

ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE Se-Te-Sn

*M. Majid et B. Legendre**

Laboratoire de Chimie Physique Minérale et Bioinorganique, EA 401, Faculté de Pharmacie
5, rue J. B. Clément, 92296 Clamart-Malabry, France

(Reçu le 13 Novembre 1997)

Abstract

This work is a part of the systematic study of the ternary based chalcogenides systems. The aim is to determine the phase equilibrium, and to determine the limits of the phase area. This is done in view of perfecting knowledge of elaboration conditions for new materials and to study of their physical properties.

Few works have been devoted to the study of the ternary system Se-Te-Sn, only the cross section SnSe-SnTe has been studied [1] and [2].

The experimental study by DTA, DSC and X-ray diffraction on powder performed at room temperature, exhibits a miscibility gap in the liquid state which narrows as it goes through the Sn-Se binary system.

Three cross sections behave as 'quasi-binary' system and six ternary invariants have been exhibited: three ternary eutectics and three ternary quasi-peritectics.

Keywords: phase equilibria, selenium, Se-Sn-Te system, tellurium, tin

Introduction

Ce travail se situe dans le cadre de l'étude systématique des chalcogénures de métaux de post-transition. Les composés SnTe et SnSe présentent des propriétés physiques d'un intérêt certain pour l'industrie optoélectronique. Ces propriétés sont susceptibles d'être modifiées lorsque la composition de la solution solide (IV-VI) varie. C'est pour cette raison qu'une détermination précise des limites des solutions solide est nécessaire. En réalité, l'étude complète des équilibres du diagramme entre phases est incontournable.

Ces études sont réalisées à l'aide des méthodes classiques d'identification de phases (RX et métallographie) et de détermination des températures de réactions invariantes ainsi que des liquidus. Lorsque ces méthodes sont complétées par des mesures de grandeurs thermodynamiques il est possible d'optimiser le système

* Author to whom all correspondence should be addressed.

ternaire et d'en déduire les fonctions G (enthalpies libre) de chaque phase. Ces données peuvent alors être incluses dans une base de données thermodynamique.

Préparation et méthode d'étude

Nous avons utilisé, pour toutes les préparations, des éléments de très haute pureté:

| Elément | Fournisseur | Pureté |
|----------|-------------------|--------|
| Etain | Koch-Light | 6N |
| Sélénium | Aldrich Chem. Co. | 5N |
| Tellure | Fluka | 5N |

Ces éléments sont retraités au laboratoire afin d'éliminer toute trace d'impuretés, tels que les oxydes. Ceci est réalisé par filtration des éléments à l'état liquide sur laine de quartz sous atmosphère d'argon.

Les éléments sont pesés au dixième de milligramme près, puis introduits dans des tubes de silice de diamètre intérieur de 5 mm que l'on scelle sous vide (1 Pa).

La masse de chaque mélange est d'environ 300 mg. Les ampoules ainsi préparées sont chauffées verticalement dans un four à moufle régulé à $\pm 5^\circ\text{C}$, pouvant atteindre 1100°C . Dans le souci de soumettre les compositions situées dans un même domaine au même traitement thermique, les ampoules sont placées dans une brique réfractaire dans laquelle sont aménagées des cavités permettant de recevoir jusqu'à vingt ampoules de quartz. L'ensemble est ensuite introduit dans le four à moufle.

Les alliages sont maintenus pendant 24 h à 250°C , température à laquelle le sélénium et l'étain sont liquides.

Cette température est ensuite élevée progressivement jusqu'à 500°C , soit 50°C au-dessus de la température de fusion du tellure. Les échantillons sont maintenus pendant 24 h à cette température, puis une montée progressive, à raison de 100°C par jour, est effectuée jusqu'à 900°C , soit 25°C au-dessus de la température de fusion du composé SnSe. Après un maintien de deux heures à cette température, les échantillons subissent une descente lente jusqu'à la température de recuit (350°C) où ils sont maintenus pendant trois jours. Ce traitement varie quand il s'agit des échantillons de la zone du ternaire riche en sélénium, qui subissent le traitement suivant: les alliages après avoir été porté à 500°C sont chauffés progressivement jusqu'à 600°C puis refroidis très lentement jusqu'à 150°C , où ils sont maintenus pendant une semaine.

Après leur élaboration, les alliages sont directement étudiés par:

- analyse thermique différentielle,
- analyse calorimétrique différentielle,
- analyse radiocristallographique sur poudre.

Les systèmes binaires

Le système binaire Se-Te

Le diagramme d'équilibre entre phases du binaire sélénium-tellure a été étudié par Morgant *et al.* [3]. Il se caractérise par l'existence d'une solution solide totale et par l'existence d'une zone vitreuse étendue jusqu'à 40 at.% Te. Ce diagramme a été calculé et optimisé par Ghosh *et al.* [4]. Mais les résultats du calcul ne présentent pas un accord parfait avec les résultats expérimentaux. Une compilation a été récemment proposée par Ghosh [5]. Récemment Amzil *et al.* [6] ont proposé un modèle qui est en parfait accord avec les résultats de [3].

Nos résultats d'analyse thermique différentielle réalisée sur quatre échantillons dans toute l'étendue du diagramme de phases sont en bon accord avec ceux obtenus par Morgant *et al.* [3]. Nous avons donc adopté la représentation du diagramme d'équilibre entre phases proposé par cet auteur.

Le diagramme d'équilibre entre phases est représenté sur la figure 1.

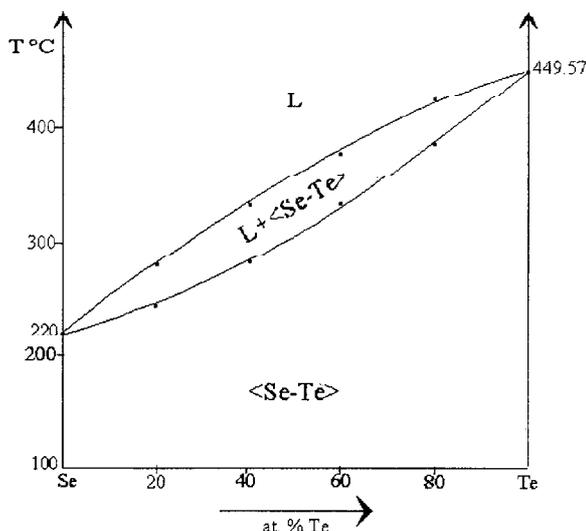


Fig. 1 Diagramme d'équilibre entre phases du système binaire Se-Te

Le système binaire Sn-Te

Ce binaire a été optimisé et calculé par Clavaguera *et al.* [7]. L'étude de dix alliages nous confirme ces résultats:

Le composé SnSe présente une fusion congruente à (804.2°C). Ce composé cristallise dans le système cubique (groupe d'espace Fm3m) de type NaCl ($a=6.313 \text{ \AA}$) (à 25°C) [Wyckoff] [8].

Ce binaire présente deux réactions eutectiques:

$e_8 (L \rightleftharpoons \langle \text{Sn} \rangle + \langle \text{SnTe} \rangle)$ à la température de 231.5°C

$e_6 (L \rightleftharpoons \langle \text{SnTe} \rangle + \langle \text{Te} \rangle)$ à la température de 401°C .

La composition de cet eutectique est (15 at.% en Sn, 85 at.% en Te).

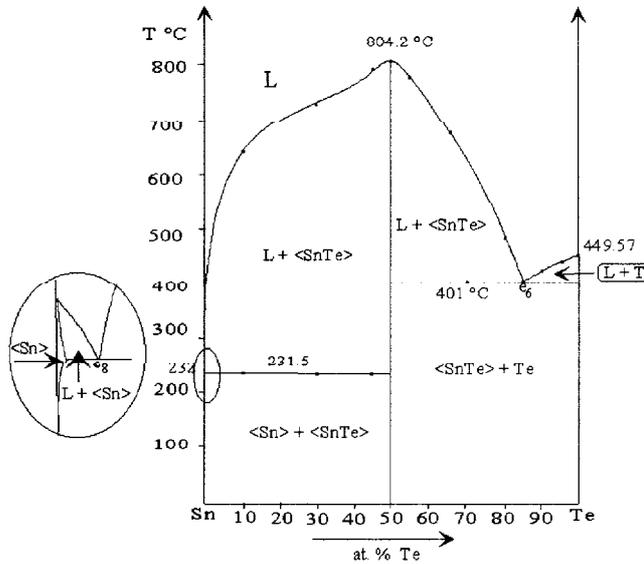


Fig. 2 Diagramme d'équilibre entre phases du système binaire Sn-Te

Le diagramme d'équilibre entre phases est représenté dans la figure 2.

Le système Sn-Se

Ce système a été optimisé et calculé [9]. Il présente deux composés définis à fusion congruente SnSe , $T_{\text{fus}}=872.5^\circ\text{C}$ et SnSe_2 , $T_{\text{fus}}=645.2^\circ\text{C}$ et une lacune de miscibilité dans la région riche en étain.

Le composé SnSe présente une transition de phase mettant en jeu deux réactions invariantes. Un agrandissement du mécanisme de transition est donné dans la figure 3a.

L'étude calorimétrique des invariants a conduit aux équilibres suivants:

| | | |
|--|---------------------------------|--|
| $e_7: L_1 \rightleftharpoons \text{Sn}_\beta + \text{SnSe}_\alpha$ | $T=231.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ | dégénéré |
| $p_1: \text{SnSe}_\alpha \rightleftharpoons L_1 + \text{SnSe}_\beta$ | $T=526.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ | $L_1: 25 \text{ at.}\% \text{ Se}$ |
| $M: L_2 \rightleftharpoons L_1 + \text{SnSe}_\beta$ | $T=832.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ | $L_1: 27 \text{ at.}\% \text{ Se}; L_2: 42 \text{ at.}\% \text{ Se}$ |
| $e_2: L_2 \rightleftharpoons \text{SnSe}_\beta + \text{SnSe}_2$ | $T=629.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ | $61.3 \text{ at.}\% \text{ en Se}$ |
| $e_3: \text{SnSe}_\beta \rightleftharpoons \text{SnSe}_\alpha + \text{SnSe}_2$ | $T=520.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ | |
| $e_9: L_2 \rightleftharpoons \text{SnSe}_2 + \text{Se}$ | $T=220.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ | dégénéré |

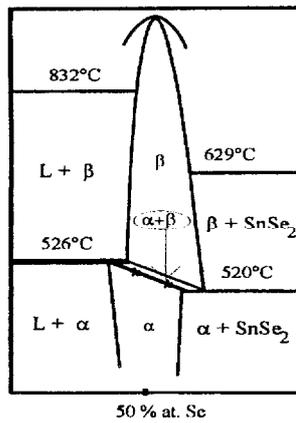


Fig. 3a Représentation du diagramme de phase aux alentours de la composition à 50 at.% Se
Réaction entre phases avec deux invariants:

péritectique: $L + \text{SnSe}_\beta \xrightleftharpoons{526^\circ\text{C}} \text{SnSe}_\alpha$; eutectoïde: $\text{SnSe}_\beta \xrightleftharpoons{520^\circ\text{C}} \text{SnSe}_\alpha + \text{SnSe}_2$

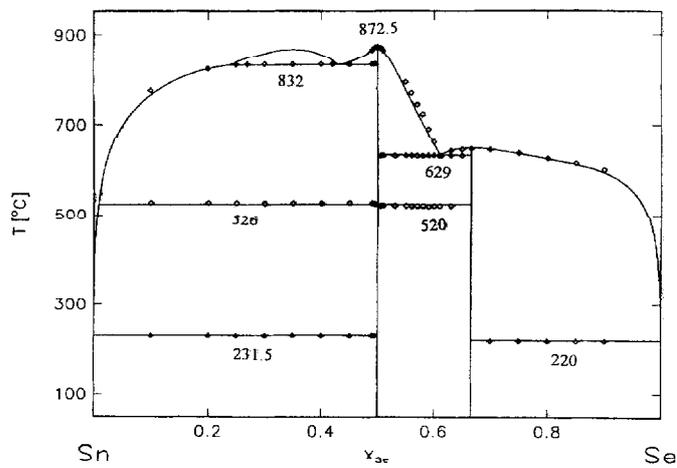


Fig. 3b Diagramme d'équilibre entre phases du système binaire Se-Sn calculé (trait continu) et expérimental (points)

Le diagramme de phase optimisé et calculé est représenté dans la figure 3b.

Etude du système ternaire Se-Te-Sn

Avant notre étude du système ternaire Se-Sn-Te, seule la section SnSe-SnTe avait été étudiée.

Totani [1] montre à l'aide de l'analyse thermique différentielle et de l'analyse radiocristallographique à différentes températures que cette section est quasi binaire, la composition de l'eutectique à la température de 755°C est $\text{Se}_{0.225}\text{Sn}_{0.500}\text{Te}_{0.275}$. A cette température il met en évidence deux solutions solides: une solution solide de Te dans SnSe et l'autre de Se dans SnTe.

Liu *et al.* [2] reprennent l'étude de la ligne SnSe-SnTe en utilisant la métallographie et l'analyse par microsonde électronique ainsi que l'analyse radiocristallographique en fonction de la température. Ils confirment les résultats obtenus par Totani *et al.* [1].

Triangulation

A l'aide de la méthode des Croix de Guertler avec identification des phases en équilibre à la température ambiante, nous avons pu mettre en évidence trois lignes biphasées: SnSe-SnTe, SnSe-Te, SnSe₂-Te, l'étude complète a montré que ces lignes jouent un rôle quasibinaire (Fig. 4).

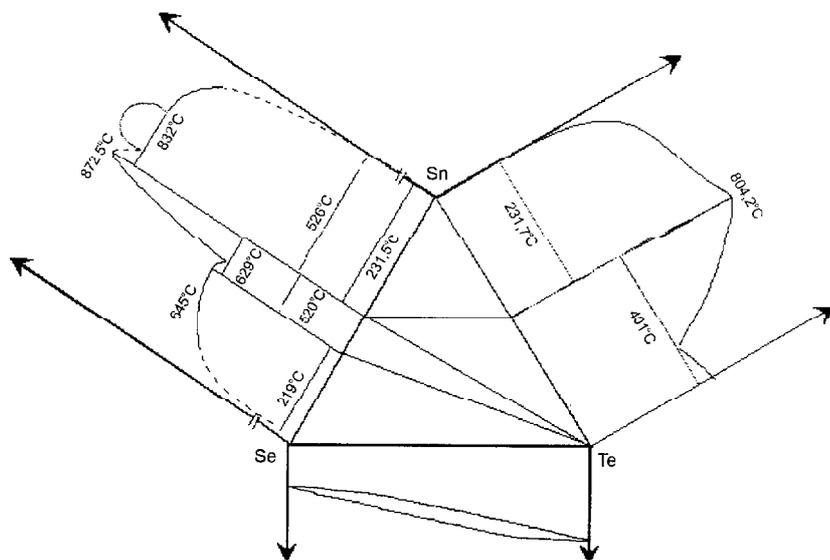


Fig. 4

L'exploration de ce système ternaire a nécessité l'élaboration de cent alliages répartis principalement sur sept coupes (Fig. 5):

- | | |
|------------------------------------|----------------------------------|
| 1 – coupe 70 at.% d'étain. | 5 – coupe SnSe-Te. |
| 2 – coupe SnSe-SnTe. | 6 – coupe SnSe ₂ -Te. |
| 3 – coupe 45 at.% d'étain. | 7 – coupe Se-SnTe. |
| 4 – coupe SnSe ₂ -SnTe. | |

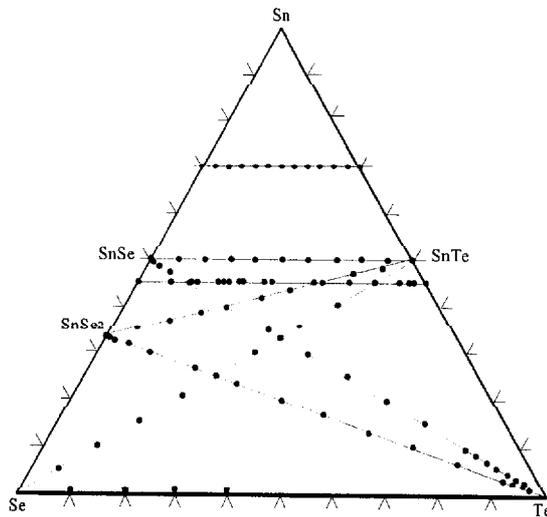
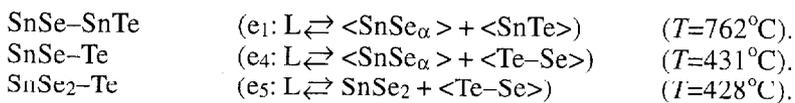


Fig. 5

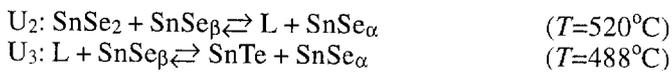
Les résultats de l'analyse thermique et l'identification des phases en équilibre par analyse radiocristallographique sur poudre à température ambiante nous conduisent aux conclusions générales suivantes:

- absence de composé défini ternaire dans le système Se-Sn-Te.
- Existence de trois lignes d'invariances:



Ces trois lignes d'invariances quasi-binaires nous permettent de décomposer le ternaire Sn-Se-Te en quatre sous ternaires.

- Existence de deux invariants ternaires mettant en jeux les réactions suivantes:



Ce type de réaction est peu fréquent, il est néanmoins signalé par A. Prince [10] qui le nomme 'quasi peritectic'.

Etude de la coupe isoplèthe SnSe-SnTe

Le diagramme de phase que nous avons obtenu est représenté dans la figure 6.

Il est assez comparable à celui décrit par Lui *et al.* [2], en ce qui concerne l'allure générale du liquidus et les domaines d'homogénéité des solutions solides

$\langle \text{SnSe} \rangle$ et $\langle \text{SnTe} \rangle$. La principale différence, par rapport aux diagrammes déjà décrits porte sur les températures de l'invariant et les températures de liquidus.

Étude expérimentale et résultats

En reprenant cette étude par analyse calorimétrique différentielle à l'aide de DSC multi H.T.C. (SETARAM) et analyse radiocristallographique, nous avons étudié une série de treize alliages qui a été préparée suivant le programme de chauffe décrit dans le chapitre précédent.

Les résultats de l'étude thermique (Tableau 1) font apparaître des différences notables par rapport aux résultats obtenus par Totani *et al.* [1] et Liu *et al.* [2] quant aux températures de fusion des composés SnSe et SnTe et aux températures de solidus et liquidus. Ces différences peuvent être dues, d'une part à la précision des appareils utilisés, et d'autre part aux valeurs des températures de liquidus qui ont été enregistrées pendant la phase de refroidissement (les conditions les plus proches de l'équilibre thermodynamique sont celles obtenus au cours de la montée en température). Le diagramme d'équilibre entre phases de cette coupe est représenté dans la figure 6.

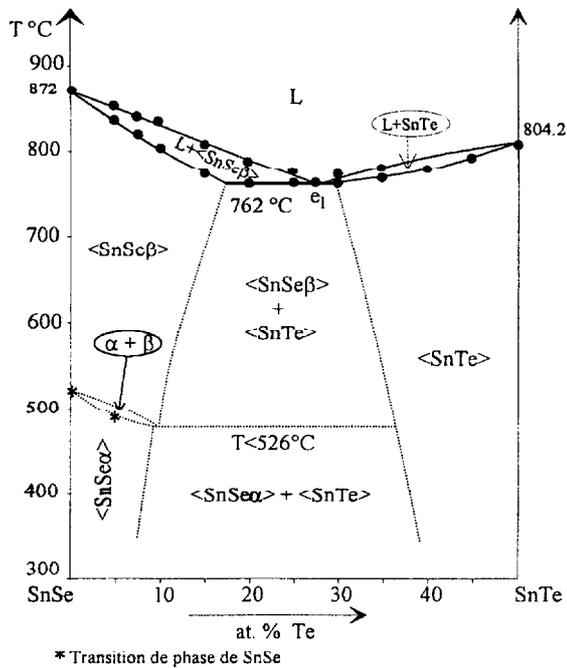
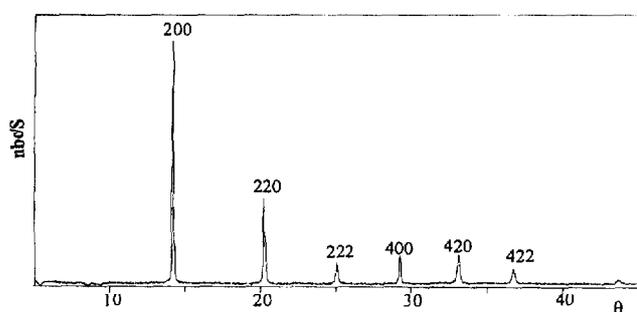


Fig. 6 Diagramme d'équilibre entre phases de la coupe SnSe-SnTe

Tableau 1 Résultats de l'analyse thermique de la coupe SnSe-SnTe

| Te/ at. % | $T^{\circ}\text{C}$ (solidus) DSC | $T^{\circ}\text{C}$ (invariant) | $T^{\circ}\text{C}$ (tr. α/β SnSe) | $T^{\circ}\text{C}$ (liquidus) DSC |
|--------------|--------------------------------------|---------------------------------|---|---------------------------------------|
| 0.0 | | | 521.1 | 872.5 |
| 5.0 | 836.9 | | 496.0 | 854 |
| 7.5 | 820.3 | | | 843 |
| 10.0 | 801.8 | | | 835 |
| 15.0 | 770.0 | | | 813 |
| 20.0 | | 762.3 | | 789 |
| 25.0 | | 762.1 | | 772 |
| 27.5 | | 761.7 | | |
| 30.0 | | 761.0 | | 770 |
| 35.0 | 768.8 | | | 780 |
| 40.0 | 778.4 | | | |
| 45.0 | 793.2 | | | |
| 50.0 | | | | 804.2 |

**Fig. 7** Diffractogramme de SnTe

Les résultats de l'analyse radiocristallographique sur poudre sont représentés dans les figures 7 à 10.

Le composé SnTe cristallise dans le système cubique (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) de type NaCl ($a=6.313 \text{ \AA}$) [Wyckoff] [8], son diffractogramme de poudre enregistré à la température ambiante est représenté dans la figure 7.

Le paramètre $a(\text{\AA})$ de la maille cubique de SnTe a été affiné par la méthode des moindres carrés. La variation du paramètre $a(\text{\AA})$ avec la composition est représenté dans la figure 8.

SnSe cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace $Pnma$) de type GeS ($a=11.496 \text{ \AA}$, $b=4.151 \text{ \AA}$, $c=4.443 \text{ \AA}$) [ASTM] [11]. Le diffracto-

gramme de poudre de SnSe enregistré à la température ambiante est présenté dans la figure 9.

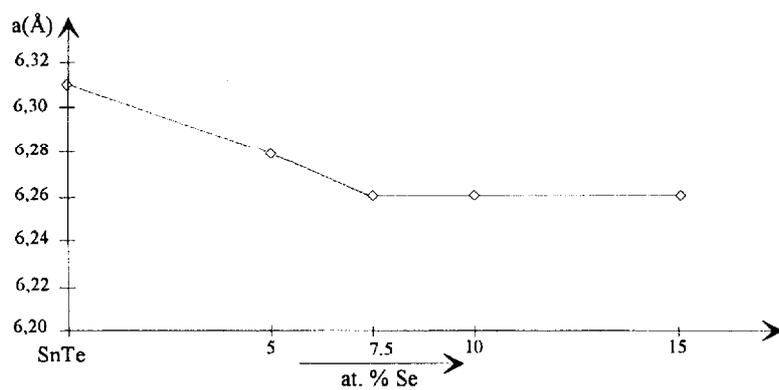


Fig. 8 Variation du paramètre $a(\text{Å})$ en fonction de la composition

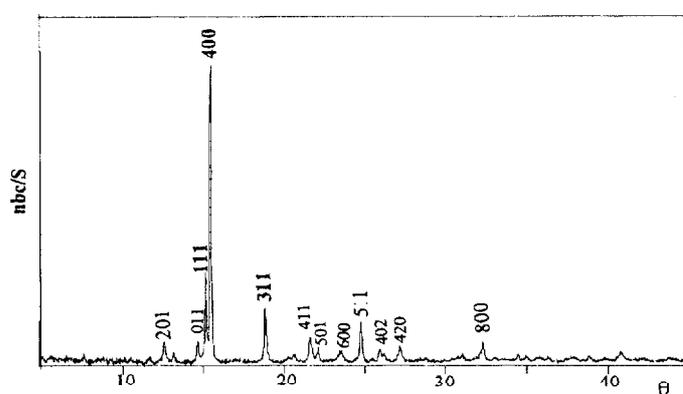


Fig. 9 Diffractogramme de SnSe

Tableau 2 Variation du paramètre $a(\text{Å})$ de SnTe en fonction de la composition

| at. % Se | $a(\text{Å})$ |
|----------|---------------|
| 0.0 | 6.31 |
| 5.0 | 6.28 |
| 7.5 | 6.26 |
| 10.0 | 6.26 |
| 15.0 | 6.26 |

Tableau 3 Variation de la position des raies 1 1 1, 4 0 0 et 3 1 1 en fonction de la composition

| at.% Te | d 1 1 1/Å | d 4 0 0/Å | d 3 1 1/Å |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| 0.0 | 2.934 | 2.875 | 2.378 |
| 5.0 | 2.962 | 2.935 | 2.391 |
| 7.5 | 2.985 | 2.970 | 2.396 |
| 10.0 | 2.987 | 2.973 | 2.397 |
| 15.0 | 2.986 | 2.971 | 2.396 |

Tableau 4 Les limites des deux solutions solides à température ambiante

| <SnSe> | <SnTe> |
|---|---|
| Se _{0.325} Te _{0.075} Sn _{0.500} | Se _{0.075} Te _{0.325} Sn _{0.500} |

Pour délimiter la solution solide de <SnSe>, nous avons représenté la variation, en fonction de la composition, des positions des raies suivantes: 1 1 1, 4 0 0 et 3 1 1, qui sont les raies les plus intenses.

Dans le Tableau 4 sont regroupés les résultats de l'analyse radiocristallographique à température ambiante. Les limites des deux solutions solides <SnSe> <SnTe> sont:

Cette coupe présente une réaction invariante de type eutectique. L'eutectique e₃ se situe à la composition Se_{0.275}Sn_{0.500}Te_{0.225}. Il fond à la température de 762°C au lieu de 755°C proposé par Totani *et al.* [1] et met en jeu la réaction:

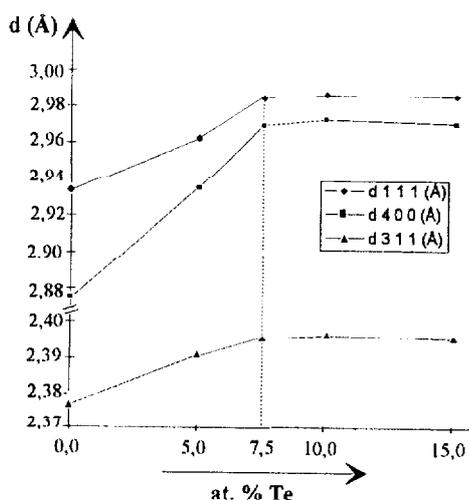


Fig. 10 Variation de la position des raies 1 1 1, 4 0 0 et 3 1 1 en fonction de la composition

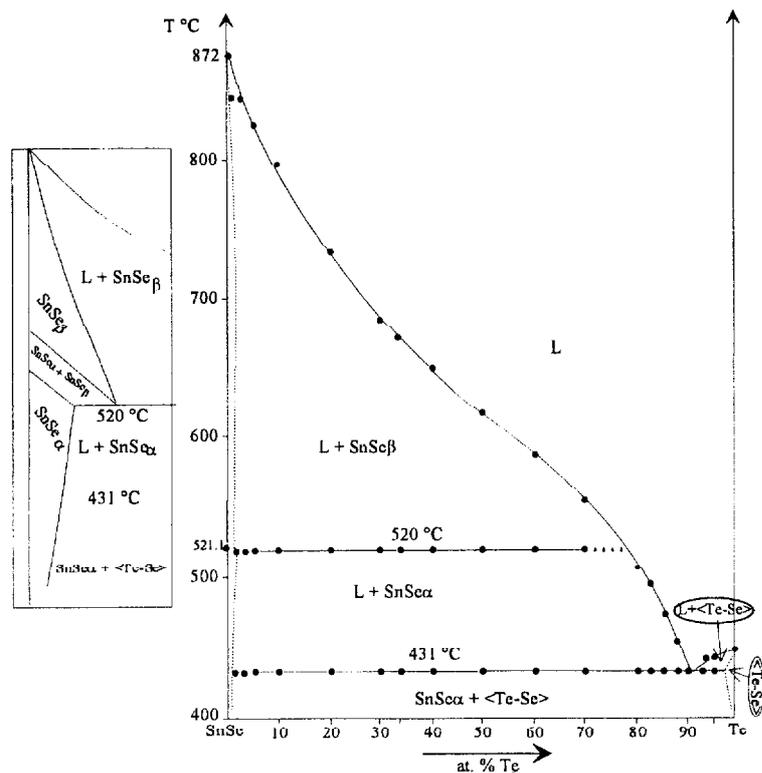


Fig. 11 Diagramme d'équilibre entre phases de la coupe SnSe-Te

La coupe SnSe-SnTe joue un rôle quasi-binaire séparant le système ternaire en deux parties, d'une part un sous ternaire Sn-SnSe-SnTe, et d'autre part un quadrilatère Se-SnSe-SnTe-Te.

Le sous ternaire Sn-SnSe-SnTe

Ce sous ternaire est caractérisé par l'existence d'une lacune de miscibilité s'appuyant sur la lacune de miscibilité du système binaire Se-Sn. Il comporte également un plan eutectique ternaire à la température de 231 °C, cet eutectique est dégénéré vers les eutectiques des systèmes binaires Sn-SnSe (231.5 °C) et Sn-SnTe (231.5 °C)



L'invariant quasi-péritectique que nous avons représenté dans la coupe à 70 at.% Sn (Fig. 13) est le résultat de l'interprétation théorique. Il se situe à une température inférieure à 526 °C et met en jeu la réaction:



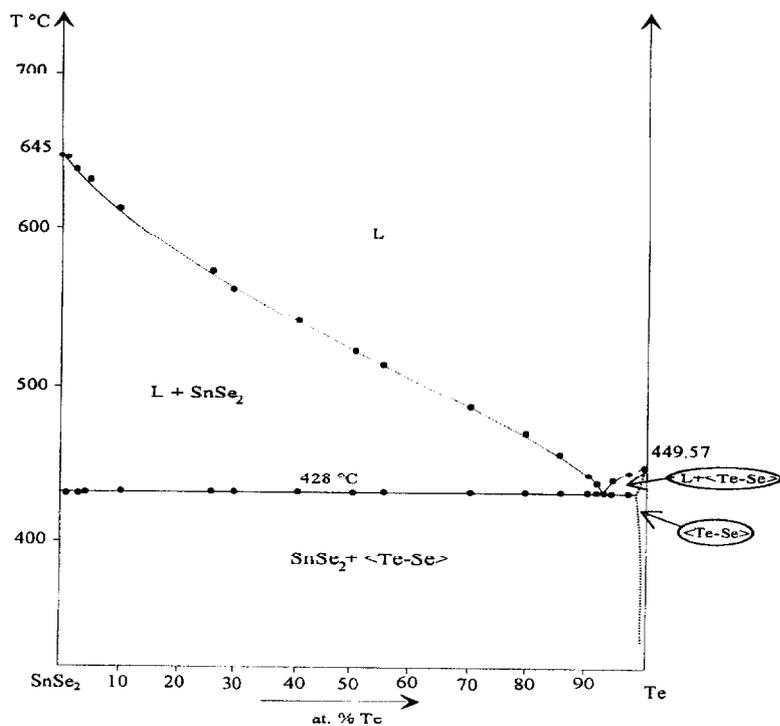


Fig. 12 Diagramme d'équilibre entre phases de la coupe $\text{SnSe}_2\text{-Te}$

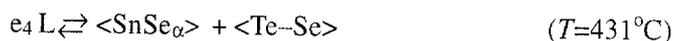
Le quadrilatère Se-SnSe-SnTe-Te

Ce système contient deux lignes d'invariance quasi-binaires la ligne SnSe-Te et la ligne $\text{SnSe}_2\text{-Te}$. Ces deux lignes quasi-binaires nous permettent de décomposer le quadrilatère en trois sous-ternaires $\text{Se-SnSe}_2\text{-Te}$, $\text{SnSe-SnSe}_2\text{-Te}$ et SnSe-SnTe-Te .

L'eutectique de la ligne $\text{SnSe}_2\text{-Te}$ met en jeu la réaction:



L'eutectique de la ligne SnSe-Te met en jeu la réaction:



La coupe isoplèthe SnSe-Te

L'exploitation des résultats de l'analyse thermique (DSC) et de l'analyse radiocristallographique sur poudre effectué sur dix-huit alliages montre que cette coupe est quasi-binaire, elle présente une réaction eutectique à 431°C pour la composition (90 at.% en Te, 5 at.% en Sn, 5 at.% en Se), et engendre la réaction suivante:



Nous avons pu mettre en évidence la composition de l'eutectique en traçant le diagramme de Tammann. Pour les compositions proches de l'eutectique, nous avons utilisé des vitesses de chauffe de $0.1^\circ\text{C min}^{-1}$ afin de séparer parfaitement les signaux relatifs aux liquidus et à l'invariant eutectique.

Tableau 5 Résultat de l'analyse thermique de la coupe SnSe-Te

| Te/ at. % | T(invariant)/ °C | $\Delta H(\text{invariant})$ / J mol ⁻¹ | T(tr. α/β SnSe)/ °C | T(liquidus)/ °C |
|--------------|---------------------|---|-----------------------------------|--------------------|
| 1.00 | 430.8 | 0 | 519.4 | 843 |
| 2.50 | 431.2 | 87 | 519.7 | 841 |
| 5.00 | 431.1 | 342 | 517.9 | 825 |
| 10.00 | 431.5 | 1217 | 520.9 | 799 |
| 20.00 | 431.6 | 1671 | 520.2 | 732 |
| 30.00 | 431.8 | 3135 | 517.8 | 683 |
| 33.33 | 431.5 | 4952 | 518.6 | 670 |
| 40.00 | 431.3 | 5862 | 519.6 | 649 |
| 50.00 | 431.8 | 7069 | 518.0 | 610 |
| 60.00 | 431.1 | 8735 | 520.1 | 578 |
| 70.00 | 431.2 | 9965 | | 526 |
| 80.00 | 431.4 | 11257 | | 581 |
| 82.50 | 430.9 | 12410 | | 473 |
| 85.00 | 430.7 | 13396 | | 461 |
| 87.50 | 430.6 | 13377 | | 448 |
| 90.00 | 430.8 | 13553 | | |
| 92.50 | 430.9 | 14418 | | 439 |
| 95.00 | 431.3 | 9582 | | 439 |
| | | 4035 | | |

Les résultats de l'analyse thermique sont regroupés dans le Tableau 5.

L'analyse des résultats de la diffraction des rayons X poudre des alliages riches en SnSe montre un faible déplacement des raies, ce qui nous a permis de supposer que cette solution solide est peu étendue. Les diffractogrammes des alliages riches en tellure présentent essentiellement les raies de tellure avec un très faible déplacement, ce qui nous laisse penser que la solution solide du côté riche en tellure est de faible étendue.

Le diagramme d'équilibre entre phases est représenté dans la figure 11.

La coupe isoplèthe SnSe₂-Te

Une série de quinze alliages a été préparé suivant le programme de chauffe décrit dans la première partie.

Les résultats d'analyse radiocristallographique et d'analyse thermique montrent que cette coupe est un quasi-binaire avec l'existence d'une réaction eutectique.



Nous avons mis en évidence la composition de l'eutectique en traçant le diagramme de Tammann: 94 at.% en Te, 2 at.% en Sn, 4 at.% en Se.

Le diagramme d'équilibre entre phases est représenté dans la figure 12.

Le sous ternaire Se-SnSe₂-Te

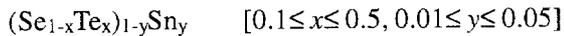
C'est un domaine biphasé où coexistent la phase SnSe₂ et la solution solide $\langle \text{Te-Se} \rangle$. Il y a seulement une ligne monovariante qui descend en température

Tableau 6 Résultat de l'analyse thermique de la coupe SnSe₂-Te

| Te/ at. % | T(invariant)/ °C | ΔH / J mol ⁻¹ | T(liquidus)/ °C |
|--------------|---------------------|-------------------------------------|--------------------|
| 0.0 | | 0 | 645.5 |
| 1.0 | 427.9 | 136 | 643 |
| 3.0 | 427.8 | 578 | 636 |
| 5.0 | 427.8 | 866 | 630 |
| 10.0 | 428.0 | 1754 | 612 |
| 25.0 | 427.8 | 4470 | 570 |
| 30.0 | 427.8 | 5394 | 560 |
| 40.0 | 428.1 | 7296 | 540 |
| 50.0 | 428.3 | 9230 | 518 |
| 55.0 | 427.9 | 10172 | 507 |
| 70.0 | 428.1 | 12608 | 486 |
| 80.0 | 428.3 | 14848 | 465 |
| 85.0 | 427.8 | 15103 | 455 |
| 90.0 | 428.4 | 15850 | 444 |
| 92.5 | 428.3 | 16500 | 437 |
| 94.0 | 428.6 | 16860 | |
| 95.0 | 427.9 | 5856 | 440 |
| 100.0 | | 0 | 449.57 |

départ de l'eutectique de la ligne SnSe₂-Te jusqu'à l'eutectique dégénéré entre SnSe₂ et Se.

Pour vérifier l'existence d'une éventuelle solution solide s'appuyant sur le binaire Se-Te, nous avons préparé les alliages ternaires de compositions:

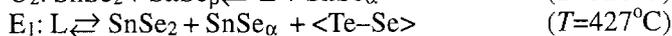


L'étude des diffractogrammes de ces alliages montre toujours deux phases: SnSe₂ et la solution solide <Te-Se>.

Nous n'avons pas pu mettre en évidence un domaine vitreux dans le ternaire, l'addition de l'étain favorise la formation de la phase SnSe₂.

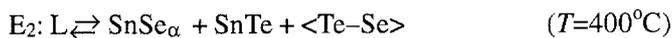
Le sous ternaire SnSe₂-Te-SnSe

Ce sous ternaire fait intervenir le triangle d'invariance SnSe₂-SnSe_α-<Te-Se> et le quadrilatère SnSe_β-SnSe₂-U₂-SnSe_α. Nous trouvons deux invariants: un quasi-péritectique ternaire U₂ et un eutectique ternaire E₁. Les réactions sont les suivantes:



Le sous ternaire SnSe-Te-SnTe

Ce sous ternaire se comporte comme le précédent: on rencontre un eutectique ternaire E₂ et un quasi-péritectique ternaire U₃, mettant en jeu les réactions suivantes:



Description des coupes 1, 3, 4, 7

Nous donnons dans la suite la description des coupes, représentées en fonction de la teneur en tellure. Les lignes figurant en pointille sur les diagrammes n'ont pas été observées expérimentalement mais elles résultent de l'interprétation théorique des diagrammes dans le respect de la règle des phases.

La coupe isoplèthe à 70 at.% en Sn

Une série de treize alliages a été préparée suivant le programme de chauffe décrit dans le paragraphe expérimental. La coupe a été établie en fonction de la teneur en tellure. Le diagramme d'équilibre entre phases de cette ligne est tracé dans la figure 13.

La coupe présente les points caractéristiques suivants:

a: la limite du domaine biphasé <SnSe_α

b: la ligne rencontre la conodale minimale issue de SnSe_α et se dirigeant vers l'eutectique E₃(231°C) du sous-ternaire SnSe-SnTe-Sn.

- c: limite du domaine diphasé $L + \text{SnSe}_\alpha$.
- d: la coupe rencontre la conodale minimale issue de SnSe_α et se dirigeant vers le quasi-péritectique ternaire U_1 ($<526^\circ\text{C}$).
- f: l'intersection de la coupe avec la limite du domaine de miscibilité ternaire.
- g: intersection de la coupe avec la vallée eutectique issue de e_1 et se dirigeant vers le quasi-péritectique ternaire U_1 ($<526^\circ\text{C}$).
- h: limite du quadrilatère d'invariance $\langle \text{SnSe}_\beta \rangle - \langle \text{SnTe} \rangle - U_1 - \langle \text{SnSe}_\alpha \rangle$
- i: la coupe rencontre la conodale minimale issue de $\langle \text{SnTe} \rangle$ et se dirigeant vers l'eutectique ternaire E_3 (231°C).
- j: la limite du domaine biphasé $\langle \text{SnTe} \rangle - \text{Sn}$.

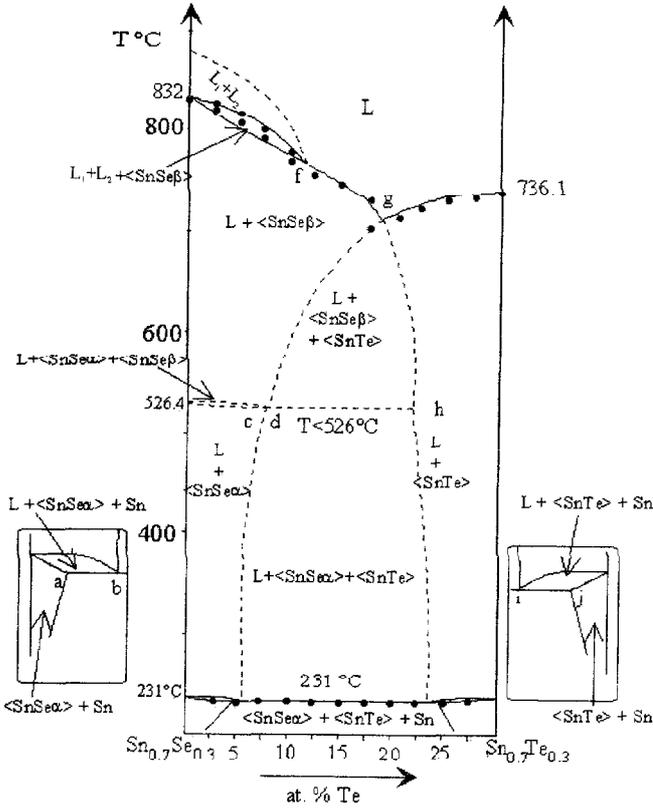


Fig. 13 Diagramme d'équilibre entre phases de la coupe isoplèthe à 70 at.% Sn

La coupe à 45 at.% en Sn

Le diagramme d'équilibre entre phases de cette ligne est tracé sur la figure 14. Numérotation des domaines de la ligne à 45 at.% de l'étain

- | | |
|---|---|
| 1 $\text{SnSe}_\alpha + \text{SnSe}_2$ | 11 $\text{L} + \text{SnSe}_\alpha + \text{SnSe}_2$ |
| 2 $\text{SnSe}_2 + \text{SnSe}_\alpha + \langle \text{Se-Te} \rangle$ | 12 $\text{SnSe}_\alpha + \text{SnSe}_\beta + \text{SnSe}_2$ |
| 3 $\text{SnSe}_\alpha + \langle \text{Se-Te} \rangle$ | 13 $\text{L} + \text{SnSe}_\beta + \text{SnSe}_\alpha$ |
| 4 $\text{SnSe}_\alpha + \text{SnTe} + \langle \text{Se-Te} \rangle$ | 14 $\text{SnSe}_2 + \text{SnSe}_\beta$ |
| 5 $\langle \text{Se-Te} \rangle + \text{SnTe}$ | 15 $\text{L} + \text{SnSe}_2 + \text{SnSe}_\beta$ |
| 6 $\text{L} + \langle \text{Se-Te} \rangle + \text{SnTe}$ | 16 $\text{L} + \text{SnSe}_\alpha + \text{SnSe}_\beta$ |
| 7 $\text{L} + \text{SnTe} + \text{SnSe}_\alpha$ | 17 $\text{L} + \text{SnSe}_\beta + \text{SnTe}$ |
| 8 $\text{L} + \text{SnSe}_\alpha$ | 18 $\text{L} + \text{SnTe}$ |
| 9 $\text{L} + \text{SnSe}_\alpha + \langle \text{Se-Te} \rangle$ | 19 L |
| 10 $\text{L} + \text{SnSe}_\alpha + \langle \text{Se-Te} \rangle$ | |

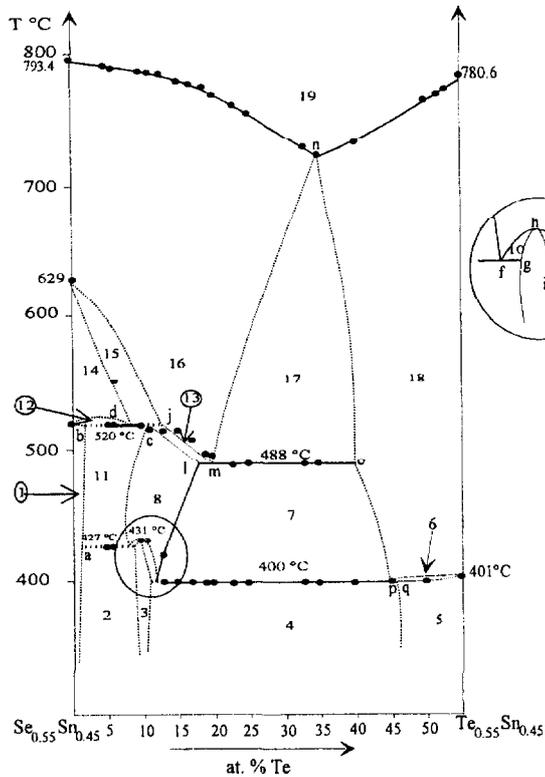


Fig. 14 Diagramme d'équilibre entre phases de la coupe isoplèthe à 45 at.% Sn

Les points caractéristiques sont les suivants:

- a et g sont les limites du triangle d'invariance $\text{SnSe}_2\text{-Te-SnSe}_\alpha$.
- b et j sont les limites du quadrilatère $\text{SnSe}_2\text{-SnSe}_\alpha\text{-SnSe}_\beta\text{-U}_2$.
- c se trouve sur la conodale minimale issue de SnSe et se dirigeant vers U_2 (520°C).

f appartient à la droite qui joint la conodale minimale issue de SnSe à l'eutectique ternaire E_1 (427°C).

h est l'intersection de la coupe avec la ligne quasi-binaire SnSe- $\langle\text{Se-Te}\rangle$.

i et **q** sont les limites du triangle d'invariance SnSe- $\langle\text{Se-Te}\rangle$ -SnTe.

k est la rencontre de la coupe avec la conodale minimale issue de SnSe et se dirigeant vers E_2 (400°C).

l et **o** sont les limites du quadrilatère SnSe $_{\alpha}$ -SnSe $_{\beta}$ -SnTe- U_3 .

m est l'intersection de la coupe avec la conodale minimale allant de SnSe et se dirigeant vers U_3 (488°C).

n est le point de rencontre de la coupe avec la vallée eutectique issue de e_1 (762°C) et se dirigeant vers le quasi-péritectique ternaire U_3 (488°C).

p est le point de rencontre de la coupe avec la conodale minimale issue de SnTe et allant vers E_2 (400°C).

q est la limite du domaine biphasé SnTe et $\langle\text{Te-Se}\rangle$.

La coupe isoplèthe: SnSe $_2$ -SnTe

Le diagramme d'équilibre entre phases de cette ligne est tracé sur la figure 15.

Numérotation des domaines de la ligne SnSe $_2$ -SnTe

| | |
|---|--|
| 1 $\langle\text{SnSe}_2\rangle$ | 11 L + SnSe $_{\alpha}$ + $\langle\text{Se-Te}\rangle$ |
| 2 SnSe $_2$ + SnSe $_{\alpha}$ | 12 L + SnSe $_{\alpha}$ |
| 2' SnSe $_2$ + SnSe $_{\alpha}$ + SnSe $_{\beta}$ | 13 L + SnSe $_{\alpha}$ + SnSe $_2$ |
| 3 SnSe $_2$ + SnSe $_{\alpha}$ + $\langle\text{Se-Te}\rangle$ | 14 L + SnTe |
| 4 SnSe $_{\alpha}$ + $\langle\text{Se-Te}\rangle$ | 15 L + SnSe $_{\alpha}$ + SnSe $_{\beta}$ + SnTe |
| 5 SnSe $_{\alpha}$ + $\langle\text{Se-Te}\rangle$ + SnTe | 16 L + SnSe $_{\beta}$ |
| 6 $\langle\text{Se-Te}\rangle$ + SnTe | 17 L + SnSe $_{\beta}$ + SnSe $_2$ |
| 7 $\langle\text{SnTe}\rangle$ | 18 L + SnSe $_{\beta}$ |
| 8 L + $\langle\text{Se-Te}\rangle$ + SnTe | 19 L + SnSe $_2$ |
| 9 L + SnSe $_{\alpha}$ + SnTe | 20 L |
| 10 L + SnSe $_{\alpha}$ + $\langle\text{Se-Te}\rangle$ | |

Les points caractéristiques rencontrés sont:

a: limite du domaine monophasé SnSe $_2$.

a': la coupe quitte le domaine monophasé SnSe $_2$ et aborde le domaine triphasé SnSe $_2$ -SnSe $_{\alpha}$ -SnSe $_{\beta}$.

b': la coupe rencontre la conodale minimale issue de SnSe $_2$ à U_2 (520°C).

b, **g** et **k** appartiennent au quadrilatère SnSe $_2$ -SnSe $_{\alpha}$ -SnSe $_{\beta}$ - U_2 .

b et **k**: limites du quadrilatère SnSe $_2$ -SnSe $_{\alpha}$ -SnSe $_{\beta}$ - U_2 .

c: limite du domaine biphasé SnSe $_2$ -SnSe $_{\alpha}$.

d: ce point se situe sur la vallée eutectique joignant l'eutectique binaire e_2 (629°C) au quasi-péritectique ternaire U_2 (520°C).

f: ce point appartient à la conodale minimale joignant SnSe à l'eutectique ternaire E_1 (427°C).

g: ce point est sur la droite qui joint la conodale minimale issue de SnSe à U_2 (520°C).

h: limite du domaine triphasé SnSe_2 -<Se-Te>- SnSe_α .

i: intersection de la coupe avec la ligne quasi-binaire SnSe-<Se-Te>.

j: limites du domaine triphasé SnSe_α -<Se-Te>-SnTe.

l: rencontre de la coupe avec la conodale minimale issue de SnSe et se dirigeant vers E_2 (400°C).

m et **p** sont les limites du quadrilatère SnTe-SnSe $_\alpha$ -SnSe $_\beta$ - U_2 .

n: intersection de la coupe avec la conodale minimale allant de SnSe et se dirigeant vers U_2 .

o: la coupe rencontre la vallée eutectique issue de e_1 (762°C) et se dirigeant vers le quasi-péritectique ternaire U_2 .

q: rencontre de la coupe avec la conodale minimale issue de SnTe et se dirigeant vers E_2 .

r: limite du domaine biphasé SnTe-<Te-Se>.

s: limite de la solution solide <SnTe>.

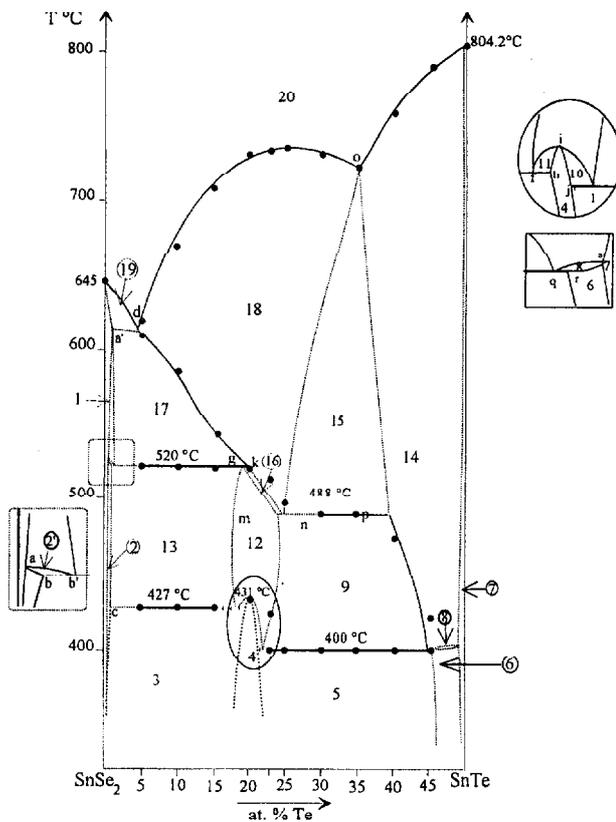


Fig. 15 Diagramme d'équilibre entre phases de la coupe isoplièthe SnSe_2 -SnTe

La coupe isoplèthe Se-SnTe

Le diagramme d'équilibre entre phases de cette ligne est tracé sur la figure 16.
Numérotation des domaines de la ligne (Se-SnTe)

- | | |
|---|--|
| 1 <Te-Se> | 13 L + SnSe _α + <Se-Te> |
| 2 L + <Te-Se> | 14 L + SnSe ₂ + <Te-Se> |
| 3 L + <Te-Se> + SnSe ₂ | 15 L + SnSe ₂ |
| 4 SnSe ₂ + <Te-Se> | 16 L + SnSe _α + SnSe ₂ |
| 5 SnSe ₂ + SnSe _α + <Te-Se> | 17 L + SnSe _α |
| 6 SnSe _α + <Te-Se> | 18 L + SnTe |
| 7 SnSe _α + SnTe + <Se-Te> | 19 L + SnSe _β + SnTe |
| 8 SnTe + <Te-Se> | 20 L + SnSe _β + SnSe _α |
| 9 <SnTe> | 21 L + SnSe ₂ + SnSe _β |
| 10 L + <Se-Te> + SnTe | 22 L + SnSe _β |
| 11 L + SnTe + SnSe _α | 23 L |
| 12 L + SnSe _α + <Se-Te> | |

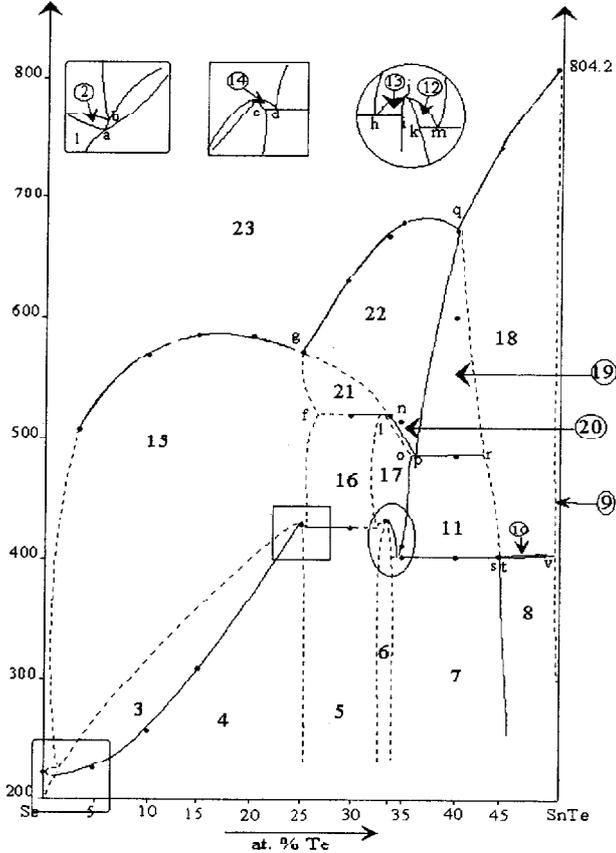


Fig. 16 Diagramme d'équilibre entre phases de la coupe isoplèthe Se-SnTe

Les points caractéristiques sont:

a: limite entre le domaine de la solution solide $\langle \text{Se-Te} \rangle$ et le domaine biphasé $\text{SnSe}_2 + \langle \text{Se-Te} \rangle$.

b: intersection de la coupe avec la vallée eutectique issue de l'eutectique e_5 (de la ligne quasi-binaire $\text{SnSe}_2\text{-Te}$) et se dirigeant vers l'eutectique dégénéré e_9 du binaire $\text{SnSe}_2\text{-Se}$.

c: limite du domaine biphasé $\text{SnSe}_2\text{-}\langle \text{Te-Se} \rangle$.

d: intersection de la ligne avec la conodale minimale issue de SnSe_2 et se dirigeant vers l'eutectique ternaire E_1 (427°C).

f: et **n:** représentent les limites du quadrilatère d'invariance $\text{SnSe}_2\text{-SnSe}_\alpha\text{-SnSe}_\beta\text{-U}_2$.

g: rencontre de la coupe avec la vallée eutectique issue de e_2 (629°C) et se dirigeant vers le point U_2 de la réaction quasi-péritectique ternaire.

h: intersection de la coupe avec la conodale minimale issue de SnSe et se dirigeant vers l'eutectique ternaire E_1 (427°C).

i: limite du domaine triphasé $\text{SnSe}_2\text{-SnSe}_\alpha\text{-}\langle \text{Te-Se} \rangle$.

j: intersection de la coupe avec la coupe quasi-binaire $\text{SnSe-}\langle \text{Se-Te} \rangle$.

k: limite du domaine triphasé $\text{SnSe}_\alpha\text{-}\langle \text{Se-Te} \rangle\text{-SnTe}$.

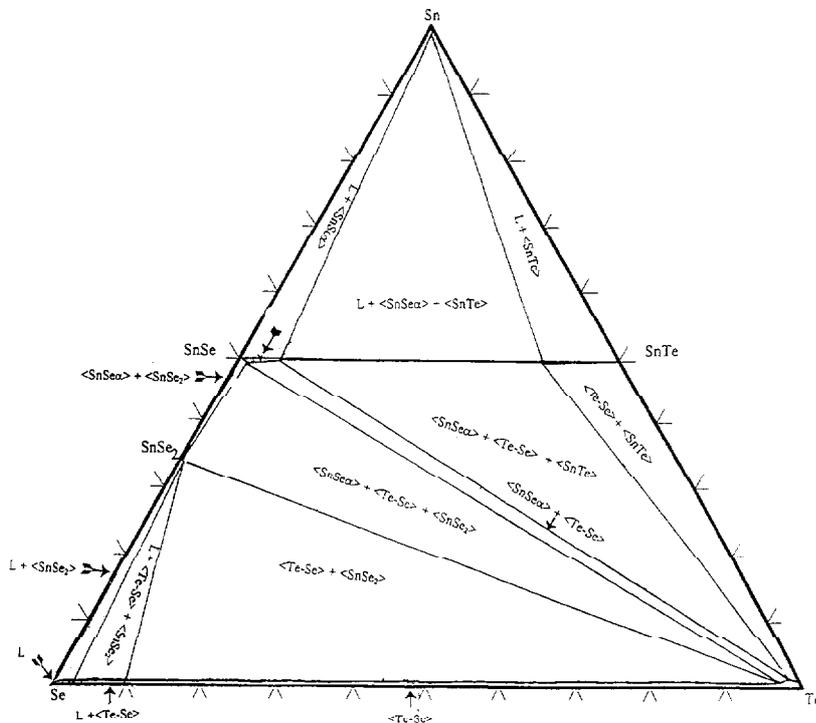


Fig. 17 Isotherme à 231°C

- l**: intersection de la coupe avec la conodale minimale issue de SnSe et se dirigeant vers U_2 .
- m**: intersection de la coupe avec la conodale minimale issue de SnSe et se dirigeant vers l'eutectique ternaire E_2 (400°C).
- o, r**: limites du quadrilatère d'invariance $\text{SnTe}-\text{SnSe}_\alpha-\text{SnSe}_\beta-U_3$.
- p**: intersection de la coupe avec la conodale minimale issue de SnSe et se dirigeant vers U_3 (488°C).
- q**: rencontre de la ligne avec la vallée eutectique issue de e_1 (762°C) et allant vers le quasi-péritectique ternaire U_3 (488°C).
- s**: intersection de la coupe avec la conodale minimale issue de SnTe et allant vers E_2 (400°C).
- t**: limite du domaine biphasé $\langle\text{SnTe}\rangle-\langle\text{Te-Se}\rangle$.
- v**: limite du domaine de la solution solide $\langle\text{SnTe}\rangle$

Les sections isothermes

Cinq sections isothermes (figures 17 à 21) sont présentées afin d'illustrer l'arrangement des phases et leurs étendues aux températures correspondant à des réactions invariants.

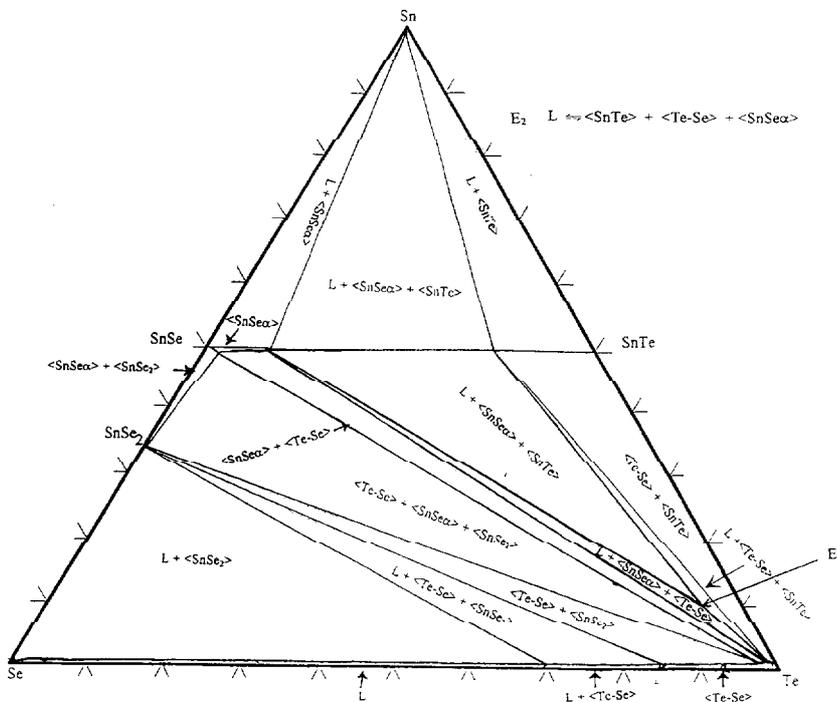


Fig. 18 Isotherme à 400°C

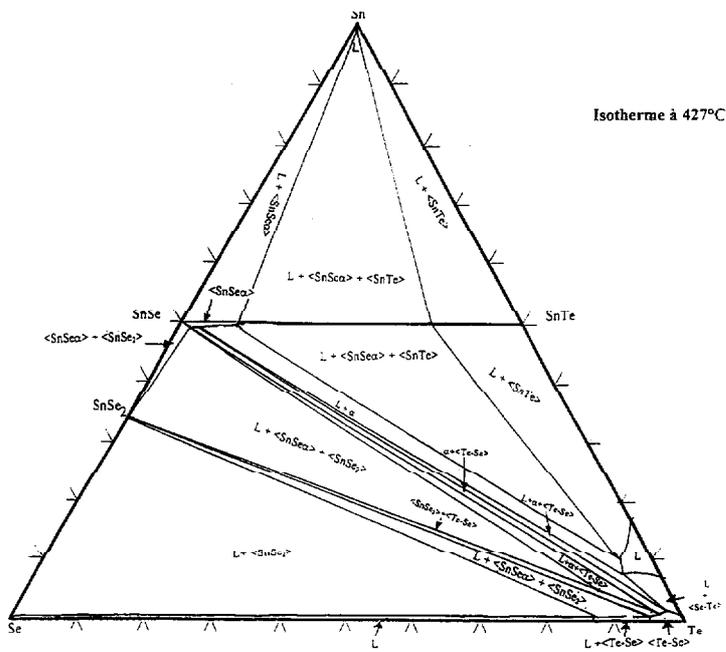


Fig. 19 Isotherme à 427°C

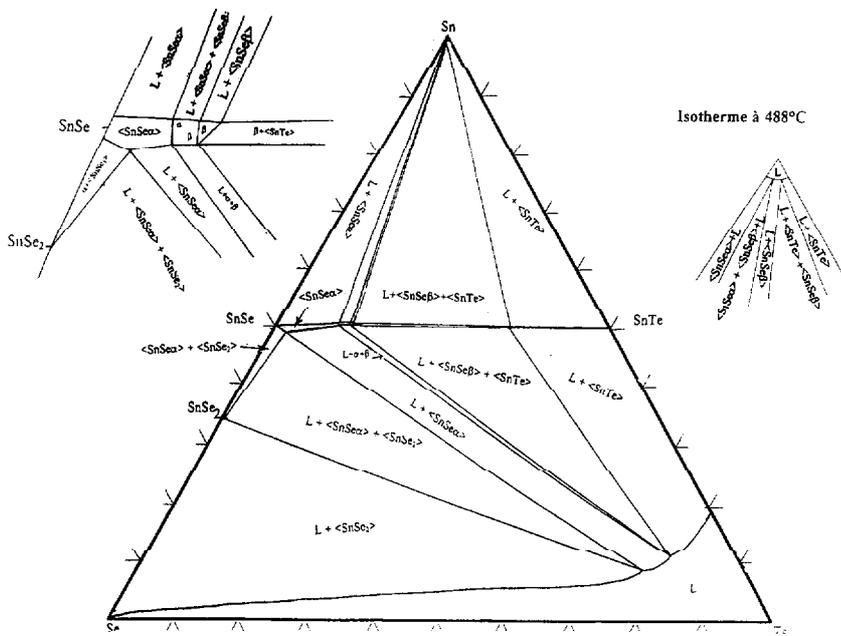


Fig. 20 Isotherme à 488°C

tiques binaires e_7 (231.5°C) et e_8 (231.5°C), l'eutectique E_1 (427°C) est dégénéré vers l'eutectique e_5 (428°C) de la coupe quasi-binaire SnSe₂-Te, les deux invariants quasi-péritectiques U_2 et U_3 sont presque confondus avec les limites du domaine biphasé SnSe_α + <Te-Se>.

La composition du quasi-péritectique U_1 n'a pas pu être déterminée expérimentalement.

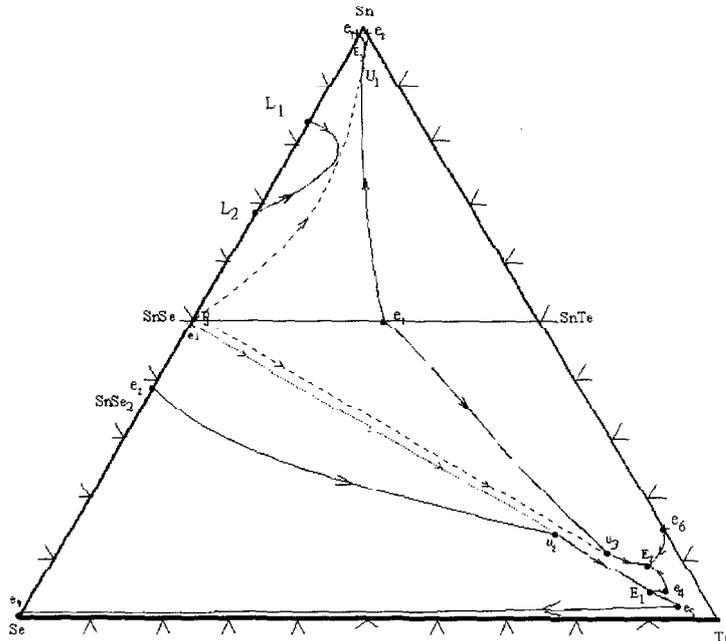
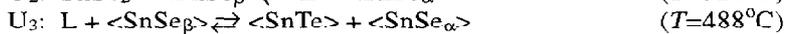
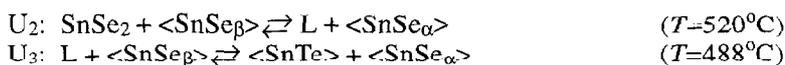


Fig. 22 Projection polythermique du système ternaire Se-Sn-Te

Nous avons donné une interprétation complète du système ternaire Se-Sn-Te (Fig. 22) à l'aide des méthodes suivantes: l'ATD, DSC et l'analyse radiocristallographique sur poudre.

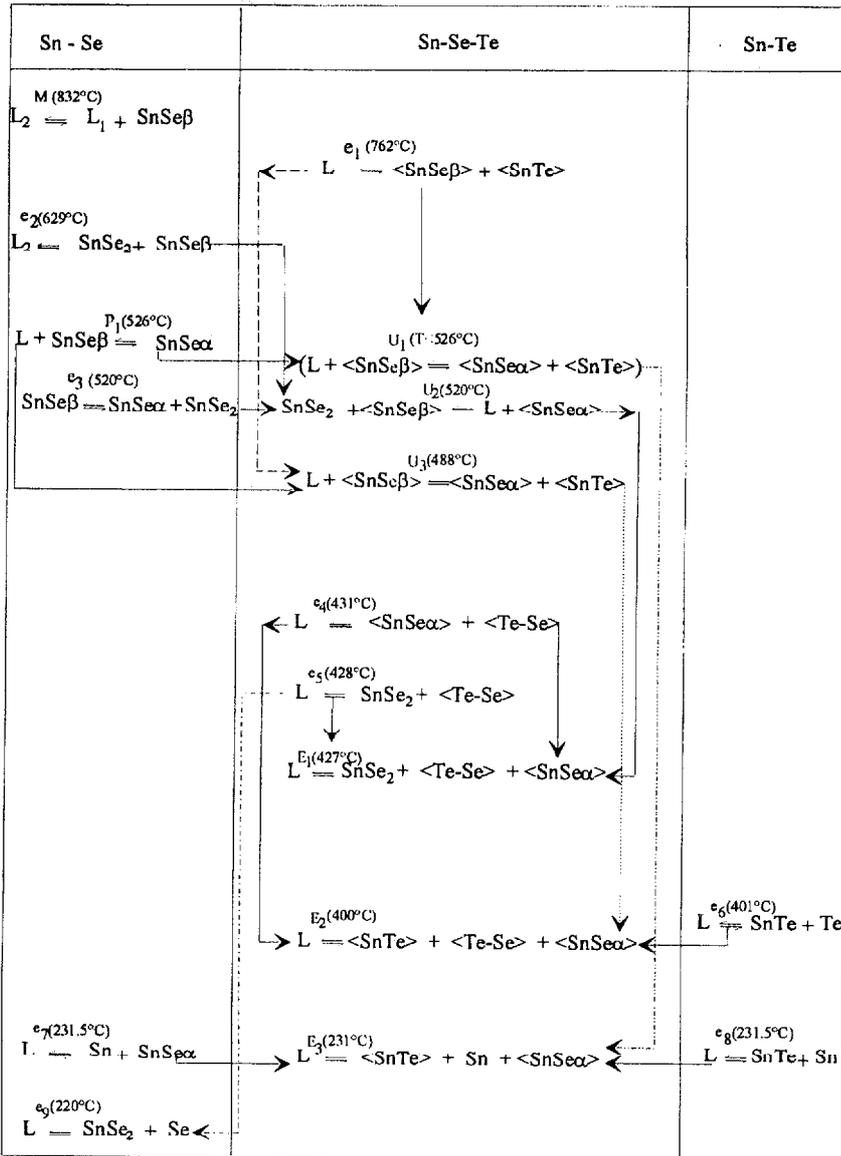
Les coupes isoplèthes étudiées permettent de mettre en évidence les réactions invariantes ternaires qui sont présentes dans le Tableau 8. En effet nous avons rencontré dans ce système, outre les eutectiques ternaires E_1 , E_2 et E_3 , deux quasi-péritectiques:



Les coupes $\langle \text{SnSe}_\alpha \rangle$ - $\langle \text{SnTe} \rangle$, $\langle \text{SnSe}_\alpha \rangle$ - $\langle \text{Te-Se} \rangle$ et SnSe₂- $\langle \text{Te-Se} \rangle$ jouent un rôle quasi-binaire séparant le ternaire Se-Sn-Te en quatre sous ternaires:

Sn-SnSe-SnTe, SnSe-SnTe-Te, SnSe-SnSe₂-Te et Se-SnSe₂-Te.

Tableau 8



La coupe isoplèthe à 70 atomes % de tellure met en évidence une lacune de miscibilité à l'état liquide qui part du binaire Se-Sn et se referme sur elle-même. Cette zone de miscibilité occupe une petite partie du sous ternaire Sn-SnSe-SnTe.

Enfin nous pouvons noter qu'aucun composé ternaire n'apparaît dans ce système, mais qu'il existe deux solutions solides, une de sélénium dans SnTe, et l'autre de tellure dans SnSe, relativement importantes.

Références

- 1 A. Totani, H. Okazaki et S. Nokajima, *Trans. Metal. Soc. Aime*, 709 (1968) 242.
- 2 Huifang Liu et Luke L. Y. Chang, *J. Alloys Comp.*, 185 (1992) 183.
- 3 G. Morgant et B. Legendre, *J. Thermal Anal.*, 31 (1986) 377.
- 4 G. Ghosh, H. Lukas et L. Delaey, *Calphad*, 12 (1988) 295.
- 5 G. Ghosh, R. C. Sharma, D. T. Li et Y. A. Chang, *J. Phase Equilibria*, 15 (1994) 213.
- 6 A. Amzil, M. Gilbert, C. Bichara et J.-C. Mathieu, *J. Phys.: Condens. Matter*, 8 (1996) 5281.
- 7 M. T. Clavaguerra-Mora et C. Comas, *Calphad* 18 (1994) 141.
- 8 R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd ed., Vol 1, p. 90, Interscience Pub., New York 1963.
- 9 Y. Feutelais, M. Majid et B. Legendre, *J. Phase Equilibria*, 15 (1996) 40.
- 10 A. Prince [ALLOY PHASE EQUILIBRIA], edited by A. Prince (Elsevier Publishing Company) (1966).
- 11 ASTM X-ray card 14-159.