

# "MISE EN EVIDENCE D'UNE PHASE HAUTE TEMPERATURE DANS LE SYSTEME AgTlTe-HgTe PAR DIFFRACTION DES RAYONS X EN CHAMBRE DE GUINIER"<sup>a</sup>

BERNARD GARDES<sup>a</sup>

## RESUME

*La technique de diffraction des rayons X en chambre de Guinier est utilisée pour mettre en évidence une phase haute température dans le système AgTlTe-HgTe. Les compositions étudiées correspondent à 35, 50, 55, 60 et 75 mole % en HgTe. Les diffractogrammes de chaque essai sont présentés et interprétés.*

**MOTS-CLÉS:** *Système AgTlTe-HgTe; Phase haute température.*

## RESUMO

*A técnica de difração dos Raios X em câmara de Guinier é utilizada para estudar uma fase alta temperatura no sistema AgTlTe-HgTe. As composições estudadas correspondem a 35, 50, 55, 60 e 75 mol % em HgTe. Os difratogramas de cada amostra são apresentados e interpretados.*

**PALAVRAS-CHAVE:** *Sistema AgTlTe-HgTe; Fase alta temperatura.*

## 1 – INTRODUCTION

Le composé AgTlTe a fait l'objet de nombreux travaux ces dernières années<sup>1,2,3</sup>. C'est un semiconducteur de type p présentant un pouvoir thermoélectrique élevé<sup>4</sup>. Des expériences de dopage, utilisant notamment le mercure, ont été réalisées afin de le transformer en un matériau de type n.

Dans ce contexte, l'étude de la coupe AgTlTe-HgTe a été faite<sup>5</sup> de manière à approfondir la connaissance des équilibres de phase et, de ce fait, mieux évaluer les effets structuraux d'un dopage par le mercure. Le système AgTlTe-HgTe est caractérisé par la présence d'une phase intermédiaire à 25 mole % en HgTe, de formule  $\text{Ag}_3\text{HgTl}_3\text{Te}_4$  (ou  $\text{Ag}_{0,27}\text{Hg}_{0,09}\text{Tl}_{0,27}\text{Te}_{0,36}$ ). Dans la région 26-94 mole %, les invariants à  $T = 597^\circ\text{K}$  et  $T = 722^\circ\text{K}$  impliquent en l'existence d'une phase haute température dans cette zone. au-dessous de  $T = 597^\circ\text{K}$  se situe un domaine diphasé formé à partir de  $\text{Ag}_3\text{HgTl}_3\text{Te}_4$  et HgTe.

La présente publication a pour but de décrire la méthodologie utilisée pour la mise en évidence de la phase haute température par la diffraction des rayons X en chambre de Guinier.

## 2 – METHODES EXPERIMENTALES

Les échantillons étudiés correspondent aux compositions 35, 50, 55, 60 et 75 mole % en HgTe. Ils ont été préparés par mélange stoechiométrique de AgTlTe et HgTe en tubes de quartz scellés sous un vide de  $10^{-4}$  Torr et traitement thermique comptant d'une chauffe à  $1000^\circ\text{K}$  pour fusion et homogénéisation et d'un recuit à  $T = 573^\circ\text{K}$ . AgTlTe et HgTe avaient eux-mêmes étaient préparés dans les mêmes conditions à partir des éléments Argent, Thallium, Tellure et Mercure (pureté 99,99%).

La chambre de Guinier utilisée est du type Enraf Nonius FR 553. Les échantillons ont subi des programmes de chauffe spécifiques allant de 7 à  $13^\circ\text{K}/\text{heure}$ . La température de départ a été de  $473^\circ\text{K}$ , les températures maximales de  $693^\circ\text{K}$  pour la composition à 35 mole % et de  $723^\circ\text{K}$  pour les compositions à 55,60 et 75 mole %. Dans le cas de la composition à 50 mole %, plusieurs essais ont été effectués avec des températures maximales de 603 et  $673^\circ\text{K}$ . La précision sur les mesures est de  $\pm 3^\circ\text{K}$ .

## 3 – RESULTATS ET DISCUSSIONS

La figure 1 montre l'évolution des diffractogrammes

a. Departamento de Química – CCE/Universidade Estadual de Londrina.

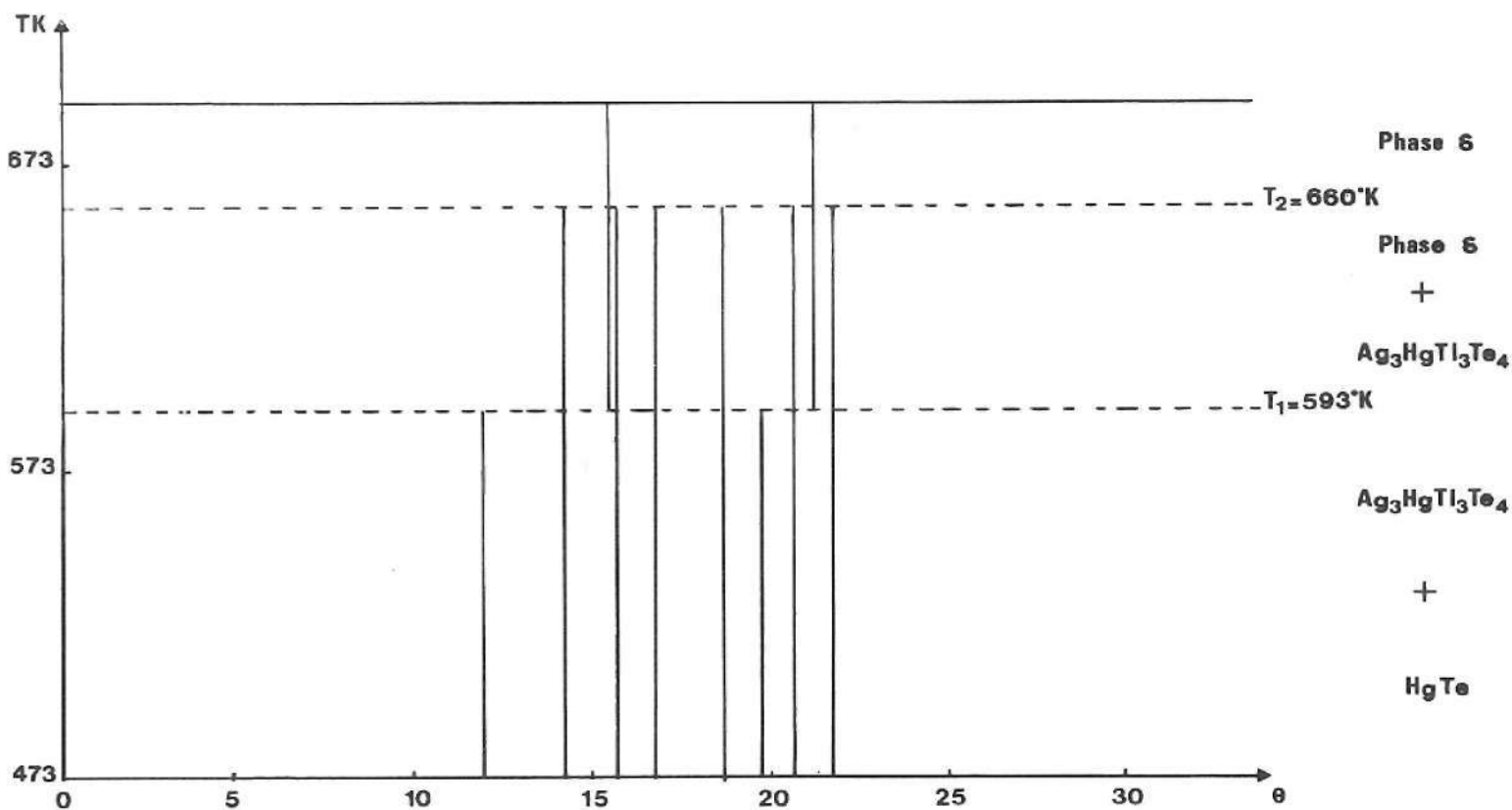
b. REMERCIEMENTS – Ce travail a été développé dans le laboratoire de Physicochimie des Matériaux de Monsieur le Professeur Maurin, USTL, Montpellier, France. Nous tenons à remercier Messieurs J.C. Tedenac, Professeur, et G. Brun, Directeur de recherche, pour l'aide reçue au cours de cette étude.

de rayons X des compositions correspondant à 35, 50, 55 et 60 mole % en HgTe. Le diffractogramme de la composition à 75 mole % est identique à celui de la figure 1d (60 mole %). Dans tous les cas, nous constatons au-dessous de  $T = 597^{\circ}\text{K}$ , la présence des raies de diffraction caractéristiques du domaine  $\text{Ag}_3\text{HgTl}_3\text{Te}_4 + \text{HgTe}$ .

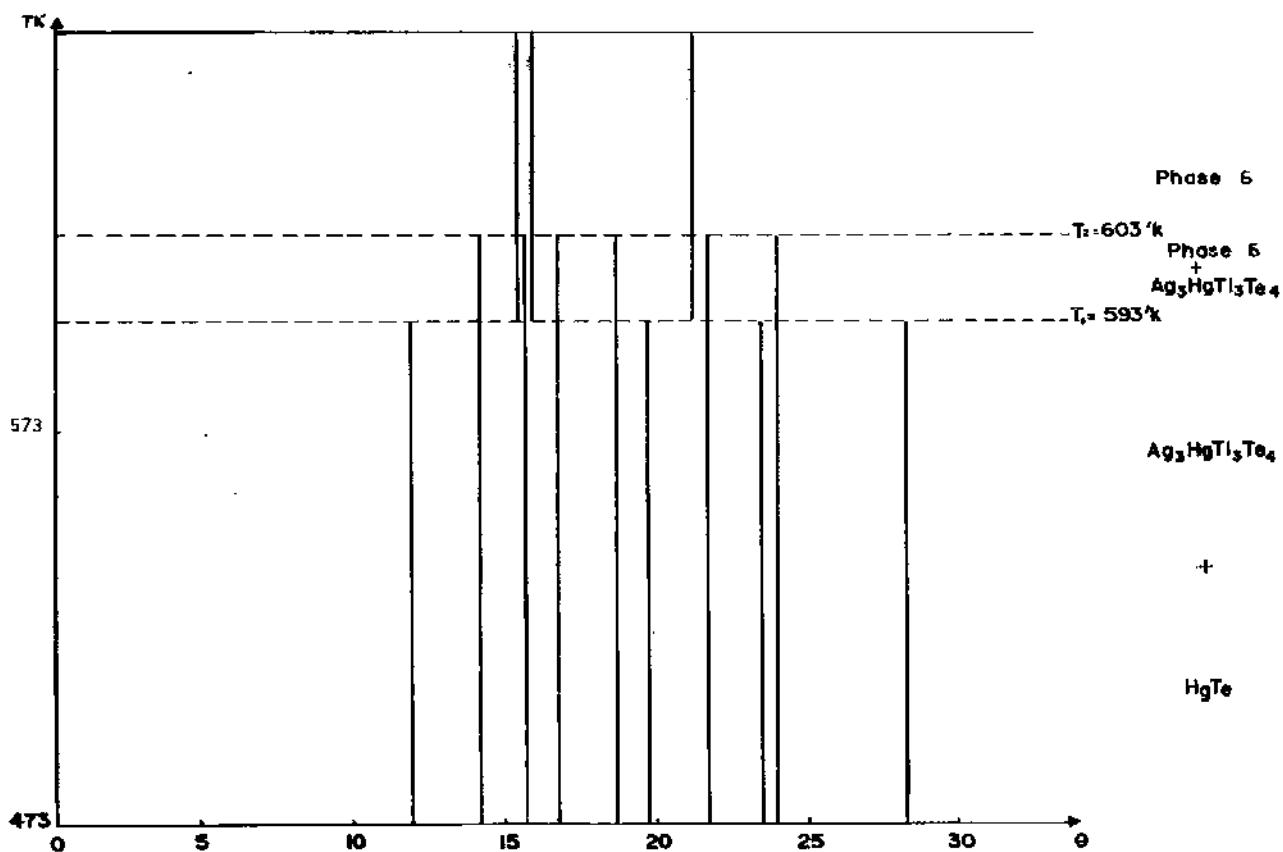
A partir de températures allant de  $T = 593^{\circ}\text{K}$  à  $T = 605^{\circ}\text{K}$  selon les essais, apparaît un ensemble original de raies de diffraction ( $\theta = 15,48; 15,90$  et  $21,32$ ), l'agencement initial observé à basse température étant partiellement détruit. Ces raies caractérisent la phase haute température  $\delta$  montrant qu'elle est formée à  $T = 597^{\circ}\text{K}$  par une réaction eutectoïde entre  $\text{AgTlTe}$  et  $\text{HgTe}$ . La composition chimique de cette réaction, fixée à 52 mole % en HgTe par le maximum du diagramme de Tamman de l'invariant correspondant<sup>5</sup>, a pu être confirmée par ces essais. En effet, nous constatons pour les compositions à 35 et 50 mole % (fig. 1a et 1b), la présence, aux températures supérieures à  $T = 597^{\circ}\text{K}$ , des raies de  $\text{Ag}_3\text{HgTl}_3\text{Te}_4$ , conjointement aux raies de la phase  $\delta$ , alors que pour les compositions à 55 et 60 mole % (fig. 1c et 1d), sont observées, aux mêmes températures, les raies de HgTe, celles de  $\text{Ag}_3\text{HgTl}_3\text{Te}_4$  ayant disparues.

Les températures de  $T = 660^{\circ}\text{K}$  et  $T = 603^{\circ}\text{K}$ , enregistrées sur les diffractogrammes à 35 et 50 moles % en HgTe (fig. 1a et 1b), correspondent à la transition d'un domaine diphasé ( $\text{Ag}_3\text{HgTl}_3\text{Te}_4 + \text{phase } \delta$ ) à un domaine monophasé (phase  $\delta$ ). De la même manière, pour la composition à 55 mole % (fig. 1c), la transition du domaine diphasé ( $\text{HgTe} + \text{phase } \delta$ ) au domaine monophasé (phase  $\delta$ ) se fait à  $T = 681^{\circ}\text{K}$ . A partir de ces données, les limites d'existence de la phase  $\delta$ , dans la coupe  $\text{AgTlTe-HgTe}$ , ont pu être partiellement déterminées. La figure 2 présente le diagramme d'équilibre du système  $\text{AgTlTe-HgTe}$ . Il est exprimé en fraction molaire de HgTe. La phase  $\delta$  correspond au domaine noté 10. Les températures de transition sont symbolisées par (o).

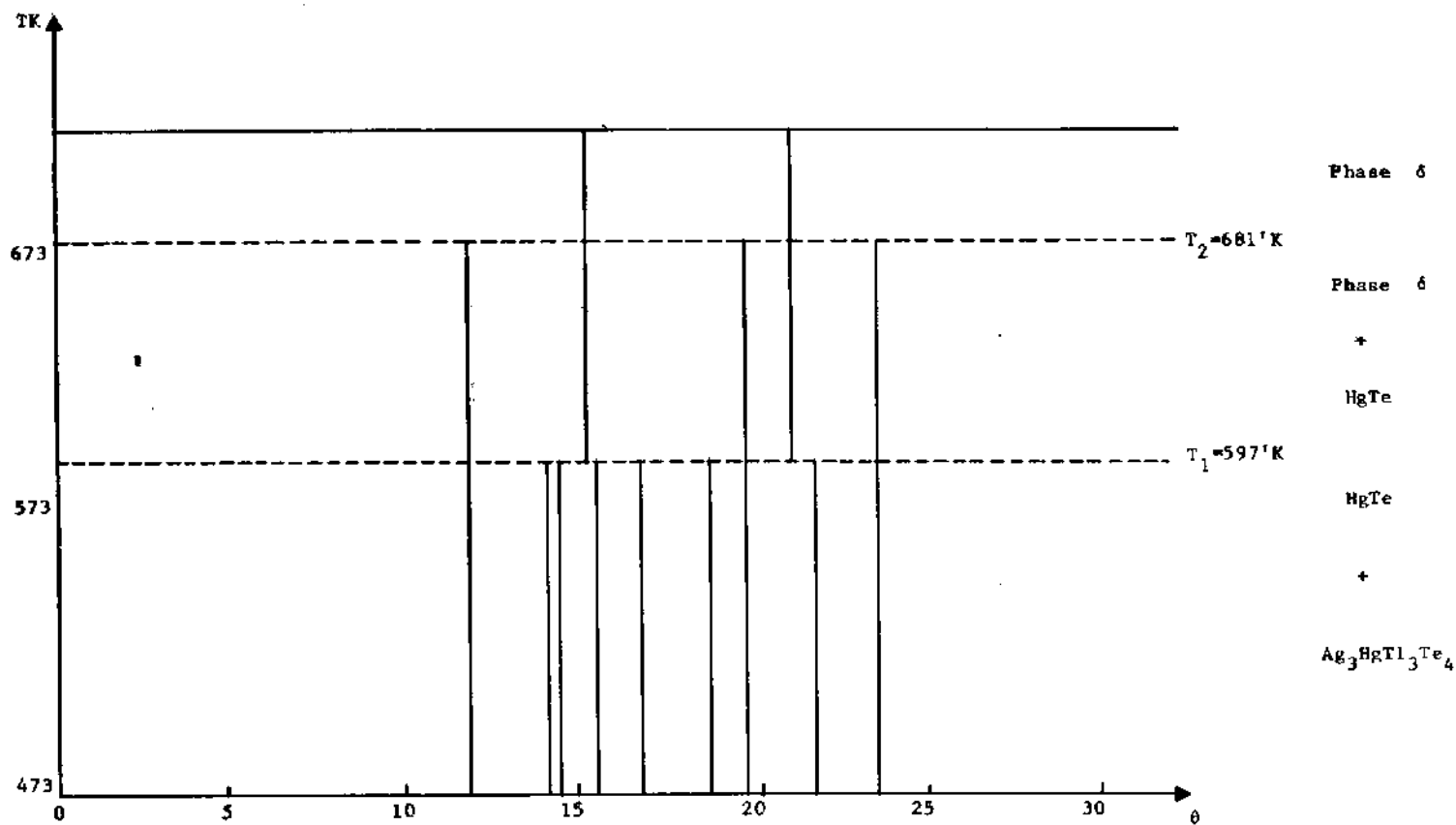
La phase  $\delta$  se décompose à  $T = 722^{\circ}\text{K}$  selon une réaction péritectique. L'analyse du diffractogramme de la figure 1 d démontre que, pour les compositions présentant une fraction molaire supérieure à 0,55 en HgTe, le domaine diphasé  $\text{HgTe} + \text{phase } \delta$  s'étend jusqu'à  $T = 722^{\circ}\text{K}$ . Ce résultat, en accord avec le diagramme de Tamman de l'invariant péritectique<sup>5</sup>, permet de situer la décomposition de la phase  $\delta$  aux environs de 60 mole % en HgTe.



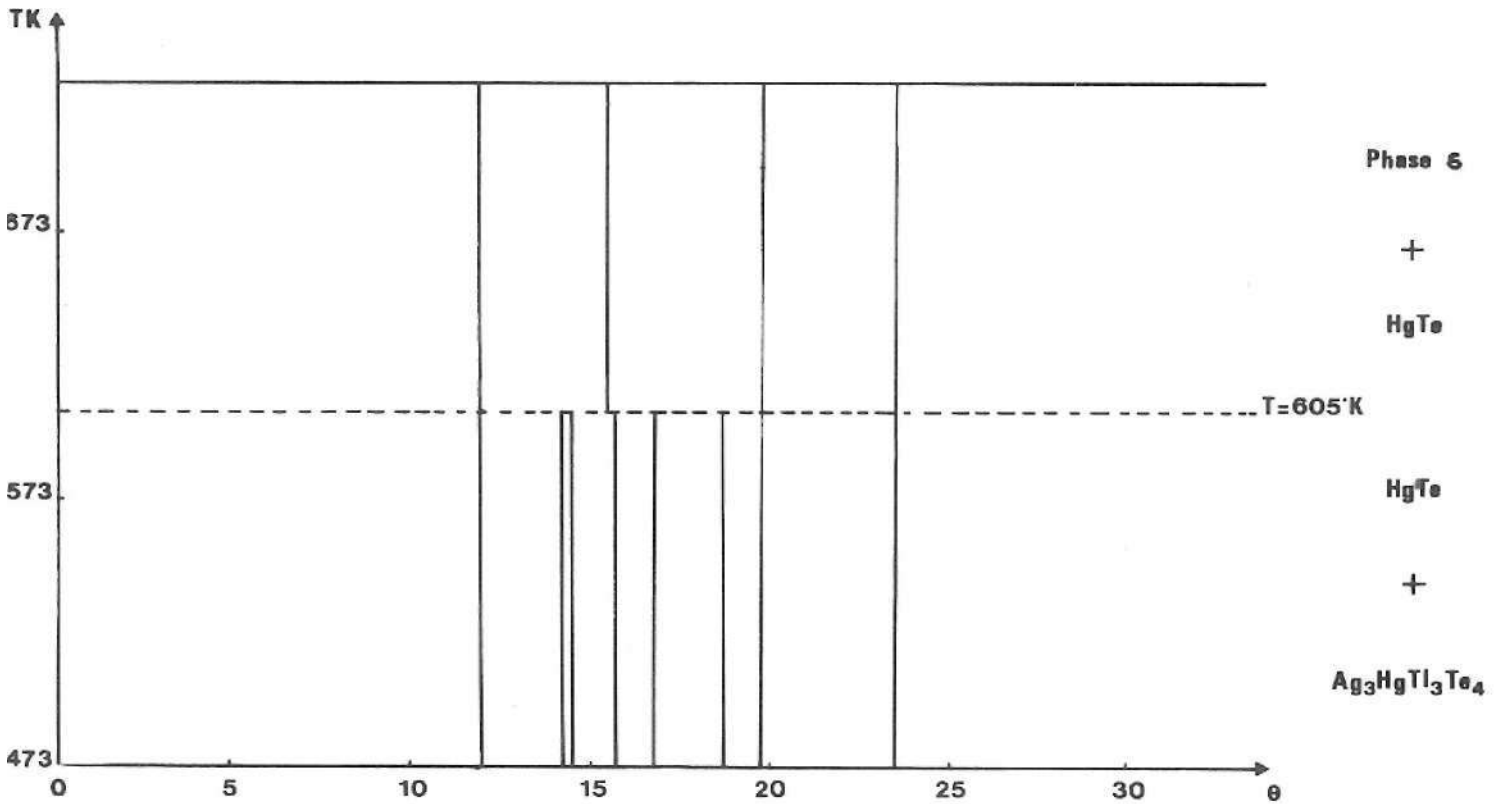
a — composition correspondant à 35 mole % en HgTe.



b — composition correspondant à 50 mole % en HgTe.



c — composition correspondant à 55 mole % en HgTe.



d — composition correspondant à 60 mole % en HgTe.

Figure 1 — Diffractogrammes de rayons X obtenus en chambre de Guinier

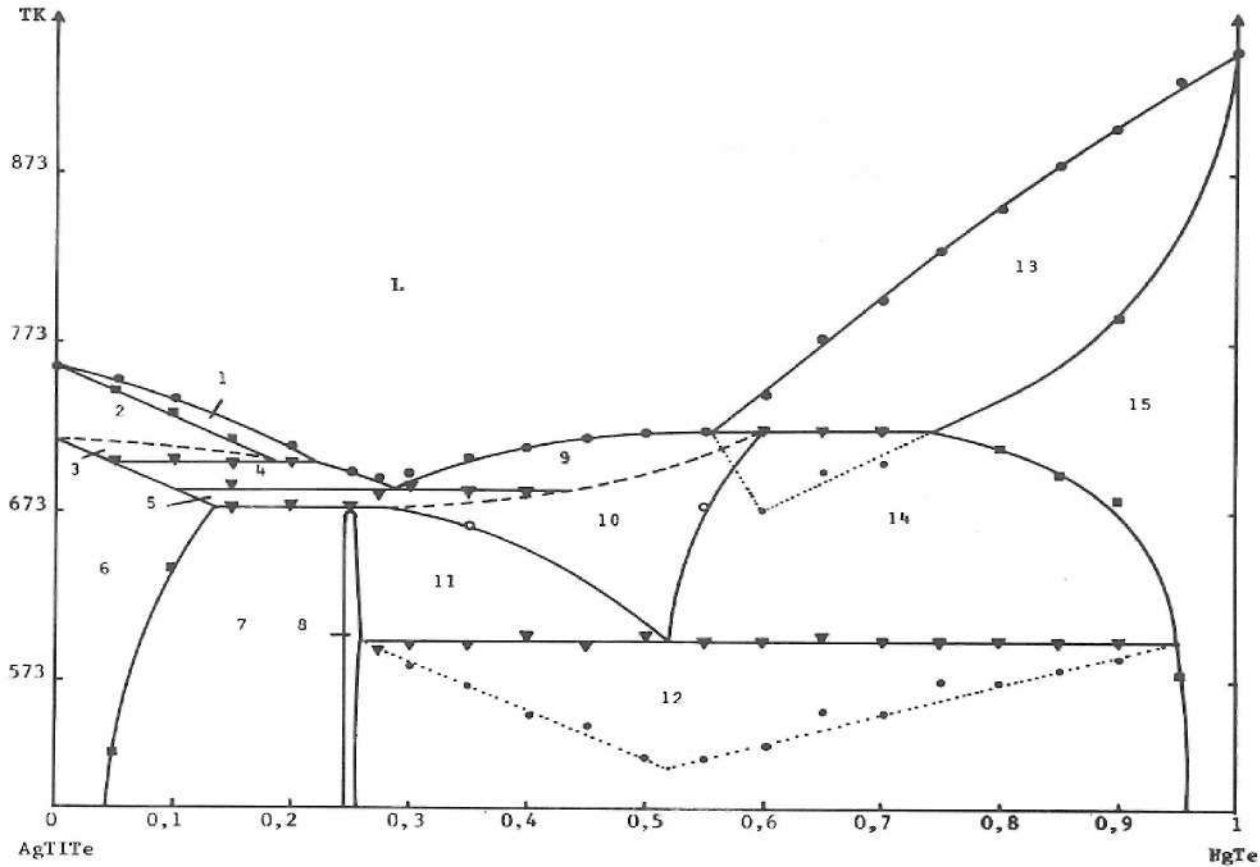


Figure 2 — Diagramme des équilibres du système AgTe-HgTe  
 1) a' + L; 2) a'; 3) a + a'; 4) a + L; 5) a + δ; 6) a; 7) a + γ; 8) γ;  
 9) δ + L; 10) δ; 11) γ + δ; 12) β + γ; 13) β + L; 14) β + δ; 15) β

avec: — a — solution solide terminale  $[(AgTe)_1]_{1-x} + (HgTe)_x$   
 $x_{max} = 0,13$  à  $T = 677^0k$

— a' — solution solide terminale  $[(AgTe)_{11}]_{1-x} + (HgTe)_x$   
 $x_{max} = 0,18$  à  $T = 702^0k$   
 — β — solution solide terminale  $(HgTe)_{1-x} + (AgTe)_x$   
 — γ — phase intermédiaire de formule  $Ag_3HgTe_4$   
 — δ — phase intermédiaire haute température

#### 4 – CONCLUSION

L'étude en chambre de Guinier a permis de mettre en évidence une phase haute température dans le système AgTlTe-HgTe. Celle-ci s'étend sur un large domaine de composition entre les températures limites de  $T = 597^{\circ}\text{K}$  et  $T = 722^{\circ}\text{K}$ .

Cette technique a été d'un apport fondamental pour la compréhension du système AgTlTe-HgTe, les techniques traditionnelles d'étude des diagrammes d'équilibre comme l'analyse thermique différentielle n'ayant pas permis d'interpréter la zone comprise entre 30 et 60 mole % en HgTe.

#### ABSTRACT

*X-ray diffraction analysis using the Guinier method was used for the study of an high temperature phase in the AgTlTe-HgTe system. The samples corresponding to 35, 50, 55, 60 and 75 mole % HgTe were studied. Diffraction patterns of each experiment are shown and interpreted.*

**KEY WORDS:** *AgTlTe-HgTe system; High temperature phase.*

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 – TEDENAC, J.C.; GARDES, B.; BRUN, G.; PHILIPPOT, E.; MAURIN, M. The crystal structure of AgTlTe phase (X = S, Se, Te). *J. Solid State Chem.* 33, 429 (1980).
- 2 – BRUN, G.; PRADEL, A.; TEDENAC, J.C. et MAURIN, M. Etude des phases semiconductrices de formule AgTl X (X = S, Se, Te). *Mat. Res. Bull.* 17, 533 (1982).
- 3 – TEDENAC, J.C.; BRUN, G.; PRADEL, A.; COQUILLAT, D.; PISTOULET, B. and MAURIN, M. 2nd Europ. Conf. Solid State Chemistry 1982, Veldhoven June 82, Vol. 3, Elsevier Publ. Co. 1983 (p. 361).
- 4 – PISTOULET, B.; COQUILLAT, D.; TEDENAC, J.C.; BRUN, G. and MAURIN, M. Hole effective mass and impurity levels in undoped AgTlTe. Optimum thermoelectric figure of merit. *Phys. Stat. Sol. (a)* 77, 669 (1983).
- 5 – GARDES, B.; BRUN, G. et TEDENAC, J.C. Contribution à l'étude du système quaternaire argent – mercure – thallium – tellure: étude de la coupe AgTlTe-HgTe. *J. Solid State Chem.*, 73(2), 502 (1988).

Recebido para publicação em 16/11/88