	$0$	$0$	$z_2$	$0$	$0$	$z_2$	$0$	$0$	$z_2$	$z_2 = 0,351$	$B = 2,89$
$\text{Te}_3$	$2/3$	$1/3$	$z_3$	$1/3$	$2/3$	$z_3$	$1/3$	$2/3$	$z_3$	$z_3 = 0,364$	$B = 1,53$
$\text{Te}_4$	$1/3$	$2/3$	$z_4$	$2/3$	$1/3$	$z_4$	$2/3$	$1/3$	$z_4$	$z_4 = 0,363$	$B = 1,44$

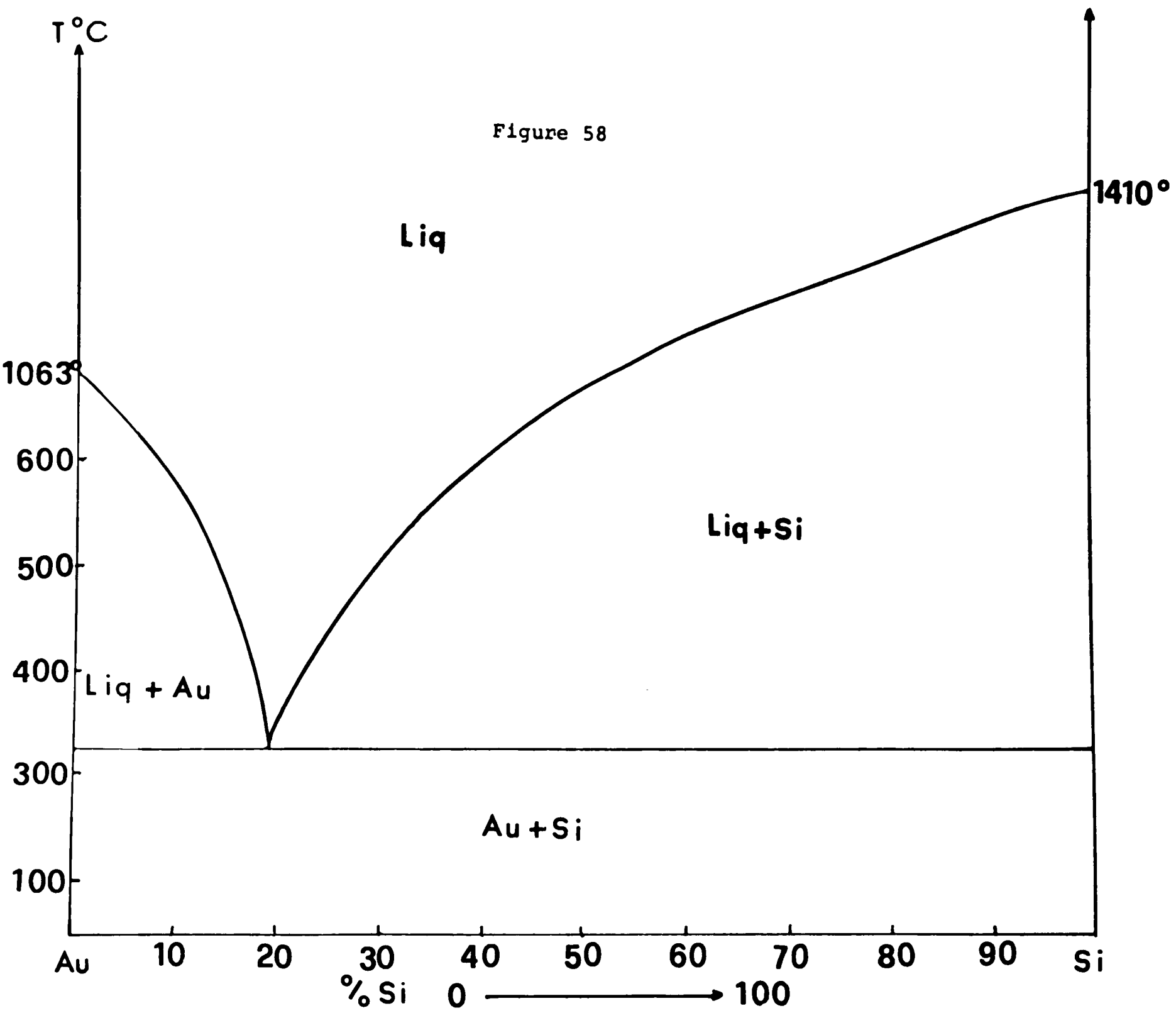
Facteur de reliabilité  $R = 0,11$

Dans les deux cas, le tellure forme un réseau hexagonal compact figure 57b.

On en déduit, qu'il existe 12 sites octaédriques et 24 sites tétraédriques. Le calcul des densités électroniques ne met pas en évidence de silicium dans les positions octaédriques par contre, on trouve de légères taches dans les positions tétraédriques.

Le calcul d'affinement des multiplicateurs n'a pas permis de déterminer le nombre exact de silicium.

Figure 58





## II Le système binaire Au-Si

Le binaire or-silicium a fait l'objet de plusieurs études afin de connaître la composition exacte de l'eutectique. Tous les auteurs sont en accord quant à l'allure générale du diagramme qui ne présente qu'un eutectique correspondant à la réaction



Par contre, les coordonnées de l'eutectique ne sont pas toujours concordantes ce qui nous a amené à reétudier le binaire.

Nous donnons ci-dessous les valeurs proposés par les différents auteurs ainsi que les nôtres.

Si en atomes %	T°C	Année	Auteur	N° Bibliog.
31 %	370°	1920	Di Cappua	66
18,6 %	370°	1961	Heath	67
18,6	363°	1967	Chen-Turnbull	68-69
17,9	-	1971	Andersen	70
17,9	-	1974	Styris	71
19 %	363°	1975	Anantatmula	72
19,5 %	345°	1976	Predel	73
19 %	364°	1975	Notre travail	

La figure 58 représente le diagramme que nous avons établi par ATD. La position de l'eutectique est obtenue par l'analyse des courbes diagramme de Tamann et observation métallographique la figure 59 montre l'aspect du composé eutectique.

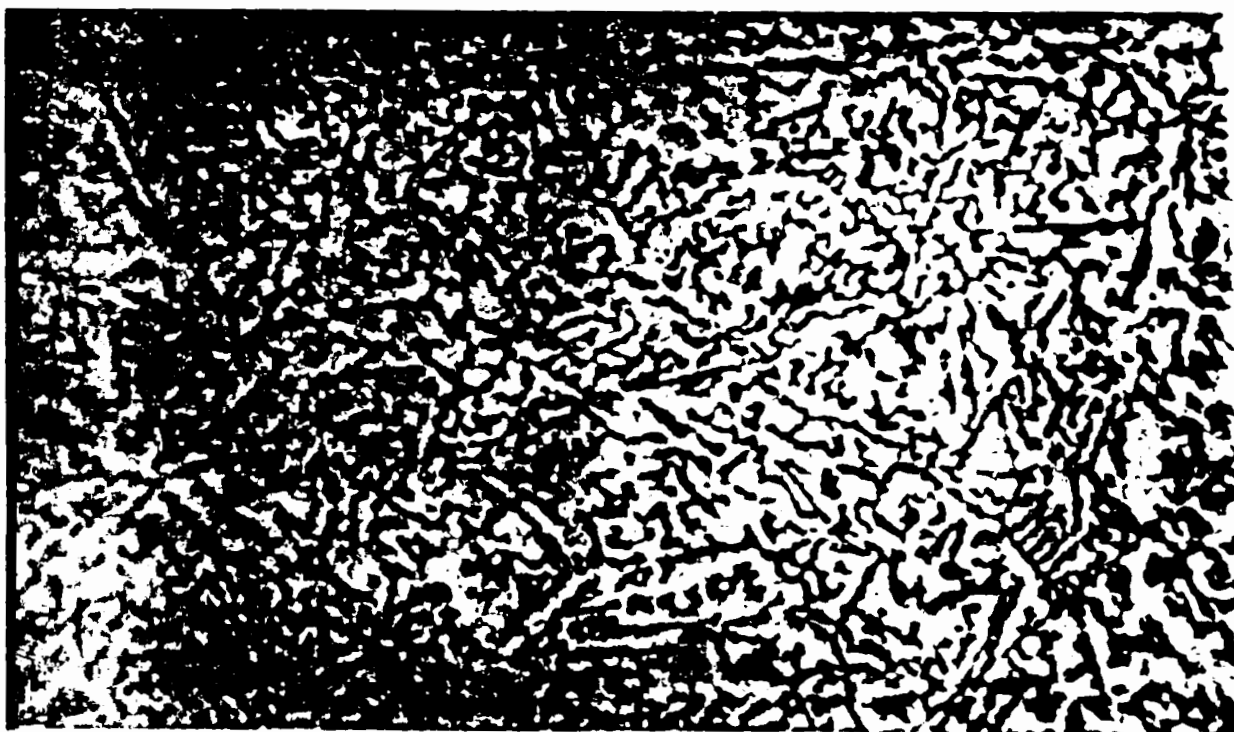
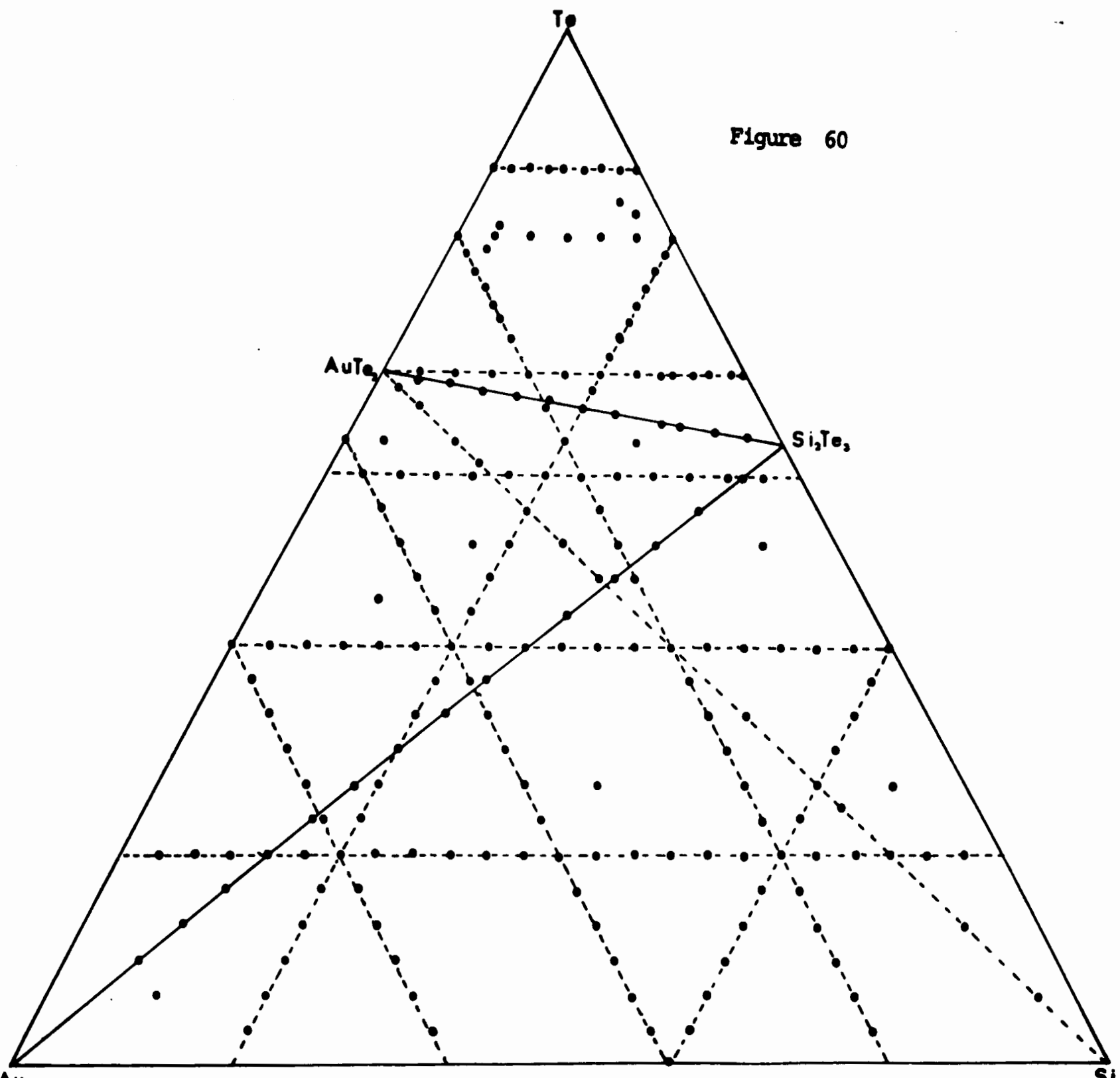


Figure 60



### III Le système ternaire or - silicium - tellure

#### 1) Elaboration des alliages

Le système ternaire Au-Si-Te a été étudié à l'aide de deux cent quarante alliages répartis sur treize coupes (figure 60). Les alliages sont élaborés par fusion des éléments de degré de pureté 5 N en ampoules de silice scellées sous vide dans des conditions proches de celles décrites à propos des précédents ternaires. Deux difficultés apparaissent cependant dans leur élaboration, difficultés dus à la température élevée de fusion du silicium ( $1410^{\circ}\text{C}$ ) et à la volatilité du tellure de silicium  $\text{Si}_2\text{Te}_3$ . Des recuits prolongés doivent donc être observés pour obtenir une réaction de diffusion totale entre le silicium et le liquide afin d'obtenir des alliages pour lesquels l'équilibre des phases est réalisé. Pour des raisons propres à la configuration du diagramme : existence d'un composé ternaire au dessus de  $628^{\circ}\text{C}$  et d'une zone de demixtion au dessus de  $513^{\circ}\text{C}$ . Nous avons observé pour les alliages situés dans la région riche en silicium des recuits prolongés à  $600^{\circ}\text{C}$  pendant quinze jours et à  $450^{\circ}\text{C}$  pendant une semaine avant de ramener lentement les préparations à la température ambiante.

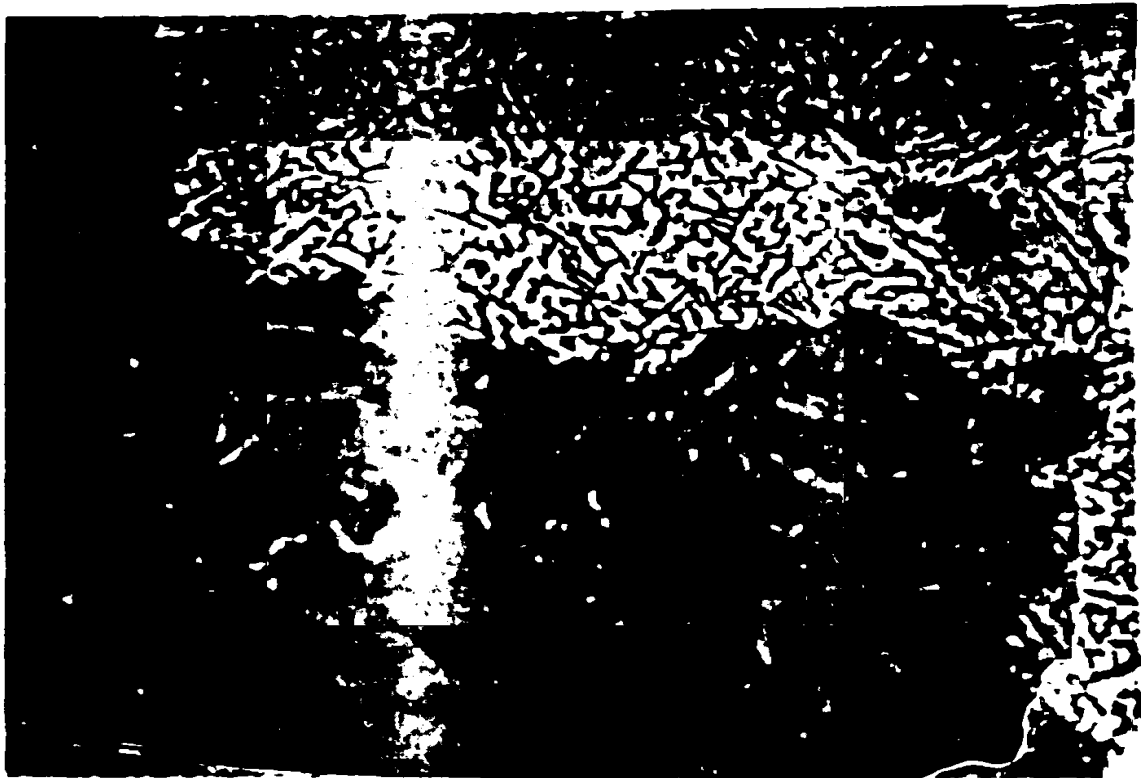
Enfin, à cause de la volatilité de  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  un distillat peut apparaître dans la région froide du tube, un chauffage dans un four à gradient de température connu (voir chapitre 1) permet de recondenser ce distillat vers l'échantillon et après recuit d'obtenir un alliage d'aspect homogène susceptible d'être soumis à l'analyse thermique différentielle.

#### 2) Triangulation et interprétation des invariants

L'existence d'un seul composé binaire à fusion congruente ( $\text{AuTe}_2$ ) sur les trois binaires qui limitent le ternaire Au-Si-Te invite à rechercher à priori si la ligne  $\text{AuTe}_2$ -Si est une ligne quasi binaire.

L'application de la "méthode des croix" de Guertler à l'alliage situé à la croisée des lignes  $\text{AuTe}_2$ -Si et Au- $\text{Si}_2\text{Te}_3$  a donc été entreprise sur un échantillon préparé dans les conditions précédemment décrites puis subit l'analyse thermique différentielle avec une vitesse de variation de température de  $5^{\circ}\text{mn}^{-1}$ . L'analyse radiocristallographique permet d'identifier  $\text{Si}_2\text{Te}_3$ , Au,  $\text{AuTe}_2$ , Si et un certain nombre de raies que l'on ne peut attribuer à aucun des composés ou éléments des binaires constitutifs, ceci prouve que ce composé ne présente pas un équilibre de phase correct.

Figure 62



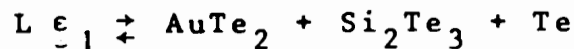
x 750

Des alliages situés sur la ligne  $\text{AuTe}_2$ -Si (coupe N° 13) entre  $\text{AuTe}_2$  et le point de rencontre avec la ligne  $\text{Au-Si}_2\text{Te}_3$  présentent les raies caractéristiques de Au,  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  et  $\text{AuTe}_2$ , ceci prouve que la ligne  $\text{AuTe}_2$ -Si ne joue pas un rôle quasi binaire dans le ternaire.

Nous avons alors étudié des alliages situés sur la ligne  $\text{AuTe}_2$ - $\text{Si}_2\text{Te}_3$  (coupe 1). Nous n'observons que deux phases qui correspondent aux extrémités de cette ligne, ceci aussi bien à l'aide des rayons X que de la métallographie associée à la microdureté (comme procédé d'identification).

Cette observation nous a amené à considérer que la ligne  $\text{AuTe}_2$ - $\text{Si}_2\text{Te}_3$  jouait un rôle particulier dans ce ternaire en partageant le triangle  $\text{Au-Si-Te}$  en un quadrilatère  $\text{AuTe}_2$ - $\text{Si}_2\text{Te}_3$ -Si-Au et un triangle  $\text{AuTe}_2$ - $\text{Si}_2\text{Te}_3$ -Te.

Il est à noter qu'à l'intérieur de ce triangle, nous ne trouvons qu'un invariant à la température de  $397^\circ\text{C}$ , les trois phases rencontrées à l'état solide étant :  $\text{AuTe}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  et Te, nous attribuons cet invariant à la réaction eutectique ternaire suivante :



A l'intérieur du quadrilatère  $\text{AuTe}_2$ - $\text{Si}_2\text{Te}_3$ -Si-Au les courbes d'analyse thermique différentielle des différents alliages permettent d'observer cinq invariants aux températures suivantes ;  $362^\circ\text{C}$ ,  $437^\circ\text{C}$ ,  $540^\circ\text{C}$ ,  $628^\circ\text{C}$ , et  $776^\circ\text{C}$ .

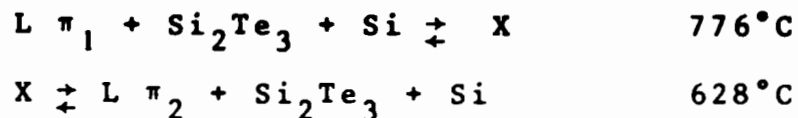
Nous avons élaboré les alliages répartis sur les treize coupes repérables sur la figure (60) afin de présenter une hypothèse cohérente expliquant l'ensemble des réactions dans ce ternaire

Coupe N°1	$\text{AuTe}_2$ - $\text{Si}_2\text{Te}_3$		
Coupe N°2	$\text{Au-Si}_2\text{Te}_3$		
Coupe N°3	Teneur constante en tellure		66,666 %
Coupe N°4	" "	"	86,666 %
Coupe N°5	" "	Silicium	20 %
Coupe N°6	" "	Or	20 %
Coupe N°7	" "	tellure	56,666 %
Coupe N°8	" "	"	40 %
Coupe N°9	" "	"	20 %
Coupe N°10	" "	Or	60 %
Coupe N°11	" "	Or	40 %
Coupe N°12	" "	Silicium	60 %
Coupe N°13	$\text{AuTe}_2$ -Si		

distance  $d$  des raies obtenus à l'aide du rayonnement  $K_{\alpha}$  du cuivre que nous attribuons à la phase X

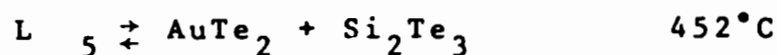
4,72 M  
 4,08 } M  
 4,05 }  
 3,55 f  
 3,43 f  
 3,22 f f  
 3,16 M  
 2,67 M  
 1,925 f  
 1,905 f  
 1,88 f  
 1,82 f f  
 1,72 f

Nous avons d'autre part observé cette phase par métallographie, les invariants à 776°C et 628°C correspondent aux réactions périectiques suivantes :



Pour confirmer l'hypothèse de l'existence de la phase X nous avons réalisé la manipulation suivante : à partir d'un alliage situé à l'intérieur du triangle Si-Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-L $\pi_2$  après passage à l'analyse thermique différentielle (refroidissement à la vitesse de 5°Cmn<sup>-1</sup>) nous observons les raies de diffraction du composé X. de Si, Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> et Au. Cet alliage est ensuite porté à une température supérieure à 776°C puis trempé. Nous n'observons plus que les raies de Si, Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> et Au. Ensuite cet alliage subit un "réchauffement" jusqu'à la température de 650°C et un refroidissement (5°Cmn<sup>-1</sup>) de nouveau nous observons les raies du composé X ainsi que celles de Au, Si et Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

La coupe N°1 AuTe<sub>2</sub>-Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, figure 61 présente un eutectique correspondant à la réaction

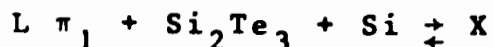


De cet eutectique descendent de part et d'autre deux vallées l'une allant vers l'eutectique ternaire  $e_1$  (397°C) du triangle AuTe<sub>2</sub>-Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te, l'autre allant vers l'eutectique  $e_2$  (437°C) du triangle AuTe<sub>2</sub>-Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Au.

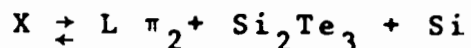
De ce fait, nous pouvons considérer que la ligne AuTe<sub>2</sub>-Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> joue un rôle quasi-binaire bien que le composé Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> soit

incongruent.

Du point périclitique  $P_1$  à  $895^\circ\text{C}$  sur le binaire Si-Te part une vallée périclitique qui croise la ligne  $\text{AuTe}_2\text{-Si}_2\text{Te}_3$  pour rejoindre le point  $L\pi_1$  à  $776^\circ\text{C}$  sommet du triangle  $\text{Si}_2\text{Te}_3\text{-Si-L } \pi_1$  correspondant à la réaction :



Cette vallée descend ensuite vers le point  $L \pi_2$  à  $628^\circ\text{C}$  sommet du triangle  $\text{Si}_2\text{Te}_3\text{-Si-L } \pi_2$  qui correspond à la décomposition de la phase X



Cette vallée descend ensuite vers l'eutectique  $\epsilon_3$  à  $362^\circ\text{C}$  où elle rejoint les vallées venant du point  $L_2$  sommet du quadrilatère  $\text{Au-L}_1\text{-Si}_2\text{Te}_3\text{-L}_2$  à  $540^\circ\text{C}$  et la vallée qui descend de l'eutectique  $\epsilon_3$  à  $364^\circ\text{C}$  du binaire Au-Si.

L'ensemble des coupes nous permet de préciser la composition des différents points permettant de résoudre le diagramme ternaire (figure 63).

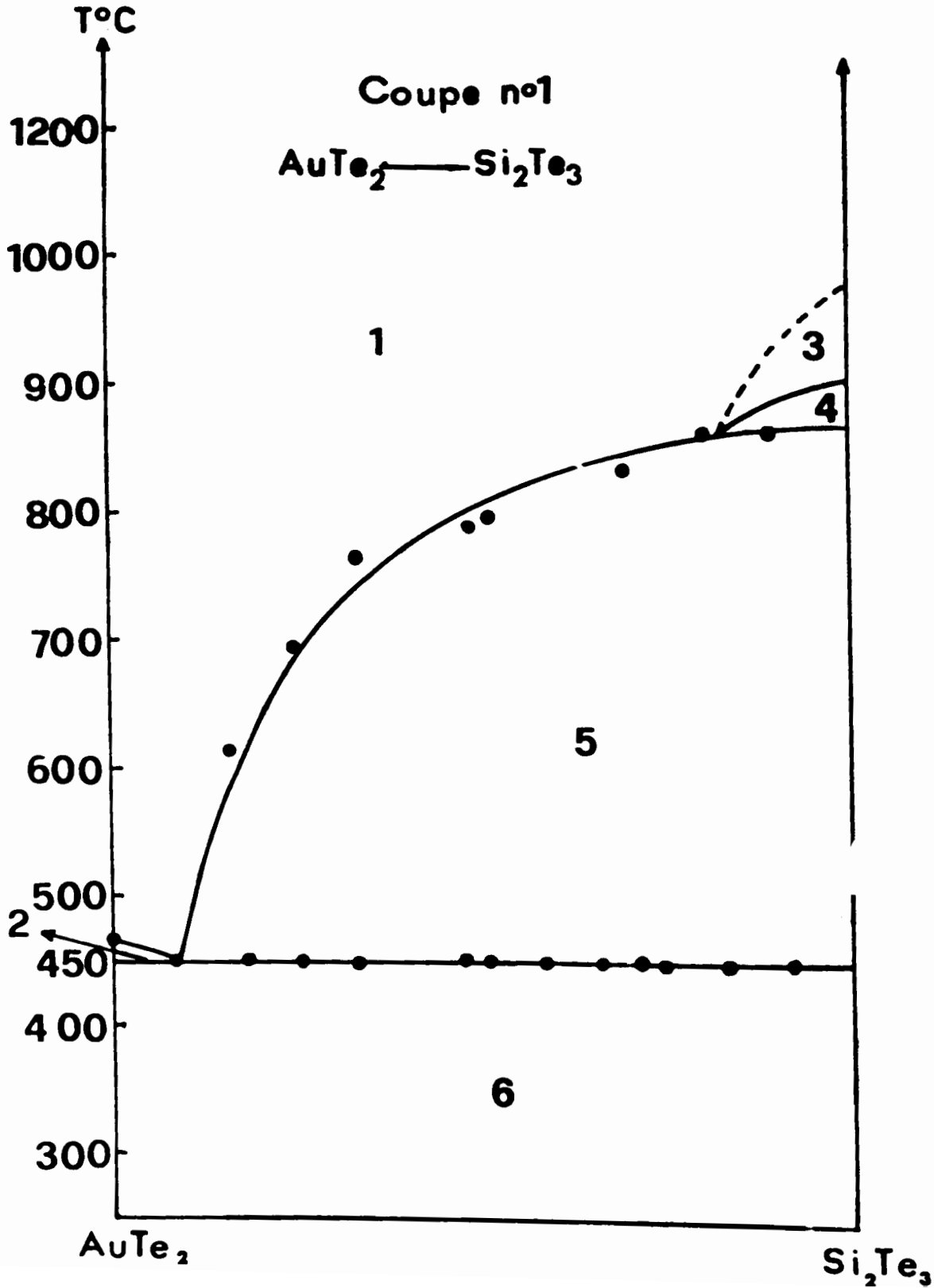
$\epsilon_1$	Au	4,33 %	Si	14,2 %	Te	81,4 %
$\epsilon_2$	Au	36,66 %	Si	3,33 %	Te	60 %
$\epsilon_3$	Au	79 %	Si	19,3 %	Te	0,7 %
$L_1$	Au	53,3 %	Si	6,6 %	Te	40 %
$L_2$	Au	63,3 %	Si	16,6 %	Te	20 %
$L \pi_1$	Au	70 %	Si	20 %	Te	10 %
$L \pi_2$	Au	73 %	Si	20 %	Te	7 %

Les points  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ,  $\epsilon_3$ , sont obtenus avec une bonne précision d'autre part, nous avons élaboré ces alliages et leur courbe d'analyse thermique confirme que nous avons bien des eutectiques pour ces compositions.

Les coordonnées des points  $L_1$ , et  $L_2$  sont données avec une précision moyenne. Quant aux points  $L \pi_1$  et  $L \pi_2$ , leurs coordonnées ne sont données qu'à titre indicatif.

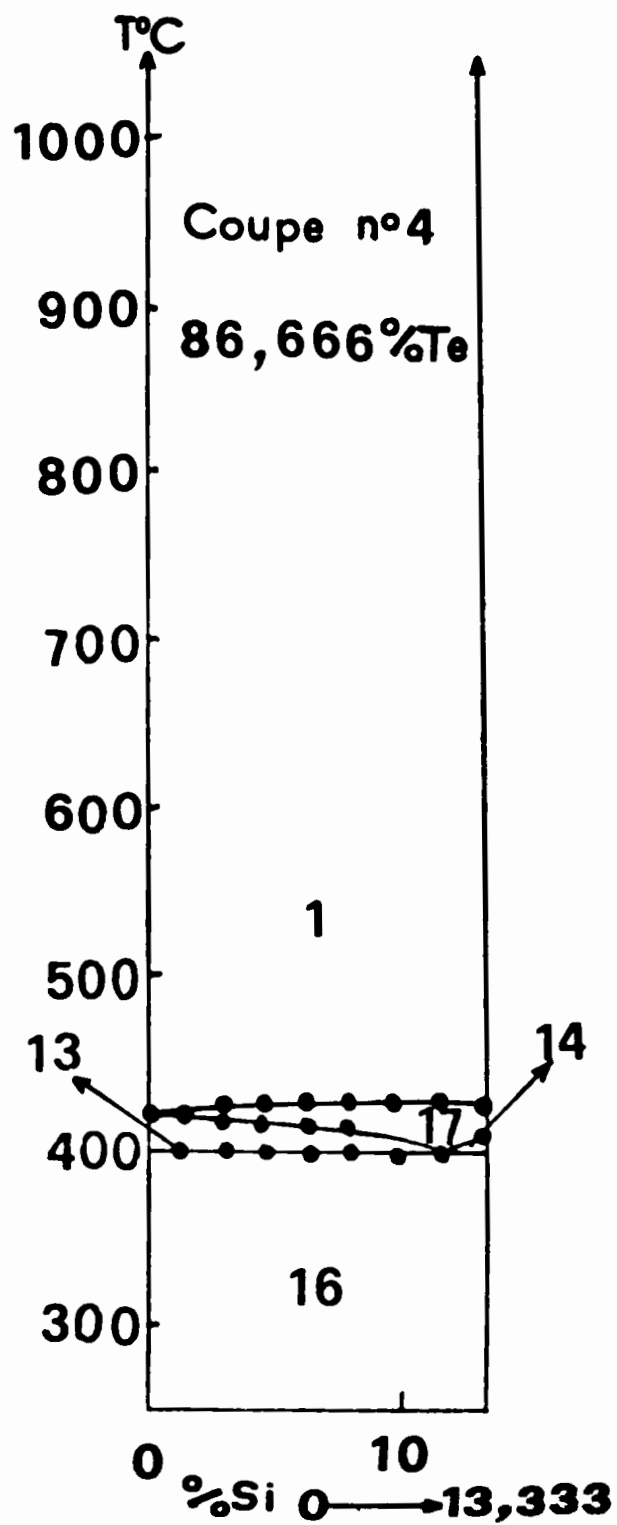
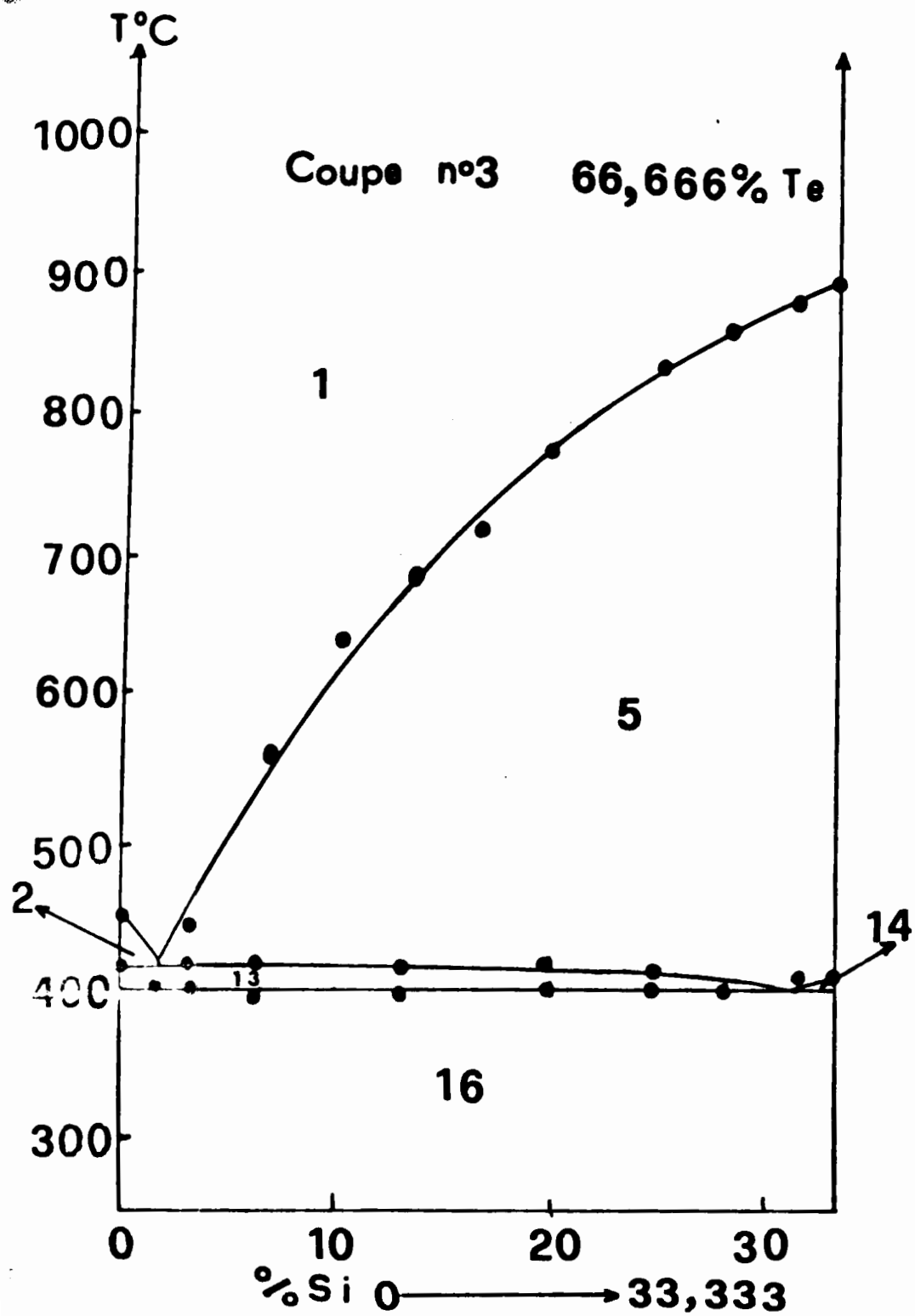
#### Remarque :

L'étude des coupes ternaires confirme que le composé binaire du diagramme Si-Te est bien  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  et non  $\text{SiTe}_2$ , la ligne  $\text{AuTe}_2\text{-Si}_2\text{Te}_3$  ne présente que deux phases alors que la coupe N°3 (teneur constante en tellure 66,666 %) présente trois phases  $\text{AuTe}_2\text{-Si}_2\text{Te}_3\text{-Te}$ .

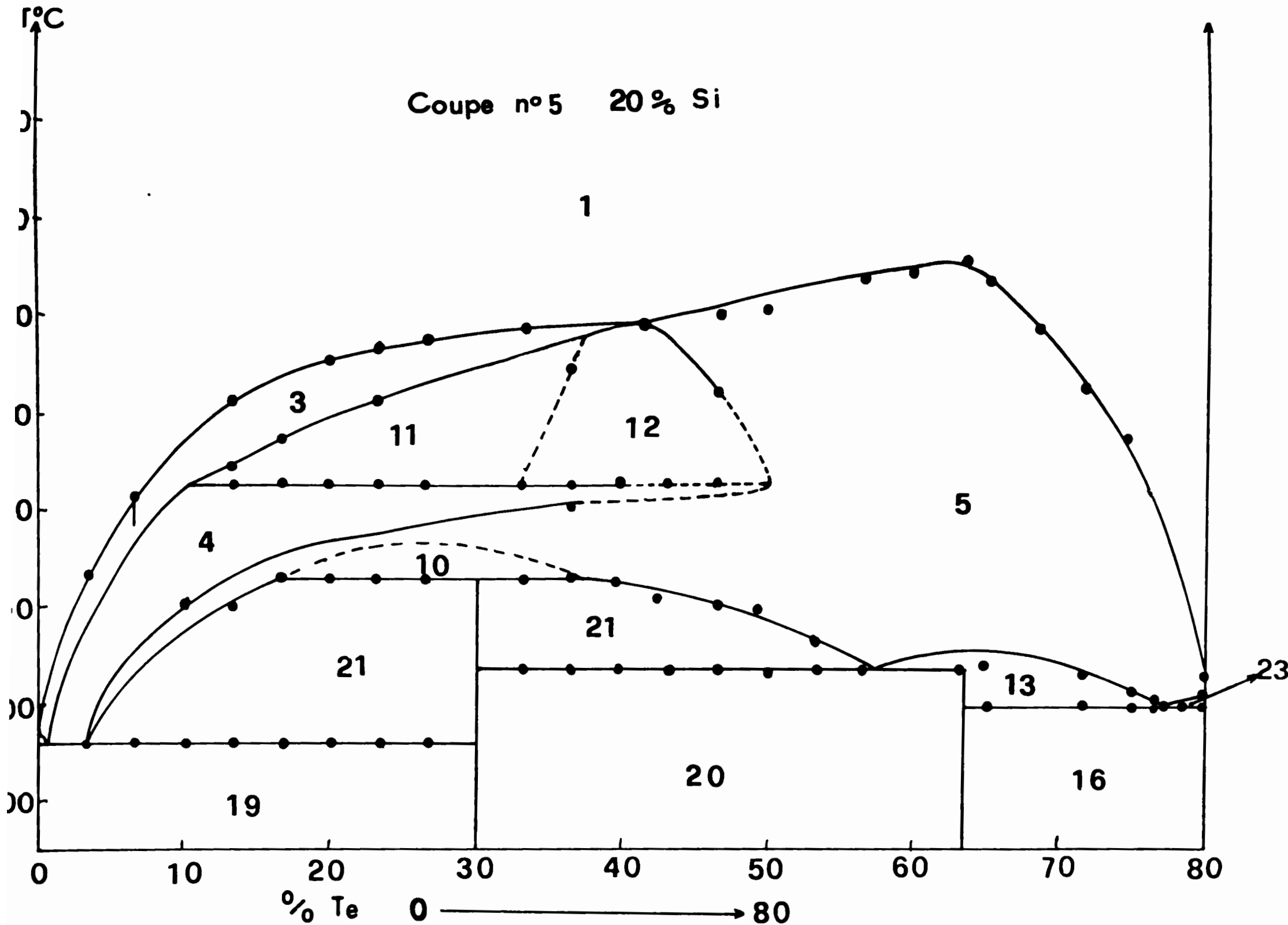


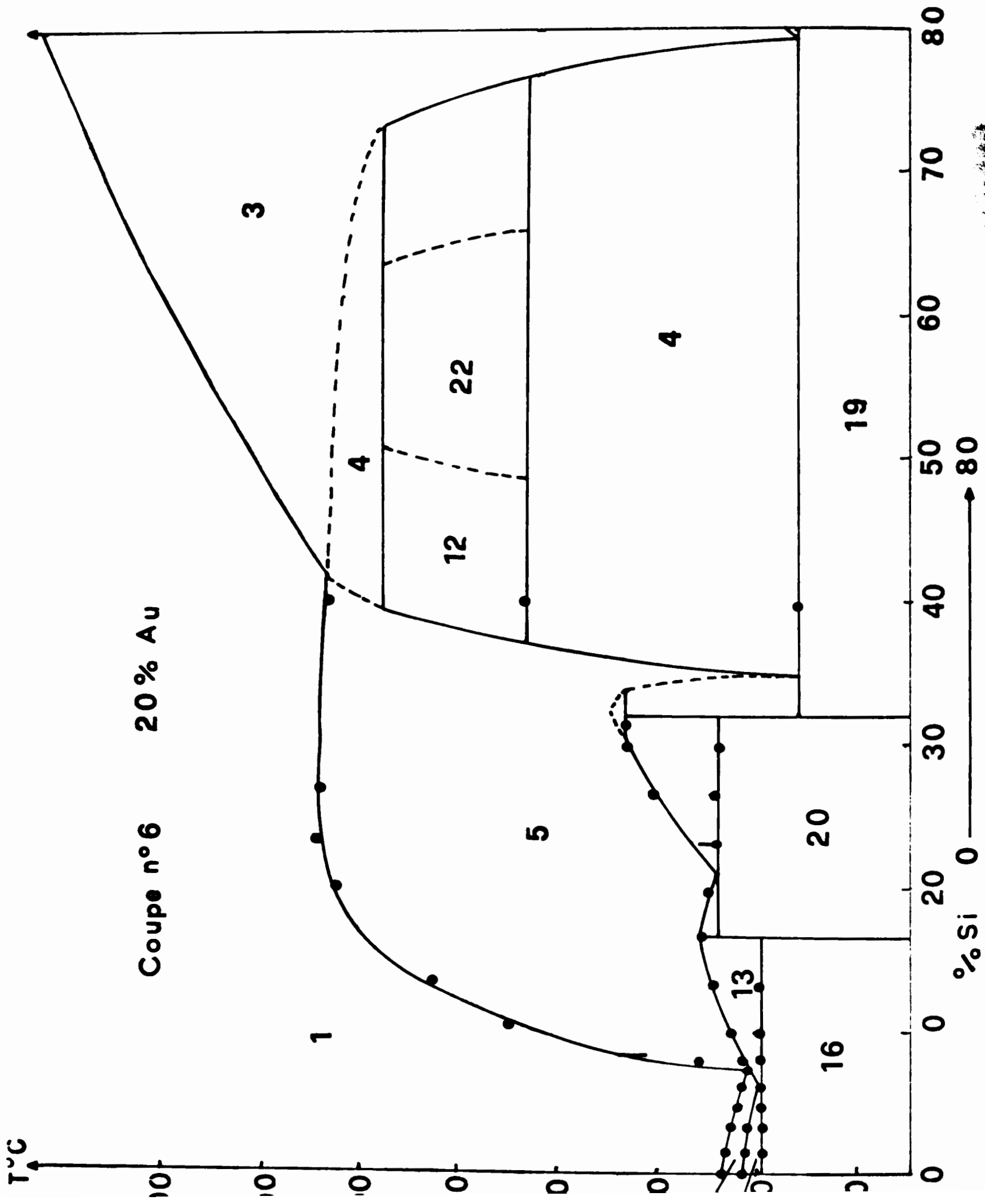


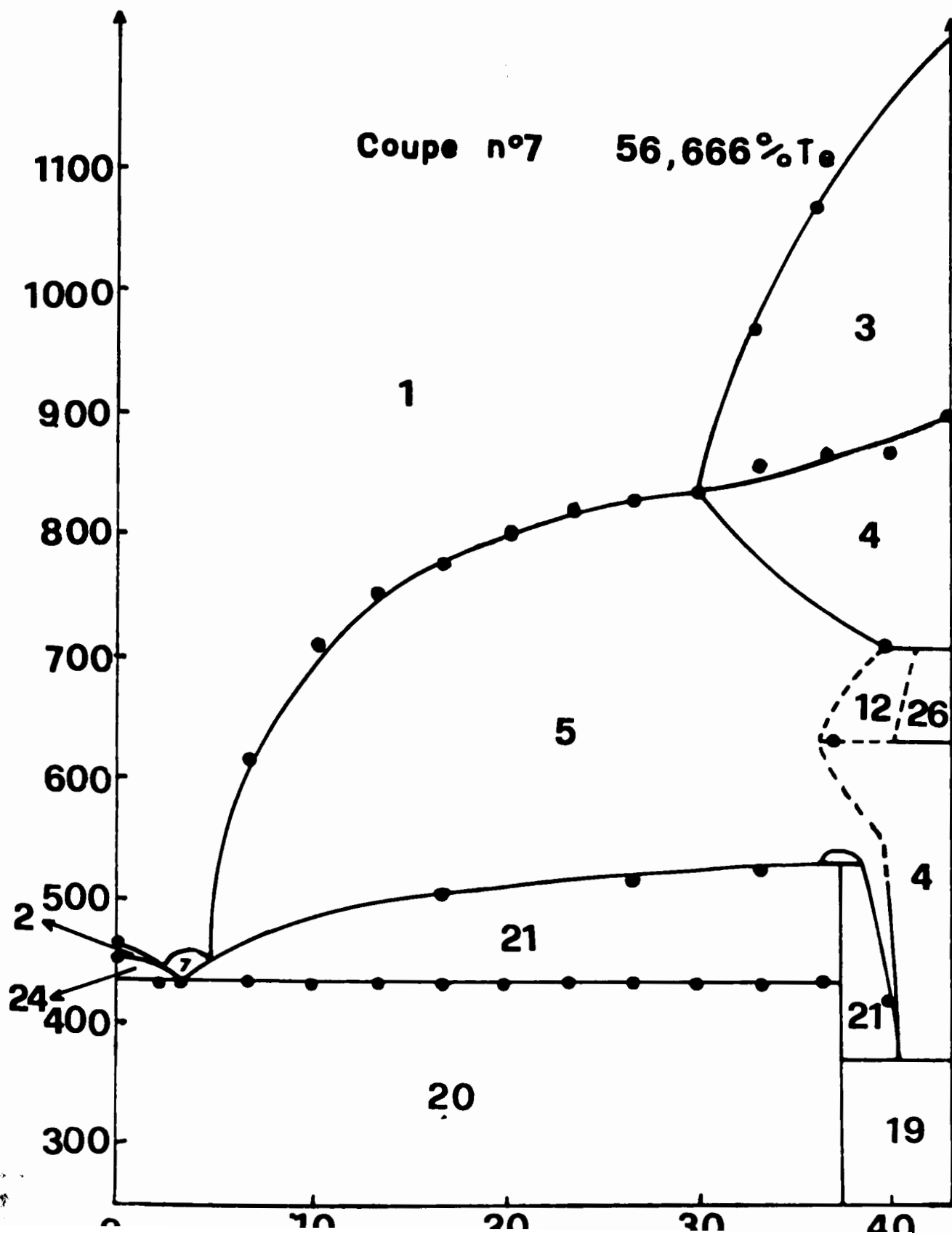




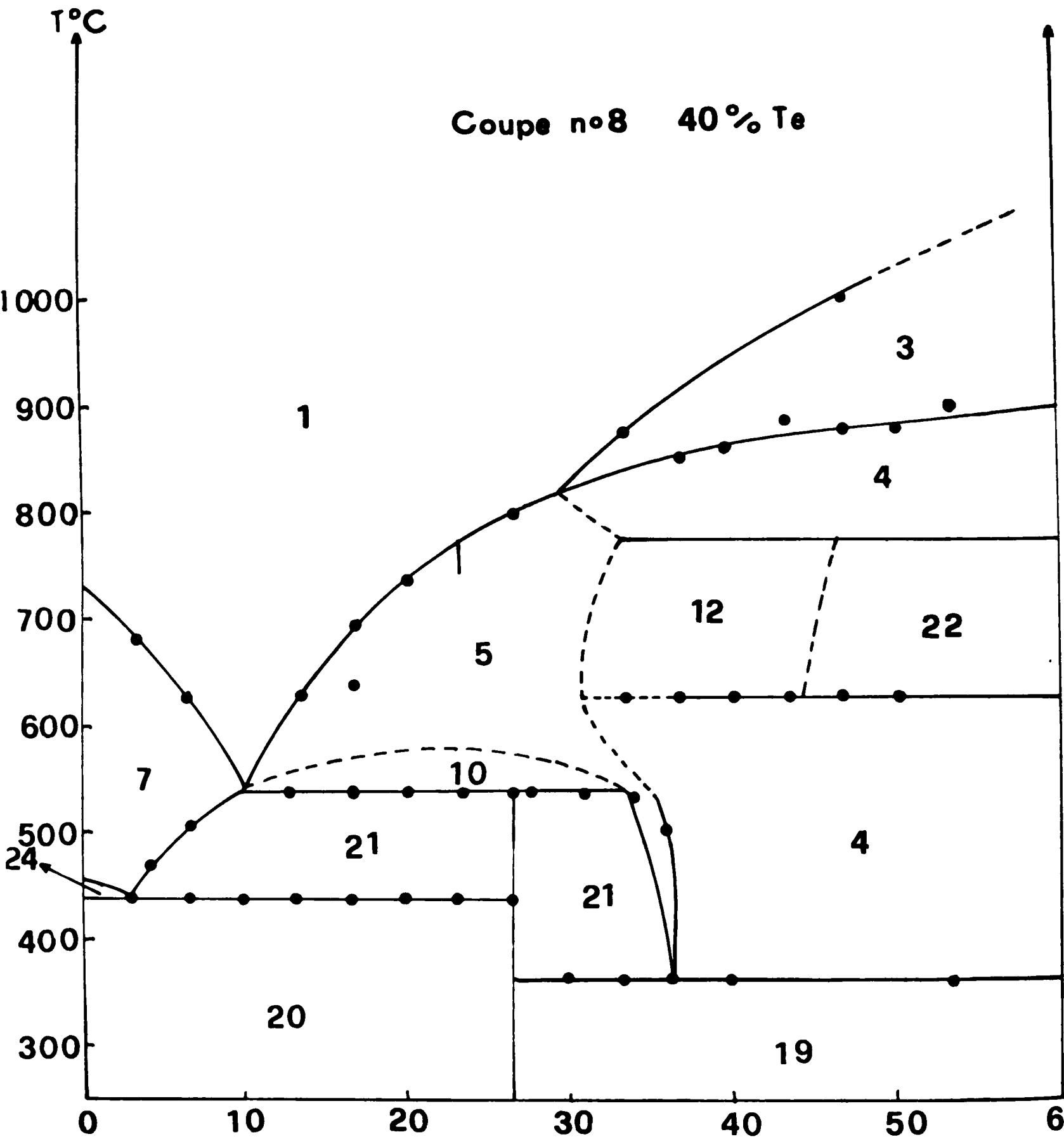
Coupe n°5 20% Si

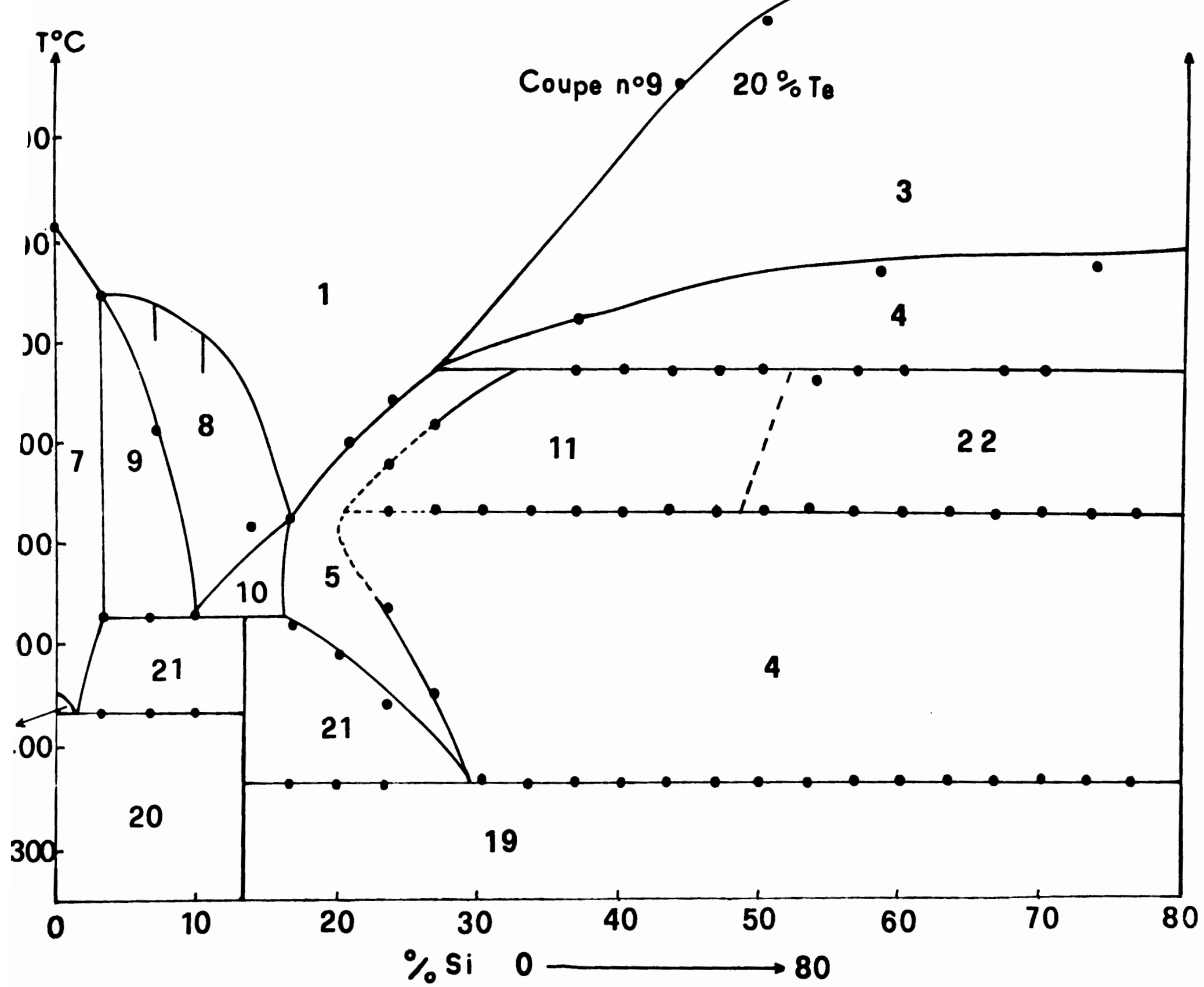


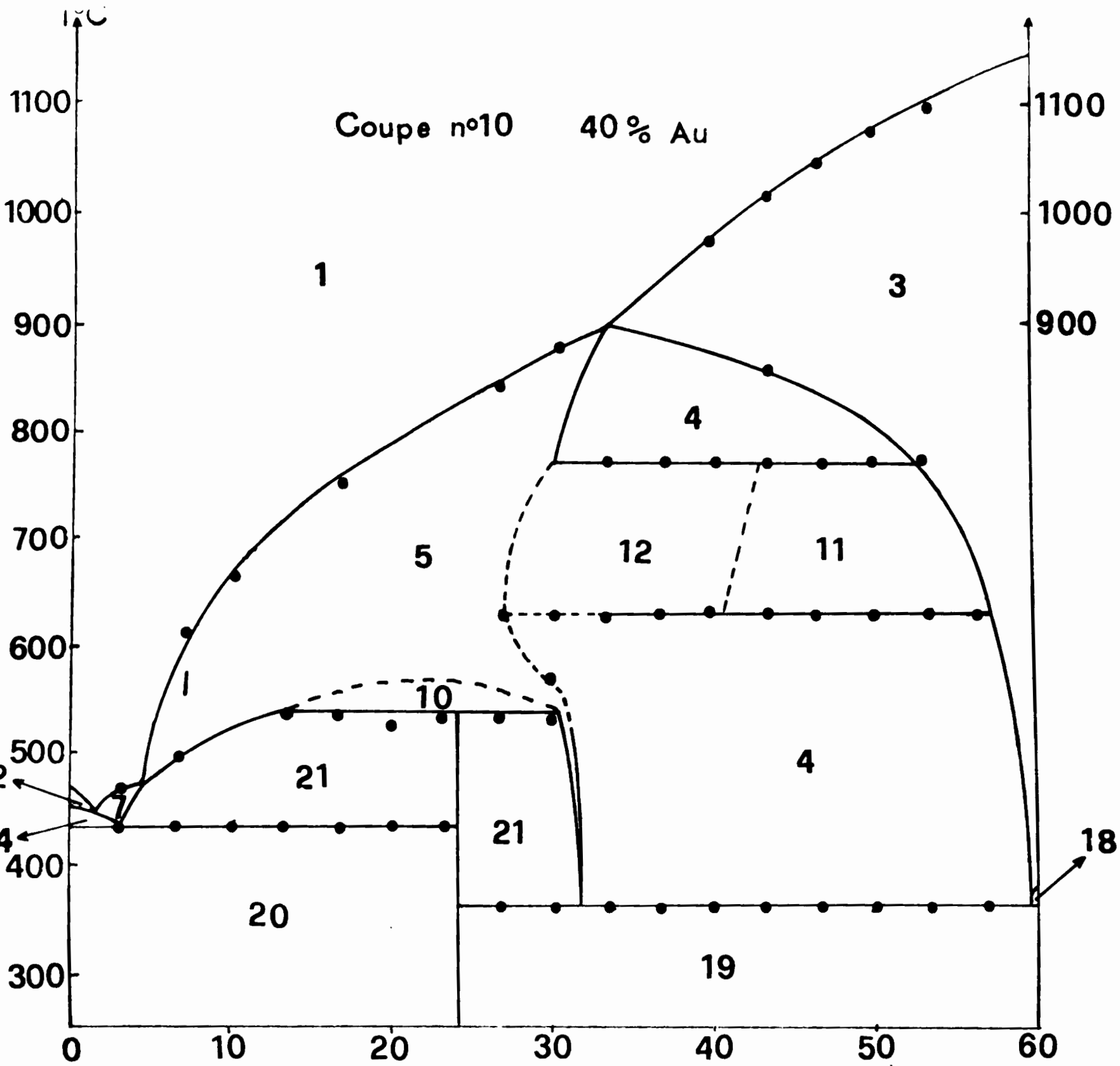




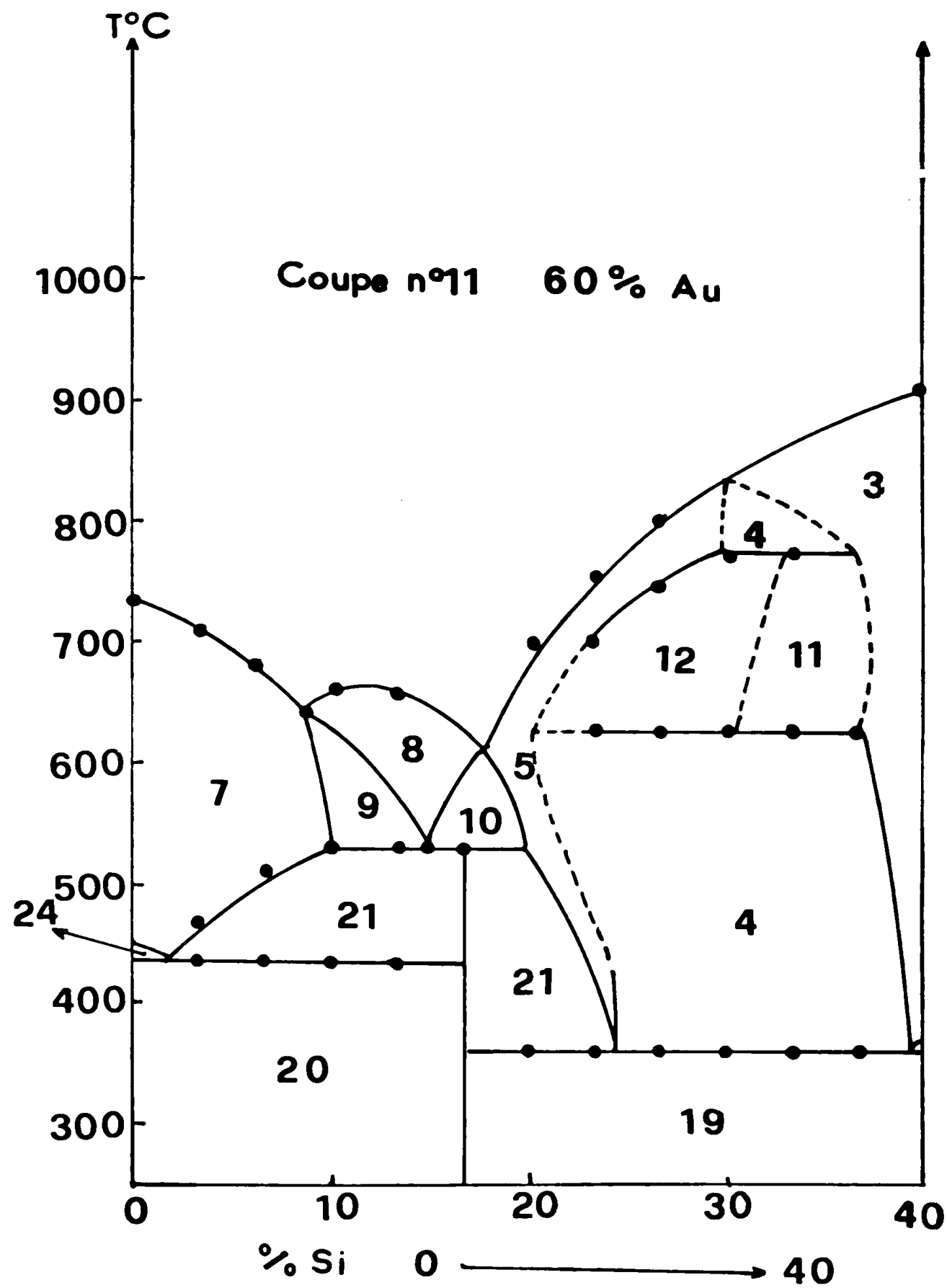
Coupe n°8 40% Te

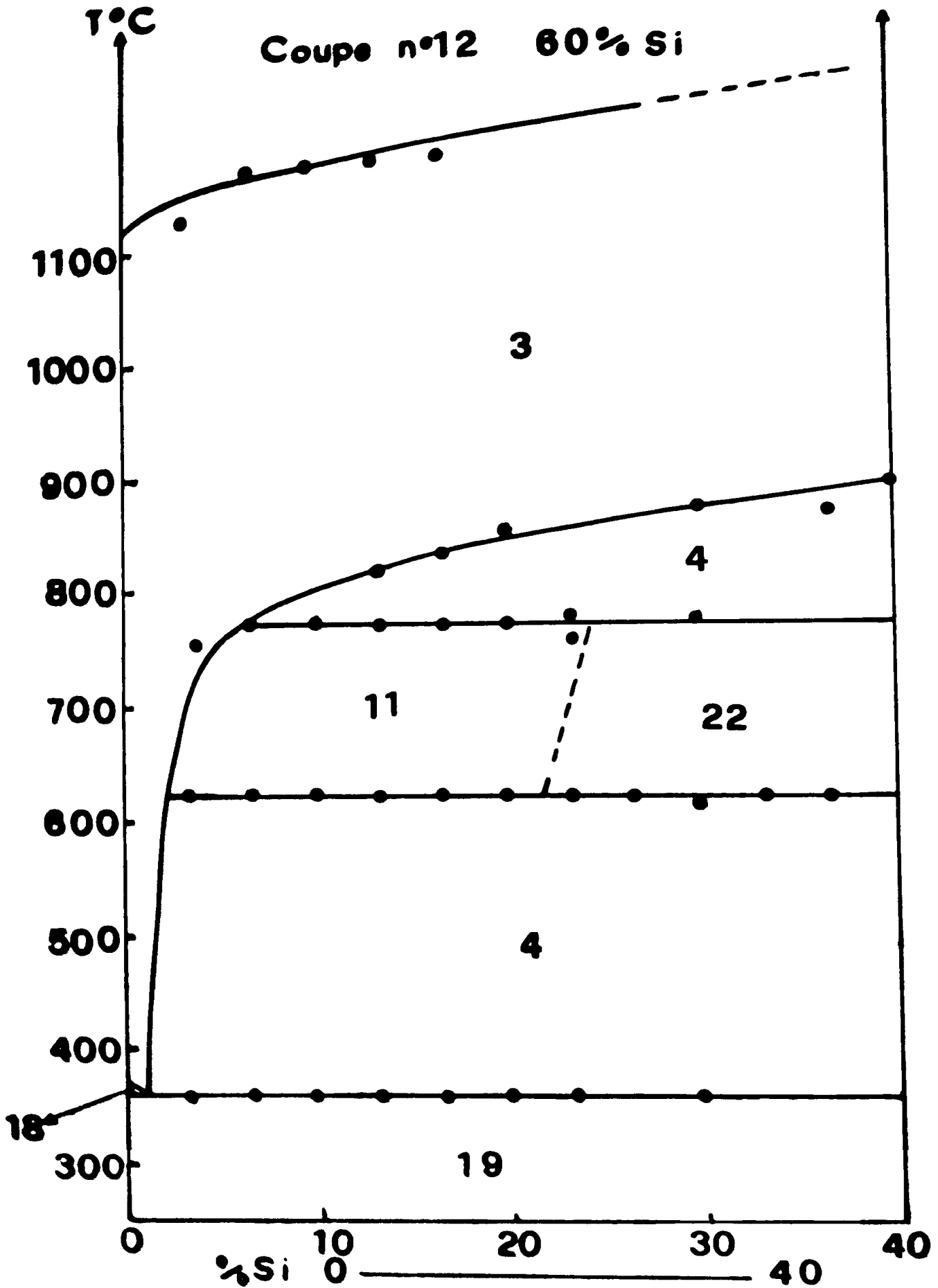


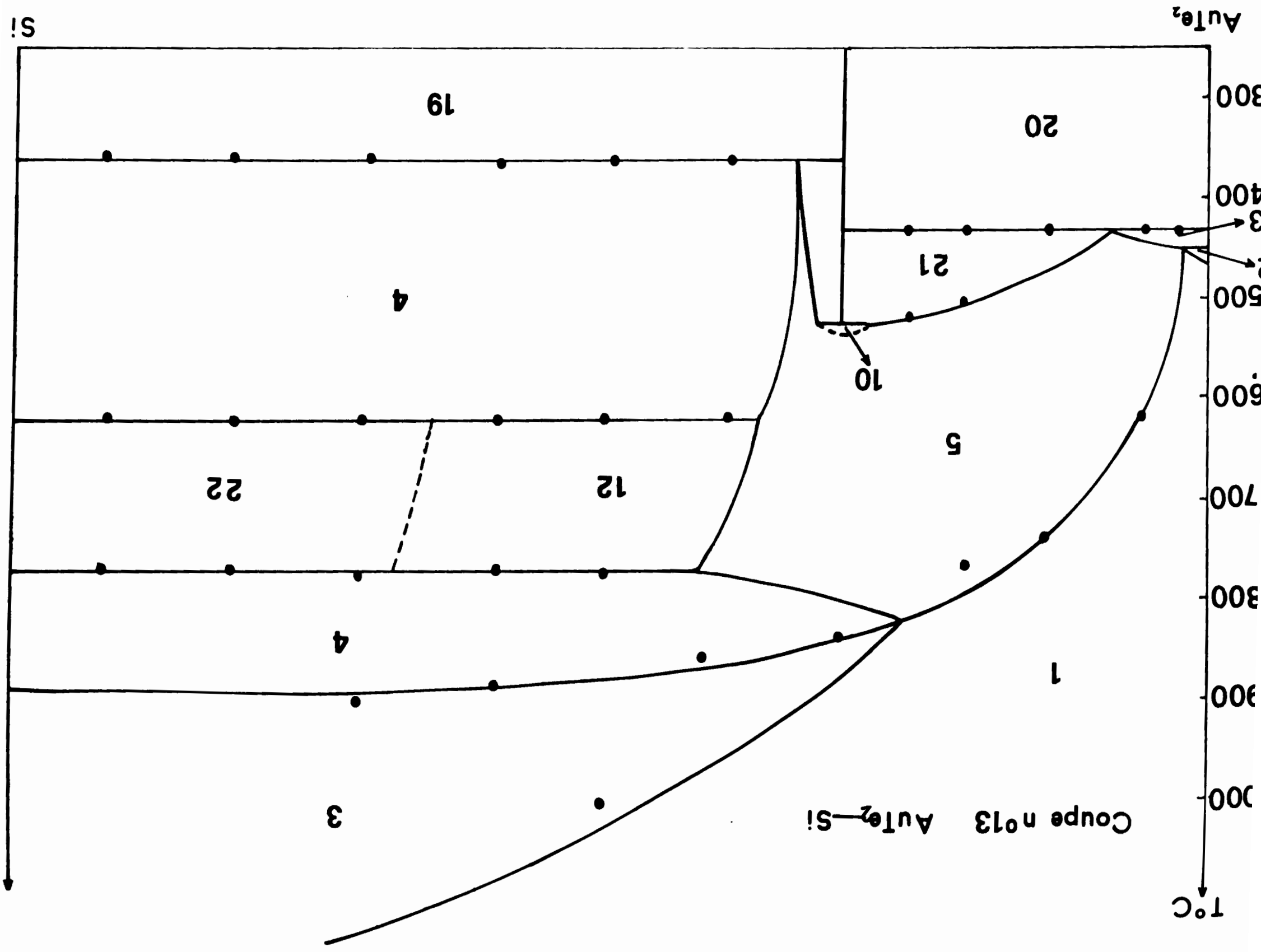
















Designation des domaines dans le ternaire or - silicium - tellure

- 1 liquide
- 2 liquide + AuTe<sub>2</sub>
- 3 liquide + Si
- 4 liquide + Si + Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>
- 5 liquide + Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>
- 6 AuTe<sub>2</sub> + Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>
- 7 liquide + Au
- 8 liquidel + liquide 2
- 9 liquide 1 + liquide 2 + Au
- 10 liquide 1 + liquide 2 + Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>
- 11 liquide + X + Si
- 12 liquide + X + Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>
- 13 liquide + Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> + AuTe<sub>2</sub>
- 14 liquide + Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> + Te
- 15 Au + Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>
- 16 AuTe<sub>2</sub> + Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> + Te
- 17 liquide + Te
- 18 liquide + Si + Au
- 19 Au + Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> + Si
- 20 Au + Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> + AuTe<sub>2</sub>
- 21 liquide + Au + Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>
- 22 X + Si + Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>
- 23 liquide + AuTe<sub>2</sub> + Te
- 24 liquide + AuTe<sub>2</sub> + Au

Te	Au - Si	Si - Te	Au - Si - Te	(Au-Si <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> )	AuTe <sub>2</sub> - Si <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
		$L_{p1} + Si + Si_2Te_3$ $895^\circ$	$L_{\pi 1} + Si_2Te_3 + Si \rightleftharpoons X$ $776^\circ$ $X \rightleftharpoons L_{\pi 2} + Si_2Te_3 + Si$ $628^\circ$ $L_1 + L_2 \rightleftharpoons Au + Si_2Te_3$ $530^\circ$		
AuTe <sub>2</sub> +Au 447°					$L_{s5} \rightleftharpoons AuTe_2 + Si_2Te_3$ $452^\circ$
AuTe <sub>2</sub> +Te 416°		$Le_{4+} \rightleftharpoons Te + Si_2Te_3$ $406^\circ$	$L_{\epsilon 2+} \rightleftharpoons AuTe_2 + Si_2Te_3 + Au$ $432^\circ$ $L_{\epsilon 1+} \rightleftharpoons AuTe_2 + Si_2Te_3 + Te$ $397^\circ$		
	$Le_{3+} \rightleftharpoons Au + Si$ $364^\circ$		$L_{\epsilon 3+} \rightleftharpoons Au + Si + Si_2Te_3$ $362^\circ$		

Tableau XX

## RESUME

LES SYSTEMES TERNAIRES OR, TELLURE, ELEMENT IV B (Si, Ge, Sn, Pb)

Nous présentons dans cette thèse, le travail expérimental qui nous a conduit à décrire et à interpréter complètement sur le plan théorique les diagrammes d'équilibre de phases des quatre systèmes ternaires non étudiés à ce jour à ce jour :

or - silicium - tellure  
or - germanium - tellure  
or - étain - tellure  
or - plomb - tellure

Cette étude se place dans le cadre général de l'étude systématique des systèmes formés par un élément I B, un élément IV B et un élément VI B de la classification périodique, en effet de tels systèmes comportent souvent des composés définis ternaires doués de propriétés électriques importantes.

Pour notre part nous n'avons pu mettre en évidence de tels composés que dans le système Au - Si - Te, mais nous avons étudié en détail les phénomènes de démixion conduisant à des lacunes de miscibilité de formes originales.

Les moyens d'étude utilisés sont constitués par les méthodes classiques d'étude des alliages métalliques : analyse thermique différentielle et dérivée, analyse radiocristallographique sur poudres et sur monocristaux à la température ambiante et à haute température, examen métallographique complété par des observations en microscopie électronique à balayage réalisés dans un laboratoire externe, analyse dilatométrique, mesure de microdureté . Le support expérimental essentiel conduisant à l'élaboration des diagrammes d'équilibre est cependant constitué par les analyses thermiques différentielles réalisées systématiquement sur les huit cents alliages environ que nous avons élaboré pour étudier ces systèmes ternaires.

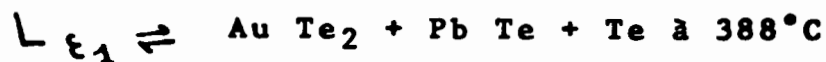


un eutectique.

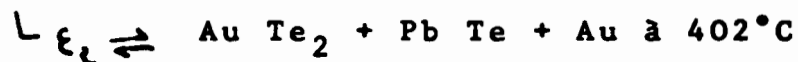
Le ternaire est divisé en trois sous-ternaires :



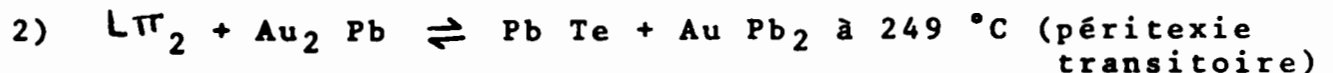
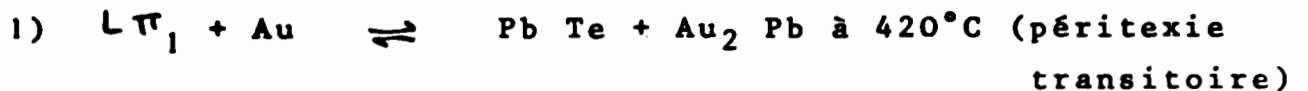
Dans ce sous-ternaire nous ne rencontrons qu'un plan invariant correspondant à la réaction :



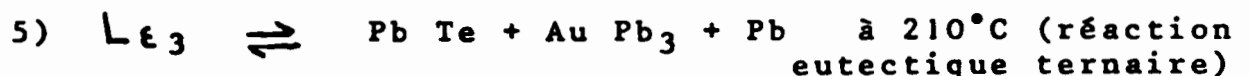
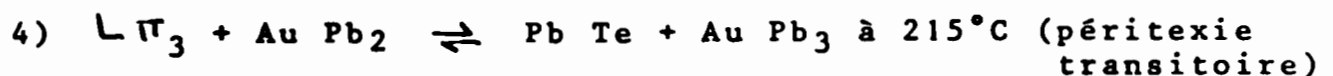
Un plan invariant ternaire :



Dans ce triangle il existe cinq plans invariants correspondant aux réactions suivantes :



3) Le plan  $\text{Pb Te} - \text{Au} - \text{Au Pb}_2$  à  $247^\circ\text{C}$  correspondant à la décomposition binaire de  $\text{Au}_2 \text{ Pb}$



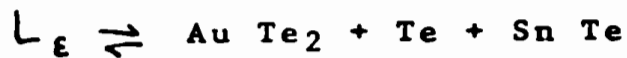
#### IV - Etude du ternaire or, étain, tellure

La triangulation du ternaire fait apparaître deux lignes quasi binaires : d'une part la ligne  $\text{Au Te}_2 - \text{Sn Te}$  qui ne présente qu'un simple eutectique à la température de  $400^\circ\text{C}$  et d'autre part la ligne  $\text{Au Sn} - \text{Sn Te}$  qui présente un eutectique à  $413^\circ\text{C}$  et une

réaction monotectique à la température de 750°C. La réaction monotectique du quasi binaire engendre une démixtion liquide ternaire dans le quadrilatère Au Te<sub>2</sub> - Sn Te - Sn - Au. Les deux lignes quasi binaires partagent ainsi le ternaire en trois régions :

1) Le triangle Au Te<sub>2</sub> - Sn Te - Te

Ce sous ternaire présente une réaction eutectique à la température de 373°C



2) Le quadrilatère Au Te<sub>2</sub> - Sn Te - Au Sn - Au dans lequel nous rencontrons quatre réactions :

a)  $L_1 + L_2 \rightleftharpoons \text{Au} + \text{Sn Te}$  à 503°C en dessous de cette température la ligne Au - Sn Te partage le quadrilatère en deux triangles, d'une part Au Te<sub>2</sub> - Sn Te - Au dans lequel nous trouvons la réaction suivante :

b)  $L_{\epsilon_3} \rightleftharpoons \text{Au Te}_2 + \text{Sn Te} + \text{Au}$  à 398°C d'autre part Au - Sn Te - Au Sn, dans ce triangle nous rencontrons deux réactions

c)  $L_{\pi_1} + \text{Au} \rightleftharpoons \zeta + \text{Sn Te}$  à 496°C (péritexie transitoire)

d)  $L_{\epsilon_1} \rightleftharpoons \zeta + \text{Sn Te} + \text{Au Sn}$  à 278°C (eutexie ternaire)

3) Le triangle Au Sn - Sn Te - Sn

Nous rencontrons trois réactions :

$L_{\pi_2} + \text{Au Sn} \rightleftharpoons \text{Sn Te} + \text{Au Sn}_2$  à 309°C (péritexie transitoire)

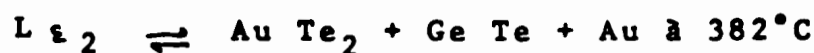
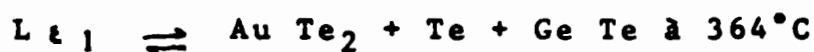
$L_{\pi_3} + \text{Au Sn}_2 \rightleftharpoons \text{Sn Te} + \text{Au Sn}_4$  à 252 °C (péritexie transitoire)

$L_{\epsilon_2} \rightleftharpoons \text{Sn} + \text{Sn Te} + \text{Au Sn}_4$  à 217°C (eutexie ternaire)

L'étude de ce ternaire met en évidence l'existence d'une zone de démixtion liquide - liquide qui ne s'appuie pas sur les binaires constitutifs.

### V - Le ternaire or - germanium - tellure

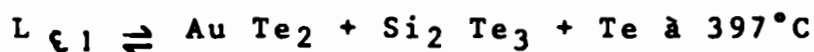
Il est caractérisé par deux lignes jouant un rôle quasi binaire : Au Te<sub>2</sub> - Ge Te et Au - GeTe. Ces lignes partagent le ternaire en trois sous-ternaires qui présentent chacun un eutectique ternaire suivant les réactions suivantes :



### VI - Le ternaire Au - Si - Te

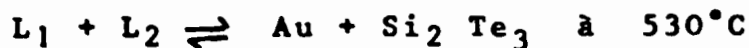
Ce ternaire est divisé en deux parties par la ligne Au Te<sub>2</sub> - Si<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> qui joue un rôle quasi binaire bien que Si<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> soit un composé incongruent.

1) Le triangle Au Te<sub>2</sub> - Si<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> - Te où nous trouvons la réaction suivante :



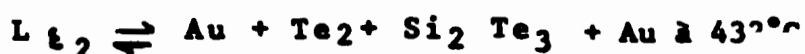
2) Le quadrilatère Au Te<sub>2</sub> - Si<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> - Si<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> - Si - Au

Dans ce quadrilatère on note l'existence d'une demixtion à deux liquides qui ne s'appuie sur aucun binaire, et se traduit par la réaction suivante :



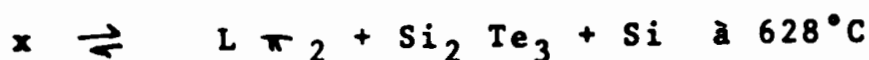
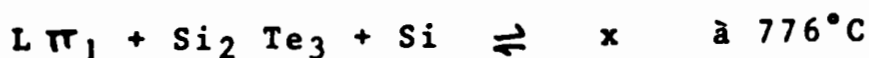
La ligne Au - Si<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> partage le quadrilatère en deux triangles.

a) Au Te<sub>2</sub> - Au - Si<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> où l'on rencontre la réaction eutectique :

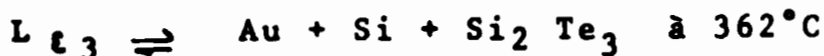


b) Au - Si<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> - Si

Dans ce triangle nous rencontrons trois invariants, nous attribuons deux de ces invariants à l'existence d'une phase X qui n'existe qu'entre les deux températures de 628°C et 776°C, cette phase se forme et se décompose selon les deux réactions péritectiques suivantes :



Le troisième invariant correspond à une réaction eutectique

EN CONCLUSION

On note que nous ne trouvons qu'un composé ternaire formé par les éléments I<sub>B</sub> IV<sub>B</sub> VI<sub>B</sub> dont nous ne pouvons préciser la formule et qui n'existe qu'entre deux températures.

Nous avons résolu les diagrammes d'équilibre de phases des quatre systèmes ternaires en présentant des hypothèses cohérentes qui expliquent toutes les réactions observées et, nous donnons le réseau des isothermes de liquidus de chacun de ces ternaires. On ne peut déduire aucune règle sur la configuration d'un système ternaire en fonction de l'évolution de l'élément IV<sub>B</sub>.

On note que dans chaque ternaire étudié, les lignes de conjugaison convergent vers le composé IV<sub>B</sub> VI<sub>B</sub> (Pb Te, Sn Te, GeTe, Si<sub>2</sub> Te<sub>3</sub>), que ce composé soit congruent ou non.

## TABLE DES FIGURES

1. Tête de mesure ATD
2. Courbe différentielle dérivée
  - a réelle
  - b théorique
3. a) Four pour trempe rapide  
b) Circuit électrique du four
4. binaire Au-Te
5. binaire Pb-Te
6. binaire Au-Pb selon Vogel
7. binaire Au-Pb selon nos résultats
8. Thermogramme ATD et ATDD d'un alliage Au 50 Z-Pb 50 Z.
9. Clichés métallographiques
  - a  $Au_2Pb$  (refroidissement rapide)
  - b  $Au_2Pb$  (refroidissement lent ( $0,1 \text{ cm}^{-1}$ ))
10. Clichés métallographiques
  - a  $AuPb_2 - AuPb_3$
  - b empreintes du microduromètre
11. Etude expérimentale du ternaire Au-Pb-Te
12. Quasi-binaire  $AuTe_2 - PbTe$
13. Cliché métallographique  
eutectique  $AuTe_2 - PbTe$
14. Quasi-binaire Au-PbTe
15. Cliché métallographique  
eutectique Au-PbTe
16. Détermination de la position d'un eutectique ternaire  
(cas général)
17. Coupe X Y
18. Coupe A I
19. Détermination de la position des eutectiques ternaires  
Au-Pb-Te
20.
  - a Coupe  $AuTe_2 - I$
  - b Coupe  $AuTe_2 - I'$
  - c Coupe  $PbTe - J$
  - d Coupe  $AuTe_2 - J'$
21. a Lignes de cristallisation dans le ternaire Au-Pb-Te  
b Courbes isothermes de liquidus dans le ternaire Au-Pb-Te

22. Binaire Au-Sn
23. Binaire Sn-Te
24. Etude expérimentale du quadrilatère Au-Sn-SnTe-AuTe<sub>2</sub>
25. Lignes de cristallisation du ternaire Au-Sn-Te
26. Quasi-binaire AuTe<sub>2</sub>-SnTe
27. Cliché Métallographique  
eutectique AuTe<sub>2</sub>-SnTe
28. Quasi-binaire AuSn-SnTe
29. Cliché Métallographique  
50 % AuSn- 50 % SnTe trempé à 800°C
30. I Coupe N°1 80% Au  
II Coupe N°2 70% Au  
III Coupe N°3 50% Au  
IV Coupe N°4 33,33% Au  
V Coupe N°5 20% Au  
VI Coupe N°6 10% Au
31. Coupe N°7 40% Te
32. Ligne Au-SnTe
33. Etude expérimentale du sous-ternaire  
AuTe<sub>2</sub>-SnTe-Te
34. I Coupe N°1 66,66% Te  
II Coupe N°2 16,66% Au  
III Coupe N°3 AuTe<sub>2</sub>-Te<sub>93,33</sub>Sn<sub>6,66</sub>
35. Thermogramme de l'eutectique du sous-ternaire  
AuTe<sub>2</sub>-SnTe-Te
36. Courbes isothermes de liquidus du ternaire Au-Sn-Te
37. Résultats expérimentaux au voisinage de GeTe
38. Cliché métallographique de l'alliage N°4
39. Cliché métallographique de l'alliage N°6
40. Cliché métallographique de l'alliage N°10
41. Evolution de l'angle des lignes de maclage en fonction de la  
teneur en tellure
42. Cliché de l'alliage N°5 obtenu au microscope électronique
43. Cellule de mesure de dilatométrie
44. Courbes de dilatométrie des alliages 1-6-10-12
45. Binaire Ge-Te au voisinage de GeTe
46. Binaire Ge-Te
47. Binaire Au-Ge
48. Cliché métallographique de l'eutectique Au-Ge

49. Limites de la solution solide Au dans GeTe.

50. Quasi-binaire AuTe<sub>2</sub>-GeTe

51. Quasi-binaire Au-GeTe

52. Etude expérimentale du ternaire Au-Ge-Te

53. I Coupe N°1 66,66% Te  
II Coupe N°2 80% Te  
III Coupe N°3 AuTe<sub>2</sub>-Te<sub>93,33</sub>Ge<sub>6,666</sub>  
IV Coupe N°4 56,66% Te  
V Coupe N°5 40% Te  
VI Coupe N°6 30% Te  
VII Coupe N°7 60% Ge  
VIII Coupe N°8 23,33% Au

54. Lignes de cristallisation dans le ternaire Au-Ge-Te

55. Courbes isothermes de liquidus dans le ternaire Au-Ge-Te

56. Binaire Si-Te

fig 57 a . Maille de sous structure et de surstructure

fig 57 b . Position des atomes dans la maille de surstructure

fig 58. Binaire Au-Si

fig 59. Cliché métallographique de l'eutectique Au-Si

fig 60. Etude expérimentale du ternaire Au-Si-Te

fig 61. Coupes 1 à 13 dans le système or silicium tellure

fig 62 Cliché métallographique : demixtion dans le ternaire  
or - silicium - tellure

fig 63 Lignes de cristallisation dans le ternaire Au - Si - Te

## BIBLIOGRAPHIE

- 1) J. Rivet Thèse Doctorat d'état Ann chim t<sub>10</sub> 1965 p 243-270
- 2) M. Khanafer Thèse Paris 1974
- 3) Pelabon - CR 148, 1175, 1909
- 4) Pelabon - Ann. ch. Phys. 17,564, 1909
- 5) Pellini et Quercigh Acad Lincei, 19 (2). 445, 1910
- 6) M. Hansen et K. Anderko Constitution of Binary alloys, Mc Graw Hill, N Y, 1858 p 234
- 7) Tunnel et Ksanda - J Wash. Acad Sc 25, 32, 1935
- 8) M. Hansen et K. Anderko Consitution of Binary alloys. Mc Graw Hill, N Y. 1958 p 1110.
- 9) Abrikosov - Semi conducting II - VI, IV - V - VI Compounds, Plenum press, N Y, 1973 p 73.
- 10) R.P Brebrick et A. J Strauss - J Chem:phys. 40, 3230- 3241, 1964
- 11) R. Vogel, Z anorg Chem, 1905, 45,11
- 12) R.P Elliott, Constitution of Binary alloys, first supplément, Mc Graw Hill, N Y. 1965 p 98
- 13) M. Hansen et K. Anderko, Constitution of Binary alloys Mc Graw Hill, N Y. 1958 p 223
- 14) Y Fujiki, R Saganuma et T Yoshida J. phys Soc. Japan, 1958, 13. 969
- 15) R. Wang, B.C Giessen , Met trans, 1971,2,2195
- 16) J-P Bhattacharya, K.A Reynolds, J. Inst of Metals, 1971,99,350
- 17) O.J Kleppa, D.E Clifton, Acta crystallogr. 1951,4,740
- 18) J.J Broek, W Staats, Scripta Metallurgica, 1972,6,311.
- 19) R. Hultgren , R.L. Orr, P. D. Anderson, K.K Kelley Thermodynamic properties of Metals and alloys. J. Wiley, N Y, 1963
- 20) Wallbaum<sub>1</sub>, Z Met, 1943, 35, 218
- 21) M. Hansen et K. Anderko Constitution of Binary alloys, Mc Graw Hill, N Y. 1958 p 234
- 22) R.P Elliott Constitution of Binary alloys Mc Graw Hill N Y. 1<sup>st</sup> supp. 1962 p 103
- 23) M Hansen et K Anderko, Constitution of Binary alloys Mc Graw Hill, N Y. 1958 p 1208
- 24) E.A. Shunk, Constitution of Binary alloys, Mc Graw Hill, N Y 2<sup>nd</sup> supp, 1965 p 688
- 25) K Schubert, M Frike. Z Metallkd 44, 1953, 457-461
- 26) J.P. Mc Hugh and W. Tiller, Trans AIME. 218 1960, 187-188



- 27) R.F Brebrick. J. Chem. Phys. solide 27, 9, 1966, 1495
- 28) R.F Brebrick. J. Chem. Phys. 41, 1964, 1140-1146
- 29) S.G. Karbanov, V.P Zlomanov, A. V. Novoselova, Izv Akad. SSSR Neorg Mater. 5, 1969, 117
- 30) S.G. Karbanov, V.P Zlomanov, A. V. Noselova, Dokl. Akad. Nauk SSSR. 18 1968, 432
- 31) O; Gorochov, P Quenz Seminaires de la Chimie de l'état solide. Paris 1968. 69 Masson p 115. 124
- 32) M. Hansen et K. Anderko, Constitution of Binary alloys, Mc Graw Hill, N. Y. 1958 p 776
- 33) R:P Elliott. Constitution of Binary alloys 1<sup>st</sup> supp Mc Graw Hill, N Y. 1965 p 491
- 34) E.A Shunk, Constitution of Binary alloys 2<sup>nd</sup> supp. Mc Graw Hill, N Y. 1969 p 397
- 35) P. Quenez, P Khodadad, Bull. Soc. Chim Fr 1, 1969 p3
- 36) L.E Shelimova, N.K Abrikosov, V.V Zhadanova Russ J. Inorg chem 10, 1965, 650
- 37) T.B Joukova, A.I Zaslavsky. Kristallographia SSSR. 1967,12,1,37.
- 38) J.J Kessis Thèse A.O. 3995 CNRS Paris 1970
- 39) J.J Kessis C.R Acad. Sci Paris 270 Serie C 1970 pl, 120 et 263
- 40) J.J Kessis C.R Acad Sci Paris 270 Serie C 1970,120
- 41) J.N Bierly, L Muldower O Beckman Acta Metallurgica Vol.11, 1963 p 447-454
- 42) N.C Ricci the phase rule and heterogeneous equilibrium. Dover publication N Y. 1966 p 287
- 43) R. Schwartz, Z anorg chem 48, 1953- 219-223
- 44) R.I Jaffer, E. Smith B. W. Gouser Trans. Aime 161, 1945, 366-72
- 45) B. Predel, M Baukstahl, Z Metallkd 66. 1975. 33-38
- 46) E.A Owen, E.A.O Roberts, J Inst Mettals 71-1945 213-54
- 47) Carcaly these doctorat 3 cycle Paris 1974
- 48) O. Gorochov these doctorat d'état Paris. 1968
- 49) A.P Rollet, R Bouaziz l'analyse thermique T<sub>I</sub>-T<sub>II</sub> Gauthiers Villars Paris 1973
- 50) M. Hansen, K Anderko Constitution of Binary alloys Mc Graw Hill N Y. 1958 p 1209
- 51) L.G Bailey J phys chem solids 27, 1593, 1966
- 52) A. Weiss and A. Weiss Z anorg Allg chem 273, 124, 1953
- 53) K. Smirous, L Stourak J Bednar. Czech J phys 7, 120, 1957
- 54) Vennik et Callaerts C. R Acad Sc Paris t 260, 496.
- 55) J.W Rau, CR Kannewurf phys chem solids 27, 1097, 1966
- 56) R. Barrow Proc Phys Soc Lond 51 267, 1939
- 57) G. Exteen, J Orowart, Van der Anvera, Mathieu A. R Callaerts.

Phys chem 71, 4130, 1967

- 58) R.F Brebrick J. Chem Phys 49, 2584 1968
- 59) A.J.K. Hanevald W. Van der veer, F Jellinek Recl. Trav, chim Pays bas 87, 255, 1968
- 60) Kurt E. Petersen - Ulrich Birkholz David Adler Physical Revue B. Vol 8 N° 4 1453-1973
- 61) G. Bartsch, T Just Z Metallkd 63 360, 1972
- 62) A.P Lambros et N.N Economou Phys stat solid B 57, 793, 1973
- 63) J Bousquet, J Carré, P Claudy, P Provencal, J Thourey, J chim phys. 70, 11 et 12, 1579, 1973
- 64) J Bousquet, J Carré, P Provencal, J chim phys 71, 6, 854 1974
- 65) Taketoshi - Yoshikawa Hamano. N H K Gijutsu 24, 14, 172, 1974
- 66) C Di Capua Rend accad nazl. Lincei 29, 1920, 111-114
- 67) E G Heath J électron control 11 13. 1961
- 68) H S Chen, D Turnbull A pplied, phys. Letters 10,10,1967, 284-6
- 69) H S Chen D Tunubull J of applied phys 38,9,1967,3646-50
- 70) G..A Andersen, JL Bestel, AA Johnson. B Post Mater sci Eng 7,1971,83
- 71) D.L Stryris, MT Thomas Mater Sci Eng, 14,1974,295
- 72) R.P Anantatmula, AA Johnson, Mater Sci Eng 20,1975,97-98
- 73) B Predel. H Baukstahl. J Less Common Metal 1976- 45; 23-36