

## Système ternaire thallium–étain–tellure

### I. Triangulation du système ternaire thallium–étain–tellure et étude des coupes isoplèthes SnTe–TlTe et Te–Tl<sub>2</sub>SnTe<sub>3</sub>

E. Dichi, G. Kra et R. Eholie

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences et Techniques, Université Nationale de Côte d'Ivoire, 22 B.P., 582 Abidjan 22 (Côte d'Ivoire)

B. Legendre

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté de Pharmacie, Université Paris XI, 5, rue Jean-Baptiste Clément, 92290 Châtenay-Malabry (France)

(Reçu le 23 juillet 1992; sous forme définitive le 20 octobre 1992)

#### Abstract

The triangulation of the ternary system thallium–tin–tellurium and the phase diagrams of vertical sections SnTe–TlTe and Te–Tl<sub>2</sub>SnTe<sub>3</sub> were established by X-ray powder diffraction, differential thermal analysis and differential scanning calorimetry. The ternary room temperature section contains twelve three-phase regions with five binary phases SnTe, Tl<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, TlTe, Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>,  $\gamma$  and three ternary phases Tl<sub>2</sub>SnTe<sub>5</sub>, Tl<sub>2</sub>SnTe<sub>3</sub> and Tl<sub>4</sub>SnTe<sub>3</sub>. The phase diagrams of the vertical sections SnTe–TlTe and Te–Tl<sub>2</sub>SnTe<sub>3</sub> show that the compound Tl<sub>2</sub>SnTe<sub>3</sub> is formed at 364 °C by a binary peritectic reaction of the type p while Tl<sub>2</sub>SnTe<sub>5</sub> is formed at 286 °C by a ternary peritectic reaction of the type P. The phase Tl<sub>4</sub>SnTe<sub>3</sub> has a congruent melting point at 548 °C.

#### Résumé

La triangulation du système ternaire thallium–étain–tellure et les diagrammes d'équilibres entre phases des coupes isoplèthes SnTe–TlTe et Te–Tl<sub>2</sub>SnTe<sub>3</sub> ont été établis par la diffraction des rayons X sur poudre, l'analyse thermique différentielle et l'analyse enthalpique différentielle. La triangulation, basée sur cinq composés binaires: SnTe, Tl<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, TlTe, Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>,  $\gamma$  et sur trois composés ternaires Tl<sub>2</sub>SnTe<sub>5</sub>, Tl<sub>2</sub>SnTe<sub>3</sub> et Tl<sub>4</sub>SnTe<sub>3</sub> met en évidence douze triangles secondaires à la température ambiante. Les diagrammes d'équilibres entre phases des coupes isoplèthes SnTe–TlTe et Te–Tl<sub>2</sub>SnTe<sub>3</sub> montrent que les composés Tl<sub>2</sub>SnTe<sub>3</sub> et Tl<sub>2</sub>SnTe<sub>5</sub> ont respectivement une formation péritectique binaire de type p à 364 °C et une formation péritectique ternaire de type P à 286 °C. Le composé Tl<sub>4</sub>SnTe<sub>3</sub> présente une fusion congruente à 548 °C.

#### 1. Introduction

En 1979, Gotuk *et al.* [1] étudient l'ensemble du système ternaire thallium–étain–tellure. Deux composés ternaires sont signalés, Tl<sub>2</sub>SnTe<sub>3</sub> à formation péritectique à 370 °C et Tl<sub>4</sub>SnTe<sub>3</sub> à fusion congruente à 555 °C. Une solution solide totale est mise en évidence entre Tl<sub>4</sub>SnTe<sub>3</sub> et Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>. De plus, ces auteurs donnent une triangulation de ce système (Fig. 1) et une vue générale des nappes de cristallisation primaire (Fig. 2). Différentes coupes isoplèthes sont décrites dont SnTe–TlTe. Récemment, Voroshilov *et al.* [2] ont mis en évidence un composé ternaire auquel ils attribuent la composition Tl<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>.

#### 2. Elaboration des échantillons

L'élaboration des alliages a nécessité l'utilisation des éléments thallium, tellure et étain provenant de la société Prolabo ayant respectivement des puretés garanties de 99,99, 99,999 et 99,9999%. Les cylindres de thallium fournis sont recouverts d'une couche superficielle d'oxyde. Avant toute utilisation, le thallium est découpé en petits morceaux, décapé dans une solution d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4 N), rincé à l'eau distillée additionnée d'alcool éthylique puis séché avec du papier Joseph. Les échantillons sont préparés par union directe des éléments pris en proportions stoechiométriques. Les éléments sont pesés puis introduits dans des ampoules de silice préalablement nettoyées et séchées.

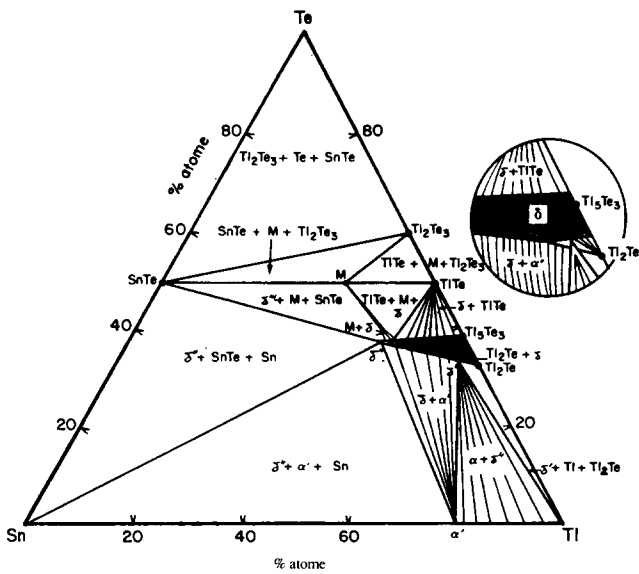


Fig. 1. Triangulation du système ternaire  $Tl-Sn-Te$  d'après Gotuk et al. [1].  $M = Tl_2SnTe_3$ .

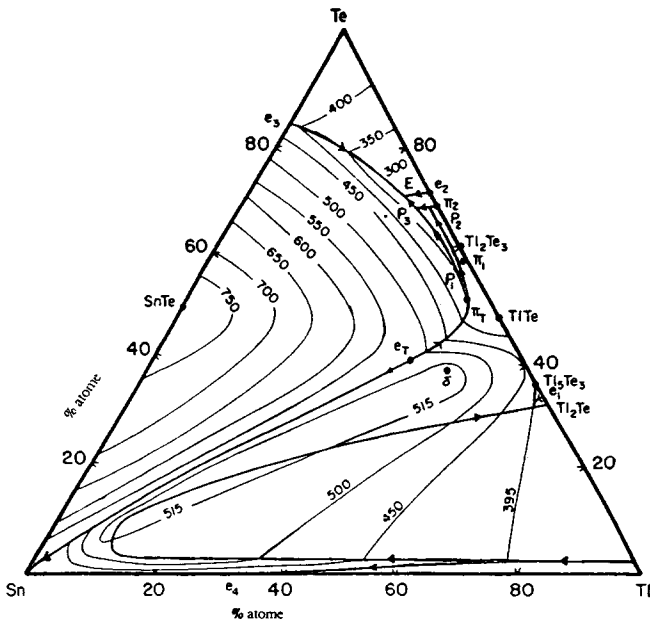


Fig. 2. Vue générale des isothermes et des nappes de cristallisation primaire du système ternaire  $Tl-Sn-Te$  d'après Gotuk et al. [1]. — Isothermes;  $\rightarrow$  vallées eutectiques et lignes péritectiques;  $\rightarrow$  limite de la zone de démixion.

Les ampoules sont ensuite scellées sous un vide de  $10^{-3}$  Torr. Elles sont introduites verticalement dans un four à moufle. Le mélange est fondu puis refroidi très lentement jusqu'à la température de recuit, température inférieure de  $50^\circ C$  à celle du dernier accident observé à l'analyse thermique. Après un recuit de quinze jours, les échantillons sont trempés. Nous procédons par série de dix à quinze échantillons qui subissent ainsi le même traitement thermique. Les échantillons sont ensuite analysés par différentes techniques ex-

périmentales classiques: la diffraction des rayons X sur poudre (rayonnement  $K\alpha_1$  du cuivre avec un diffractomètre Philips 4025 et un diffractomètre Philips PW 1050), l'analyse thermique différentielle (A.T.D Netzsch 404 S), l'analyse enthalpique différentielle (D.S.C 111 Setaram équipé d'un micro-ordinateur H.P 86A). Nous avons utilisé comme étalon pour l'A.T.D et la D.S.C, les points de fusion des métaux suivants [3]: l'indium (5N) ( $156,634^\circ C$ ), l'étain (6N) ( $231,961^\circ C$ ), le tellure (5N) ( $449,57^\circ C$ ) et l'argent (3N) ( $961,93^\circ C$ ).

### 3. Les systèmes binaires constitutifs

#### 3.1. Le système binaire $Sn-Te$

La compilation de ce système [4] est en accord avec nos résultats (Fig. 3). Ce système comporte un composé à fusion congruente ( $801^\circ C$ ) le tellure d'étain, qui présente une transition de phases à très basse température. Nous confirmons la température et la composition des deux invariants:

- La composition de l'eutectique dégénéré  $e_1$  sur l'étain ( $99,87 \pm 0,06\%$  at Sn) est déterminée par la méthode de Van't Hoff (avec une enthalpie de fusion de l'étain de  $6662 \pm 9 J mol^{-1}$ ). L'eutexie  $e_1$  se décompose à la température de  $231,5^\circ C$  selon la réaction de type e (eq. 1):



- La composition de l'eutectique binaire  $e_2$  est déterminée en traçant la courbe de Tammann ( $85\%$  at Te). L'eutexie  $e_2$  se décompose à la température de

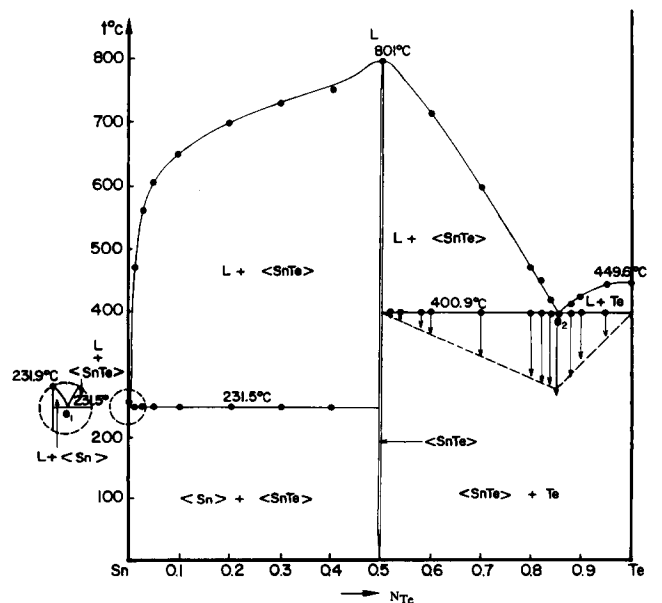


Fig. 3. Diagramme d'équilibres entre phases du système binaire  $Sn-Te$  (notre étude).  $\square$  Tracé de la courbe de Tammann.  $\rightarrow N_{Te}$  = atome Te/atome Te + atome Sn.

400,9 °C selon la réaction de type e (éq. 2):



### 3.2. Le système binaire Tl-Te

Le diagramme d'équilibres entre phases (Fig. 4) que nous retrouvons est en accord avec celui de Rabenau *et al.* [5] et comporte:

- deux composés  $\text{Tl}_2\text{Te}_3$  et  $\text{TlTe}$  dont les températures de formation péritectique sont respectivement de 238,5 et 309,6 °C. Les réactions péritectiques sont les suivantes (éqs. 3 et 4):



- Un composé à fusion congruente  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  qui fond à la température de 453 °C.

Une solution solide basée sur  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  s'étend jusqu'à la composition de 67% en atome de thallium. Nous confirmons l'existence de la zone de démixtion à l'état liquide dans la région riche en thallium de 69% à 97% en atome de thallium.

L'eutectique binaire,  $e_3$ , dont la composition (30% at Tl) est déterminée en traçant la courbe de Tammann, cristallise à la température de 223,4 °C selon la réaction suivante (éq. 5):



La composition de l'eutectique  $e_4$  (99,86 ± 0,03% at Tl) dégénéré sur le thallium est déterminée par la méthode de Van't Hoff (avec une enthalpie de fusion du thallium de 3962 ± 3 J mol<sup>-1</sup>). La réaction eutectique à la

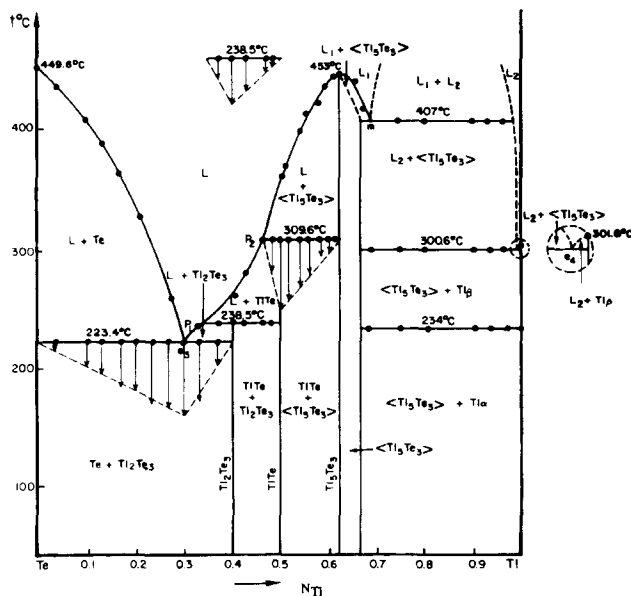


Fig. 4. Diagramme d'équilibres entre phases du système binaire Tl-Te (notre étude).   Tracé de la courbe de Tammann.  $\rightarrow N_{Tl}$  = atome Tl/atome Tl + atome Sn.

température de 300,6 °C est la suivante (éq. 6):



### 3.3. Le système binaire Tl-Sn

Le diagramme d'équilibres entre phases que nous avons obtenu (Fig. 5) est en accord avec celui de Nosato *et al.* [6]. Nous retrouvons:

- les deux domaines d'homogénéité  $\alpha_{Tl}$  et  $\beta_{Tl}$ , basés sur le thallium.

- la solution solide intermédiaire  $\gamma$  qui présente une formation péritectique à 272 °C selon la réaction (éq. 7):



- le composé  $\text{TlSn}$ , stable dans un intervalle de température compris entre 164 et 182 °C, présente une formation péritectique selon la réaction (éq. 8):



Un eutectique  $e_5$  entre  $\text{TlSn}$  et  $\langle \text{Sn} \rangle$  dont la composition (70% at Sn) est déterminée par le tracé de Tammann cristallise à 170 °C selon la réaction (éq. 9):



## 4. Triangulation du système ternaire Tl-Sn-Te

L'élaboration de 430 alliages répartis essentiellement sur vingt cinq coupes isoplèthes (Fig. 6) a permis d'explorer le système ternaire Tl-Sn-Te. La triangulation de ce système (Fig. 7) est obtenue par l'identification des phases par l'analyse radiocristallographique et en utilisant la méthode des croix de Guertler [7] et la règle de Rhines [8]. Nous confirmons la présence des deux composés ternaires  $\text{Tl}_2\text{SnTe}_3$  et  $\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$ .

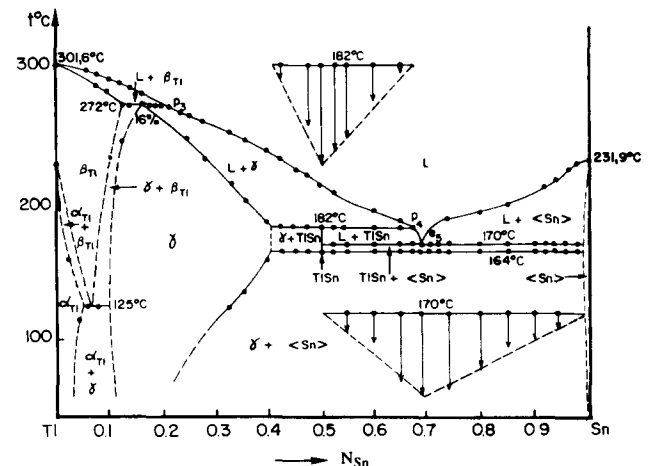


Fig. 5. Diagramme d'équilibres entre phases du système binaire Tl-Sn (notre étude).   Tracé de la courbe de Tammann.  $\rightarrow N_{Sn}$  = atome Sn/atome Sn + atome Tl.

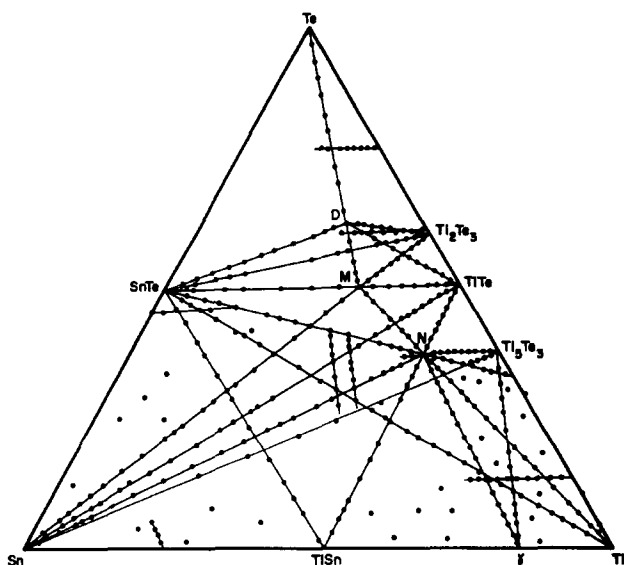


Fig. 6. Préparations effectuées dans le système ternaire Tl-Sn-Te. D =  $Tl_2SnTe_5$ ; M =  $Tl_2SnTe_3$ ; N =  $Tl_4SnTe_3$ .

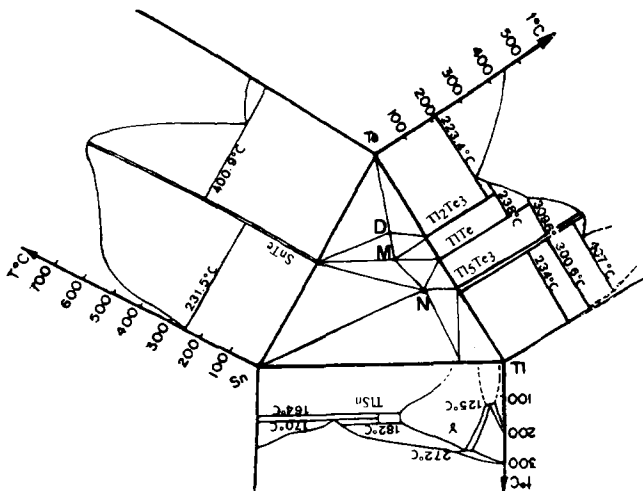


Fig. 7. Triangulation du système ternaire Tl-Sn-Te à la température ambiante (notre étude). D =  $Tl_2SnTe_5$ ; M =  $Tl_2SnTe_3$ ; N =  $Tl_4SnTe_3$ .

Nous infirmons l'existence du composé de formule  $Tl_6Sn_2Te_6$ , signalé par Voroshilov *et al.* [2], qui se présente d'après le diffractogramme de poudre comme un mélange des deux composés ternaires  $Tl_2SnTe_3$  et  $Tl_4SnTe_3$ . Par ailleurs, nous avons mis en évidence un composé inédit auquel nous avons attribué dans un premier temps la composition  $Tl_2SnTe_4$  [9]. Une étude structurale confirme l'existence de ce composé et précise sa composition  $Tl_2SnTe_5$  [10]. La triangulation (Fig. 7) et la représentation (Fig. 8) des nappes de cristallisation que nous proposons ont été établies à partir des systèmes binaires en accord avec ceux proposés par Sharma et Chang [4] pour le système binaire Sn-Te, Rabenau *et al.* [5] pour le système binaire Tl-Te et Nosato *et al.* [6] pour le système Sn-Tl. La triangulation est donc

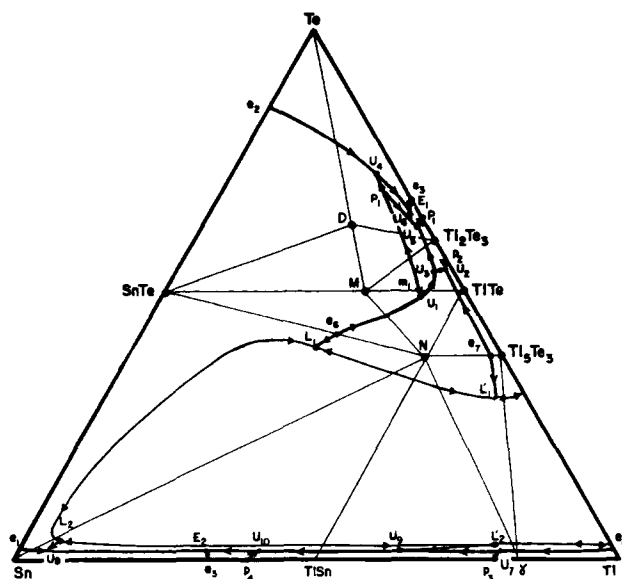


Fig. 8. Tracé des nappes de cristallisation primaire du système ternaire Tl-Sn-Te. — Délimitation des triangles secondaires; —> délimitation de la zone de démixtion; —> vallées eutectiques et lignes péritectiques. D =  $Tl_2SnTe_5$ ; M =  $Tl_2SnTe_3$ ; N =  $Tl_4SnTe_3$ .

basée sur cinq composés binaires: SnTe,  $Tl_2Te_3$ , TlTe,  $Tl_5Te_3$  et  $\gamma$  ( $Tl_{84}Sn_{16}$ ) (du système binaire Tl-Sn) et sur trois composés ternaires  $Tl_2SnTe_5$ ,  $Tl_2SnTe_3$  et  $Tl_4SnTe_3$ . Ainsi, le système ternaire Tl-Sn-Te contient douze triangles secondaires auxquels correspondent douze invariants ternaires à la température ambiante. La triangulation que nous proposons sans tenir compte des domaines d'homogénéité (Fig. 7) est en désaccord avec celle proposée par Gotuk *et al.* [1] (Fig. 1). Cette dernière est basée sur des interprétations différentes de deux systèmes binaires: celles décrites par Elliot [11] pour le système binaire Sn-Tl et par Asadov *et al.* [12] pour le système binaire Tl-Te. Leur découpage repose donc sur cinq composés binaires: SnTe,  $Tl_2Te_3$ , TlTe,  $Tl_5Te_3$  et  $Tl_2Te$  et seulement sur deux composés ternaires:  $Tl_2SnTe_3$  et  $Tl_4SnTe_3$ . Gotuk *et al.* [1] ne tiennent pas compte de la solution solide intermédiaire dans un étroit domaine de température et du composé ternaire  $Tl_2SnTe_5$ . Par contre, ils font intervenir le composé binaire métastable  $Tl_2Te$  que nous n'avons pu obtenir quelles que soient les conditions de préparation. Ces auteurs signalent l'existence d'une solution solide totale entre les composés  $Tl_4SnTe_3$  et  $Tl_5Te_3$ . La coupe isoplèthe  $Tl_4SnTe_3$ - $Tl_5Te_3$ , d'après notre étude présente un eutectique et comporte deux domaines d'homogénéité distincts ( $Tl_4SnTe_3$ ) et ( $Tl_5Te_3$ ).

## 5. Etude de la coupe isoplèthe SnTe-TlTe

L'analyse d'une quinzaine d'échantillons, définis par le rapport atomique  $N_{Tl} = \text{atome Tl} / \text{atome Tl} + \text{atome}$

Sn avec  $0 < N_{\text{Tl}} < 1$ , fondus à 800 °C et recuits à 200 °C pendant quinze jours a permis l'interprétation du diagramme d'équilibres entre phases de cette coupe.

### 5.1. Diffractogrammes de poudre

Le diffractogramme de poudre de l'alliage  $N_{\text{Tl}} = 0,67$  montre des raies de diffraction n'appartenant ni à SnTe, ni à TlTe, ni à un autre composé binaire. Cet échantillon correspond à la composition d'un composé ternaire de formule  $\text{Tl}_2\text{SnTe}_3$ . Les diffractogrammes de poudre des échantillons de composition  $0 < N_{\text{Tl}} < 0,67$  montrent uniquement des raies de diffraction de  $\langle \text{SnTe} \rangle$  et de  $\text{Tl}_2\text{SnTe}_3$ , ceux de composition  $0,67 < N_{\text{Tl}} < 1$  contiennent celles de  $\text{Tl}_2\text{SnTe}_3$  et de TlTe. Cette coupe isoplèthe fait apparaître deux domaines diphasés juxtaposés  $\langle \text{SnTe} \rangle + \text{Tl}_2\text{SnTe}_3$  et  $\text{Tl}_2\text{SnTe}_3 + \text{TlTe}$ .

### 5.2. Diagramme d'équilibres entre phases

Le diagramme d'équilibres entre phases (Fig. 9) de la coupe isoplèthe SnTe-TlTe confirme l'existence du composé ternaire dont la composition est précisée par le tracé de la courbe de Tammann du palier à 364 °C.

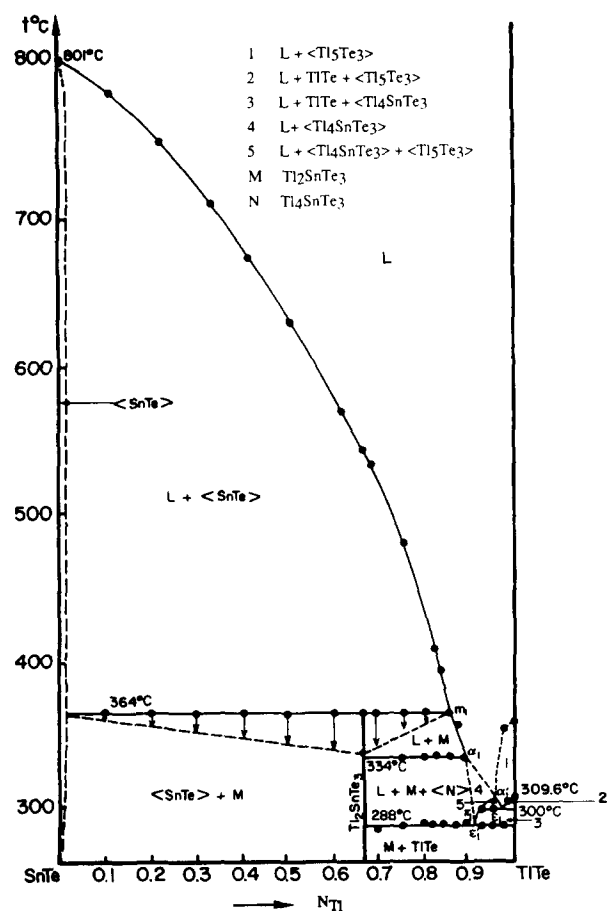
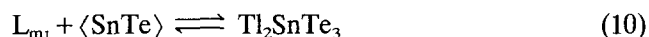


Fig. 9. Diagramme d'équilibres entre phases de la coupe isoplèthe SnTe-TlTe (notre étude).  $\square$  Tracé de la courbe de Tammann.  $\rightarrow N_{\text{Tl}}$  = atome Tl/atome Tl + atome Sn.

Ce palier caractérise la formation péritectique binaire de ce composé selon la réaction suivante de type P (364 °C,  $m_1$ ) (éq. 10):



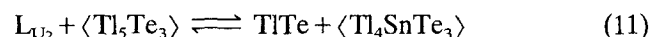
Les trois points  $m_1$ ,  $\alpha_1$  et  $\alpha'_1$  correspondent aux passages de lignes péritectiques (Fig. 8):

- La ligne péritectique joignant les invariants  $U_1$  à 362 °C et  $P_1$  à 286 °C passe par un maximum en  $m_1$  à 364 °C, température de formation du composé  $\text{Tl}_2\text{SnTe}_3$ .

- Le palier à 334 °C caractérise le passage en  $\alpha_1$  de la ligne péritectique issue de l'invariant  $U_1$  à 362 °C et se dirigeant vers la péritexie transitoire  $U_3$  à 288 °C.

- La vallée issue de l'eutectique binaire  $e_7$  à 435 °C (sur la coupe isoplèthe  $\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$ - $\text{Tl}_5\text{Te}_3$ ) se dirigeant vers l'invariant  $U_2$  à 300 °C traverse cette coupe en  $\alpha'_1$  à 306 °C.

La péritexie transitoire  $U_2$  du triangle secondaire  $\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$ - $\text{Tl}_5\text{Te}_3$ -TlTe se manifeste par un palier étroit à 300 °C, température à laquelle la réaction suivante de type transitoire a lieu (300 °C,  $U_2$ ) (éq. 11):



Les conodales minimales issues de  $\langle \text{Tl}_5\text{Te}_3 \rangle$  et  $\langle \text{Tl}_4\text{SnTe}_3 \rangle$  et se dirigeant vers l'invariant  $U_2$  croisent la coupe isoplèthe respectivement en  $\epsilon_1$  et  $\pi_1$ .

La péritexie  $U_3$  du triangle secondaire  $\text{Tl}_2\text{SnTe}_3$ - $\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$ -TlTe se manifeste par un palier à 288 °C, température à laquelle la réaction de type transitoire suivante a lieu (288 °C,  $U_3$ ) (éq. 12):



Le point  $\epsilon'_1$  représente l'intersection de la coupe isoplèthe avec la conodale minimale issue de  $\langle \text{Tl}_4\text{SnTe}_3 \rangle$  et se dirigeant vers cet invariant.

### 5.3. Etude cristallographique du composé $\text{Tl}_2\text{SnTe}_3$

Ce composé cristallise dans une maille orthorhombique avec les paramètres  $a = 8,408 \text{ \AA}$ ,  $b = 22,251 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,510 \text{ \AA}$  ( $Z = 8$ ) et a pour groupe d'espace  $Pnma$ . Sa masse volumique expérimentale ( $\rho_{\text{exp.}}$ ) est égale à  $7,53 \text{ g cm}^{-3}$  et celle calculée ( $\rho_{\text{calc.}}$ )  $7,60 \text{ g cm}^{-3}$ . L'indexation du diffractogramme de poudre est donnée au Tableau 1. Ayant obtenu un monocristal de bonne qualité, l'étude structurale de  $\text{Tl}_2\text{SnTe}_3$  a été effectuée [13]. Aucune donnée structurale relative à ce composé ternaire n'a été mentionnée auparavant.

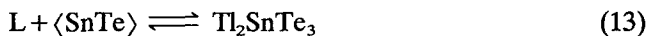
### 5.4. Comparaison avec les travaux antérieurs

La coupe isoplèthe SnTe-TlTe a été décrite par Gotuk *et al.* [1]. Leur diagramme d'équilibres entre phases (Fig. 10) diffère de celui que nous proposons sur plusieurs points:

TABLEAU 1. Indexation du diffractogramme de poudre du composé ternaire  $Tl_2SnTe_3$ 

$h k l$	$d_{obs.} (\text{Å})$	$d_{calc.} (\text{Å})$	$I/I_0$
0 2 0	4,235	4,249	12,7
0 0 6	3,711	3,708	16,6
1 2 2	3,604	3,590	9,7
0 2 4	3,378	3,377	18,0
1 2 3		3,376	
1 2 4	3,136	3,134	16,7
2 2 0	2,992	2,989	41,9
1 2 5	2,882	2,885	21,8
2 2 2			
0 2 6	2,794	2,794	100
3 0 2	2,728	2,718	36,2
3 0 3	2,625	2,622	35,2
2 0 7	2,539	2,536	11,6
2 2 5	2,487	2,481	3,4
3 1 4	2,404	2,401	6,6
0 2 8	2,328	2,327	10,7
2 2 6			
3 2 1			
3 2 2	2,287	2,289	7,5
2 3 3	2,239	2,239	8,7
2 0 9	2,130	2,131	6,5
1 2 9	2,070	2,071	7,8
3 2 3			
0 4 4	1,984	1,985	9,7
1 4 3			
2 3 6			
3 3 1			
0 2 10	1,971	1,971	10,3
4 1 3		1,970	
2 0 10			
4 0 4			
2 4 1	1,894	1,890	10,0
2 3 7			
4 1 5	1,836	1,855	47,9
3 0 9		1,854	
4 0 6	1,829	1,829	21,1
2 2 10	1,785	1,785	18,4
4 2 4			
3 3 6	1,756	1,755	7,9
0 5 1	1,694	1,695	8,6
0 5 5	1,592	1,588	7,9
2 5 0	1,575	1,575	11,6
4 1 9			

— d'après le diagramme d'équilibres entre phases, le composé  $Tl_2SnTe_3$  se forme à 370 °C (au lieu de 364 °C) selon une réaction péritectique binaire (éq. 13):



Cette réaction est en accord avec notre description mais elle est en contradiction avec l'interprétation de la péritectie ternaire  $\Pi_T$  à la même température de 370 °C donnée par ces mêmes auteurs (éq. 14):

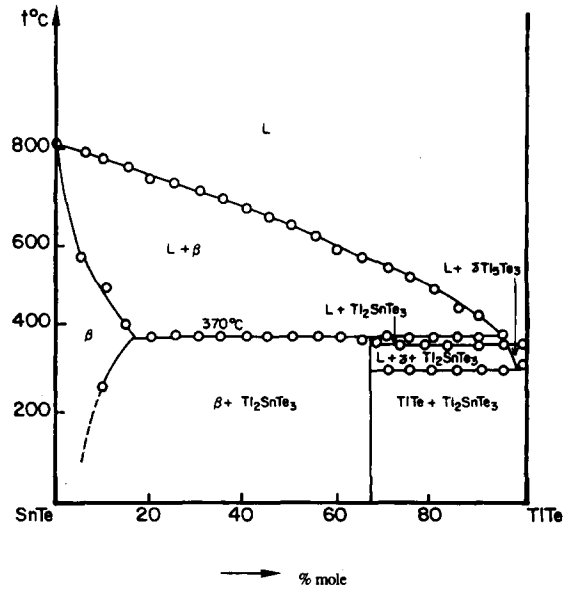
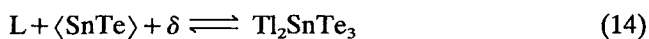


Fig. 10. Diagramme d'équilibres entre phases de la coupe isoplèthe SnTe-TlTe d'après Gotuk *et al.* [1].

$\delta$  étant la solution solide continue entre  $Tl_4SnTe_3$  et  $Tl_5Te_3$ . Ce dernier équilibre est en accord avec leur tracé des nappes de cristallisation primaire (Fig. 2).

— Par ailleurs, deux passages de vallée à 352 °C (au lieu de 334 °C) et 370 °C (au lieu de 364 °C) sont signalés, celui à 306 °C n'est pas observé.

— l'interprétation du diagramme d'équilibres entre phases dans la région proche de TlTe ne montre qu'un seul invariant ternaire à 295 °C correspondant au quadrilatère  $Tl_2SnTe_3$ - $Tl_4SnTe_3$ - $Tl_5Te_3$ -TlTe. Par contre, notre interprétation fait intervenir deux invariants transitoires  $U_2$  à 300 °C et  $U_3$  à 288 °C correspondant respectivement aux triangles secondaires  $Tl_4SnTe_3$ - $Tl_5Te_3$ -TlTe et  $Tl_2SnTe_3$ - $Tl_4SnTe_3$ -TlTe.

## 6. Etude de la coupe isoplèthe Te-Tl<sub>2</sub>SnTe<sub>3</sub>

Cette coupe isoplèthe n'a fait l'objet d'aucune publication à notre connaissance. Une quinzaine d'échantillons préparés à partir des éléments, sont fondus à 650 °C et recuits à 200 °C pendant quinze jours. Les compositions sont définies par le rapport atomique:

$$N_{Tl} = \frac{\text{atome Tl}}{\text{atome Tl} + \text{atome Te}}$$

### 6.1. Diffractogrammes de poudre

Les diffractogrammes de poudre des alliages de composition  $0,28 < N_{Tl} < 0,33$  présentent des raies de diffraction ne correspondant ni à celles du tellure ni à aucun composé binaire ou ternaire connue. De ce fait, un composé inédit est mis en évidence auquel nous

avons attribué dans un premier temps la composition de  $Tl_2SnTe_4$  ( $N'_{Tl}=0,33$ ) [9]. Une étude structurale précise la composition  $Tl_2SnTe_5$  ( $N'_{Tl}=0,29$ ) [10]. Les diffractogrammes de poudre des alliages de composition  $0 < N'_{Tl} < 0,28$  montrent la coexistence des raies de diffraction du tellure et du composé ternaire  $Tl_2SnTe_5$ ; ceux de composition  $0,33 < N'_{Tl} < 0,40$  indiquent la présence des raies de diffraction de  $Tl_2SnTe_3$  et  $Tl_2SnTe_5$ . Sur cette coupe isoplèthe, nous observons la juxtaposition de deux domaines diphasés  $Te + Tl_2SnTe_5$  et  $Tl_2SnTe_5 + Tl_2SnTe_3$ .

## 6.2. Diagramme d'équilibres entre phases

Le diagramme d'équilibres entre phases (Fig. 11) donne la température et la nature de la formation du composé  $Tl_2SnTe_5$ , le tracé de la courbe de Tammann confirme sa composition. En effet, le palier à 286 °C caractérise la péritexie ternaire  $P_1$  du triangle secondaire  $SnTe-Tl_2SnTe_3-Tl_2SnTe_5$  ainsi que la formation du composé ternaire  $Tl_2SnTe_5$  selon la réaction de type

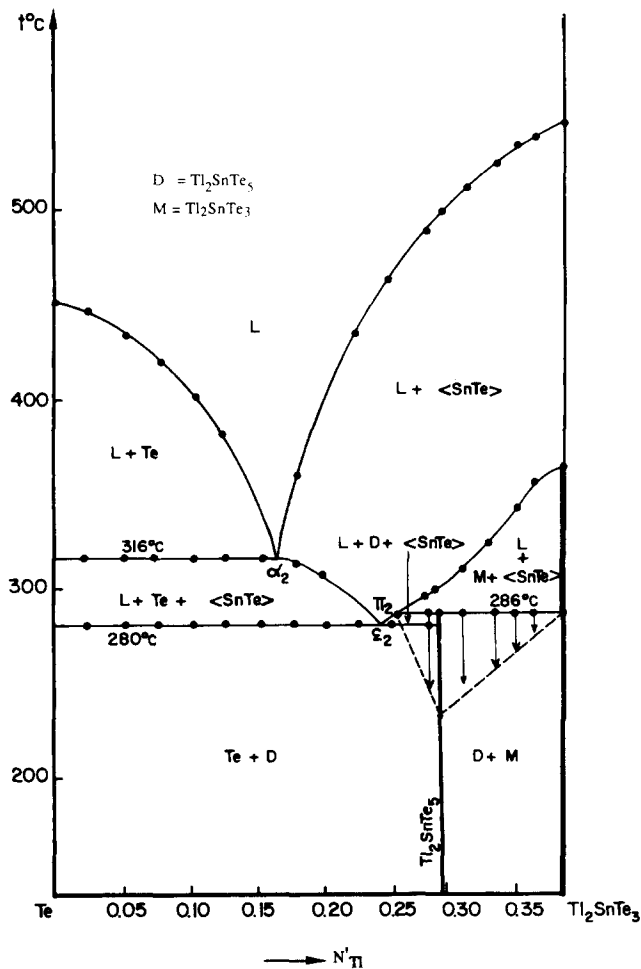
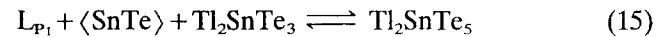


Fig. 11. Diagramme d'équilibres entre phases de la coupe isoplèthe  $Te-Tl_2SnTe_3$ .  $\square \downarrow \downarrow \downarrow$  Tracé de la courbe de Tammann.  $\rightarrow N'_{Tl}$  = atome Tl/atome Tl + atome Te.

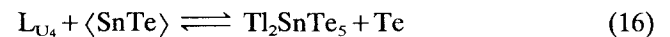
TABLE 2. Indexation du diffractogramme de poudre du composé ternaire  $Tl_2SnTe_5$

$h k l$	$d_{obs}$ (Å)	$d_{calc}$ (Å)	$I/I_0$
0 0 2	7,582	7,580	4,0
1 1 0	5,877	5,873	17,4
2 0 0	4,156	4,153	29,0
0 0 4	3,792	3,790	24,4
2 1 1	3,609	3,608	39,5
1 1 4	3,188	3,185	25,3
2 1 3	2,995	2,993	46,0
2 2 0	2,939	2,937	70,4
2 0 4	2,801	2,800	100,0
3 1 0	2,628	2,627	23,7
0 0 6	2,528	2,527	4,3
2 1 5	2,351	2,349	16,2
2 2 4	2,323	2,321	22,8
3 2 1	2,280	2,278	13,4
3 1 4	2,160	2,159	13,9
3 2 3	2,098	2,096	14,0
4 0 0	2,078	2,076	18,8
4 1 1	1,999	1,997	21,0
3 3 0	1,960	1,958	14,6
3 3 2	1,897	1,896	22,6
4 1 3	1,873	1,871	14,8
4 2 0	1,859	1,857	34,6
4 0 4	1,821	1,823	28,9
3 3 4	1,741	1,739	17,6
2 0 8	1,726	1,724	14,1
4 1 5	1,679	1,678	3,1
4 2 4	1,669	1,668	32,9
4 3 1	1,652	1,651	2,2
5 1 2	1,593	1,594	24,5
4 3 3	1,579	1,578	2,8
3 3 6	1,548	1,547	1,8

P suivante (286 °C,  $P_1$ ) (éq. 15):



La conodale minimale issue de  $\langle SnTe \rangle$  et se dirigeant vers  $P_1$  traverse la coupe isoplèthe en  $\pi_2$ . La vallée eutectique (Fig. 8) provenant de l'invariant binaire  $e_2$  à 400,9 °C (sur le système binaire  $SnTe-Te$ ) traverse la coupe isoplèthe en  $\alpha_2$  à 316 °C et se dirige vers l'invariant  $U_4$  à 280 °C. Cet invariant  $U_4$  (péritexie transitoire du triangle secondaire  $SnTe-Tl_2SnTe_5-Te$ ) se manifeste par un palier à 280 °C, le long duquel la réaction a lieu (280 °C,  $U_4$ ) (éq. 16):



Une conodale minimale issue de  $\langle SnTe \rangle$  et se dirigeant vers cet invariant rencontre la coupe isoplèthe en  $\epsilon_2$ .

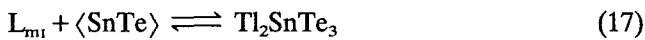
## 6.3. Etude cristallographique du composé ternaire $Tl_2SnTe_5$

Nous avons obtenu des monocristaux de bonne qualité du composé inédit  $Tl_2SnTe_5$  qui ont permis de réaliser son étude structurale [10]. Il cristallise dans une maille quadratique avec les paramètres:  $a = 8,306$  Å,  $c = 15,161$

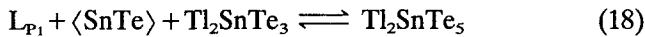
Å ( $Z=4$ ) et pour groupe d'espace  $I4/mcm$ . Sa masse volumique est égale à:  $\varphi_{\text{exp.}} = 7,54 \text{ g cm}^{-3}$  et  $\varphi_{\text{calc.}} = 7,40 \text{ g cm}^{-3}$ . L'indexation du diffractogramme de poudre est reproduite au Tableau 2.

## 7. Conclusion

L'interprétation du diagramme d'équilibres entre phases de la coupe isoplèthe SnTe-TlTe et le tracé des nappes de cristallisation primaire lève l'ambiguïté donnée par Gotuk *et al.* [1] sur la nature de la formation du composé  $\text{Tl}_2\text{SnTe}_3$ : il se forme par une réaction péritectique binaire à  $364 \text{ }^\circ\text{C}$  selon la réaction de type P (éq. 17):



Le diagramme d'équilibres entre phases de la coupe isoplèthe Te- $\text{Tl}_2\text{SnTe}_3$  et le tracé des nappes de cristallisation primaire montrent que le composé inédit  $\text{Tl}_2\text{SnTe}_5$  se forme selon la réaction péritectique ternaire ( $286 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_1$ ) (éq. 18):



La triangulation à la température ambiante (Fig. 7) découpe le système ternaire Tl-Sn-Te en douze triangles secondaires dont les invariants sont positionnés sur la Fig. 8. Des publications ultérieures décriront les différentes coupes isoplèthes de ce système ternaire qui ont permis la détermination des nappes de cristallisation

primaire et la mise en évidence d'une large zone de démixtion à l'état liquide dans le pentagone SnTe-Sn-Tl- $\text{Tl}_5\text{Te}_3$ - $\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$ .

*Remarque:* Les valeurs des températures des invariants ternaires et des liquidus des échantillons analysés peuvent être demandées au Laboratoire de Chimie Minérale à la Faculté de Pharmacie de l'Université Paris XI.

## Bibliographie

- 1 A. A. Gotuk, M. B. Babanly et A. A. Kuliev, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, 15 (1979) 1356.
- 2 Yv. V. Voroshilov, M. V. Potorig et I. P. Prits, *Izv. Vyssh. Uch. Zaved., Khim. Tekhnd.*, 29 (1986) 9.
- 3 *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 6 (1986) 602.
- 4 R. C. Sharma et Y. A. Chang, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 7 (1986) 72 et 103.
- 5 A. Rabenau, A. Stegherr et P. Eckermiv, *Z. Metallkd.*, 51 (1960) 295.
- 6 R. Nosato, E. Oshio et H. Hagiwara, *Bull. Univ. Osaka Prefect., Ser. A*, 15 (1986) 137.
- 7 W. Guertler, *Met. Erz*, 8 (1920) 192.
- 8 F. N. Rhines, *Phase diagrams in metallurgy*, McGraw-Hill, New York, 1956.
- 9 E. Dichi, G. Kra et R. Eholie, *16ème journée d'étude des équilibres entre phases*, Marseille, mars 1990.
- 10 V. Agafanov, B. Legendre, N. Rodier, J. M. Cense, E. Dichi et G. Kra, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 47 (1991) 850.
- 11 R. P. Elliot, *Constitution of binary alloy, first supplement*, McGraw Hill, New York, 1965, p. 830.
- 12 M. M. Asadov, M. B. Babanly et A. A. Kuliev, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.*, 13 (1977) 1407.
- 13 V. Agafanov, B. Legendre, N. Rodier, J. M. Cense, E. Dichi et G. Kra, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 47 (1991) 1300.