

Système ternaire thallium–étain–tellure

II*. Etude des coupes isoplèthes SnTe–Tl₄SnTe₃ et Tl₄SnTe₃–Tl₅Te₃

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 thallium–tin–tellurium ternary system can be divided into two independent regions by the vertical sections SnTe–Tl₄SnTe₃ and Tl₄SnTe₃–Tl₅Te₃ which can be regarded as pseudo-binaries. The SnTe–Tl₄SnTe₃ and Tl₄SnTe₃–Tl₅Te₃ phase diagrams have been established by X-ray powder diffraction, differential thermal analysis and differential scanning calorimetry. The SnTe–Tl₄SnTe₃ phase diagram, which we give, agrees with the literature. However, we disagree with bibliography results concerning the Tl₄SnTe₃–Tl₅Te₃ vertical section which is regarded as an unlimited solid solution. A study in the region near Tl₅Te₃ shows a eutectic and two solid solutions regions: <Tl₄SnTe₃> and <Tl₅Te₃>.

Résumé

Le système ternaire thallium–étain–tellure peut être divisé en deux régions indépendantes par les coupes isoplèthes SnTe–Tl₄SnTe₃ et Tl₄SnTe₃–Tl₅Te₃ jouant le rôle de quasi-binaire. Les diagrammes d'équilibres entre phases de ces coupes isoplèthes ont été établis à partir de la diffraction des rayons X sur poudre, l'analyse thermique différentielle et l'analyse enthalpique différentielle. Le diagramme d'équilibres entre phases SnTe–Tl₄SnTe₃ proposé est en accord avec celui décrit dans la littérature. Par contre, nous sommes en désaccord avec les résultats bibliographiques présentant la coupe isoplèthe Tl₄SnTe₃–Tl₅Te₃ comme une solution solide totale. Une étude fine, dans la région proche de Tl₅Te₃ a montré la présence d'un palier eutectique et l'existence de deux solutions solides distinctes <Tl₄SnTe₃> et <Tl₅Te₃>.

1. Introduction

L'étude du système ternaire thallium–étain–tellure constitue la suite de nos travaux sur la mise en évidence de nouveaux chalcogénures ternaires. Dans la précédente publication [1], les diagrammes d'équilibres entre phases des coupes isoplèthes SnTe–TlTe et Te–Tl₂SnTe₃ ont été établis. La triangulation du système ternaire basée sur cinq composés binaires et trois composés ternaires Tl₂SnTe₅, Tl₂SnTe₃ et Tl₄SnTe₃ met en évidence douze triangles secondaires à la température ambiante. Nous présentons ici, les diagrammes d'équilibres entre phases des coupes isoplèthes SnTe–Tl₄SnTe₃ et Tl₄SnTe₃–Tl₅Te₃.

2. Elaboration des échantillons

Les alliages sont élaborés à partir 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 éléments pris en proportions stoechiométriques sont pesés avec une précision de 10⁻⁴ g et introduits dans des ampoules de silice scellées sous un vide de 10⁻³ Torr. Les ampoules sont placées verticalement dans un four à moufle et le mélange est fondu puis recuit. Les alliages sont ensuite étudiés par: – l'analyse radiocristallographique sur poudre (les diffractogrammes de poudre des échantillons sont obtenus par le rayonnement K α_1 du cuivre $\lambda_{\alpha} = 1,5405 \text{ \AA}$ à l'aide d'un diffractomètre Philips 4025 et d'un diffractomètre Philips PW 1050);

*Pour la partie I voir Réf. 1.

– l'analyse thermique différentielle (l'appareil utilisé est un A.T.D. Netzsch 4045);
 – l'analyse enthalpique différentielle (l'appareil utilisé est un D.S.C. 111 Setaram équipé d'un microordinateur H.P. 86 A).

Les étalons utilisés en A.T.D. et en D.S.C. sont les points de fusion des métaux [2]: indium (5N) (156,634 °C), étain (6N) (231,9681 °C), tellure (5N) (449,57 °C) et l'argent (3N) (961,93 °C). La vitesse de chauffage utilisée est en général de 1 °C/min.

3. Etude de la coupe $\text{SnTe-Tl}_4\text{SnTe}_3$

Cette étude a nécessité la préparation d'une quinzaine d'échantillons dont la composition est définie par le rapport N_{Tl} donné par la relation suivante:

$$N_{\text{Tl}} = \frac{\text{atome Tl}}{\text{atome Tl} + \text{atome Sn}} \quad \text{avec } 0 < N_{\text{Tl}} < 1$$

Ils sont fondus à 800 °C et recuits à 250 °C pendant quinze jours.

3.1. Diffractogrammes de poudre

L'examen des diffractogrammes de poudre montre l'existence de deux solutions solides basées sur les composés Tl_4SnTe_3 et SnTe notées respectivement: $\langle \text{Tl}_4\text{SnTe}_3 \rangle$ et $\langle \text{SnTe} \rangle$. Les échantillons de cette coupe ne font apparaître que les raies de diffraction de $\langle \text{Tl}_4\text{SnTe}_3 \rangle$ et de $\langle \text{SnTe} \rangle$.

Aucune étude structurale du composé Tl_4SnTe_3 n'a été effectuée jusqu'à ce jour. Néanmoins, l'indexation du diffractogramme de poudre de Tl_4SnTe_3 (Tableau 1) a permis de déterminer les paramètres de ce composé. Il cristallise dans un système quadratique avec les paramètres: $a = 8,813 \text{ \AA}$ et $c = 13,044 \text{ \AA}$. La masse volumique mesurée étant égale à $8,48 \text{ g cm}^{-3}$ permet de placer quatre groupements formulaires par maille.

3.2. Diagramme d'équilibres entre phases

Cette coupe isoplèthe (Fig. 1) s'appuie sur deux composés à fusion congruente SnTe et Tl_4SnTe_3 [1]. Le composé Tl_4SnTe_3 fond à la température de 548 °C. Ce diagramme d'équilibres entre phases présente un eutectique. Le liquide eutectique de composition 27,1% en atome de Sn, 42,4% en atome de Te et 30,5% en atome de Tl ($N_{\text{Tl}} = 0,53$) déterminé en traçant la courbe de Tammann, cristallise à 517 °C selon la réaction de type e (517 °C, e_6) (éq. 1):



La limite de la solution solide $\langle \text{Tl}_4\text{SnTe}_3 \rangle$ correspond à la composition de 19,3% en atome de Sn, 39,7% en atome de Te et 41% en atome de Tl ($N_{\text{Tl}} = 0,68$) pour la température eutectique. Le domaine d'homogénéité

TABLEAU 1. Indexation du diffractogramme de poudre du composé ternaire Tl_4SnTe_3

$h k l$	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	I/I_0
0 0 2	6,521	6,517	2,1
1 1 0	6,261	6,255	2,7
1 1 2	4,507	4,509	2,6
2 1 1	3,779	3,780	5,7
2 2 0	3,122	3,123	9,0
2 1 3	2,919	2,922	100
1 1 4	2,886	2,888	18,1
3 1 0	2,791	2,793	49,6
2 0 4	2,623	2,622	5,8
2 2 4	2,254	2,255	3,7
4 0 0	2,208	2,208	5,5
0 0 6	2,169	2,171	9,6
3 2 3	2,134	2,134	5,6
3 0 3	2,081	2,082	6,4
1 1 6	2,051	2,052	3,6
4 2 0	1,975	1,975	6,0
2 0 6	1,949	1,949	2,6
4 1 3	1,921	1,921	9,2
4 0 4	1,827	1,828	4,5
3 3 4	1,755	1,754	2,8
3 1 6	1,714	1,715	8,0
2 1 7	1,684	1,684	3,5
4 3 3	1,636	1,636	2,2
4 4 0	1,510	1,513	4,4

basé sur SnTe est par contre d'étendue très étroite ($N_{\text{Tl}} = 0,02$).

Sur la Fig. 2 donnant les nappes de cristallisation primaire, nous observons que, de part et d'autre de cette coupe, la vallée eutectique descend soit vers la péritexie transitoire U_1 à 362 °C (invariant du triangle secondaire $\text{SnTe-Tl}_4\text{SnTe}_3\text{-Tl}_2\text{SnTe}_3$) (Tableau 2) soit vers l'invariant monotectique L_1 à 515 °C.

La coupe isoplèthe $\text{SnTe-Tl}_4\text{SnTe}_3$ joue le rôle de quasi-binaire car elle est diphasée, les deux composés SnTe et Tl_4SnTe_3 sont congruents et la vallée est en forme de selle.

3.3. Comparaison avec les travaux antérieurs

Gotuk et al. [3] (Fig. 3(a)) et Gawel et al. [4] (Fig. 3(b)) ont décrit le diagramme d'équilibres entre phases de la coupe isoplèthe $\text{SnTe-Tl}_2\text{Te}$. N'ayant pas observé le composé Tl_2Te , nous n'avons pas étudié la portion $\text{Tl}_4\text{SnTe}_3\text{-Tl}_2\text{Te}$. Il faut noter que l'existence du composé Tl_2Te a fait l'objet de nombreuses controverses. Plusieurs auteurs [5–9] infirment sa présence, incluant cette composition dans le domaine d'homogénéité de Tl_3Te_3 sur le système binaire Tl-Te . Après avoir été signalé par Hahn et Klinger [10], d'autres chercheurs ont confirmé son existence [11–24]. Pour la plupart, il n'existe qu'à l'état liquide [11–15]. A l'état solide, il présente une réaction péritectique (sauf pour Asadov et al. [16] et Babanly et al. [17]). D'après d'autres travaux [18–21], il est métastable et il est stabilisé par la présence d'éléments monovalents tel que l'argent

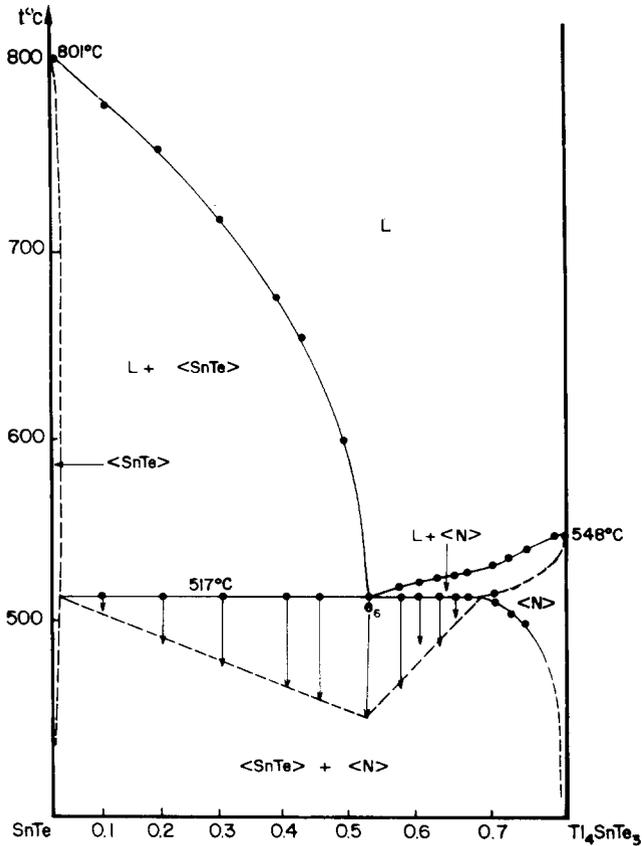


Fig. 1. Diagramme d'équilibres entre les phases de la coupe isoplèthe SnTe-Tl₄SnTe₃ (notre étude). N = Tl₄SnTe₃. —> N_{Tl} = atome Tl/atome Tl + atome Sn. □ □ □ Tracé de la courbe de Tammann.

[20]. Aliev *et al.* [21] et Barua et Goswami [22] ont déterminé par diffraction électronique les paramètres de ce composé. Brun *et al.* [20] ont donné les paramètres obtenus sur un monocristal de Tl₂Te dopé à l'argent.

L'interprétation du diagramme d'équilibres entre phases SnTe-Tl₄SnTe₃ proposé par Gotuk *et al.* [3] et Gawel *et al.* [4] est semblable à la nôtre. Ils situent l'eutectique à 18,7% en atome de Sn, 39,6% en atome de Te et 41,7% en atome de Tl (N_{Tl}=0,69) à 505 °C [3] ou à 20,9% en atome de Sn, 40,3% en atome de Te et 38,8% en atome de Tl (N_{Tl}=0,65) à 515 °C [4]. Gotuk *et al.* [3] signalent la présence d'un domaine d'homogénéité basé sur Tl₄SnTe₃, s'étendant jusqu'à la composition de l'eutectique. Pour Gawel *et al.* [4], ce domaine d'homogénéité n'existe que pour des compositions supérieures à celle de Tl₄SnTe₃.

Nous confirmons l'existence de la solution solide <Tl₄SnTe₃> avec une étendue équivalente (limitée à la composition de 19,3% en atome de Sn, 39,7% de Te et 41% en atome de Tl soit N_{Tl}=0,68) de celle donnée par Gotuk *et al.* [3]. Par contre, nous situons l'eutectique à la composition de 27,1% en atome de Sn, 42,4% en atome de Te et 30,5% en atome de Tl (soit N_{Tl}=0,53) à 517 °C. La solution solide basée sur SnTe n'est signalée par aucun d'entre eux bien qu'elle devrait figurer, d'après les points expérimentaux, sur le diagramme d'équilibres entre phases donné par Gawel *et al.* [4] (Fig. 3(b)). Les valeurs des paramètres de la maille quadratique de Tl₄SnTe₃, obtenues par Gotuk *et al.* [3] (Tableau 3), sont en désaccord avec celles déterminées par Chami [19], Voroshilov *et al.* [24] et les nôtres. L'indexation du diffractogramme de poudre que nous proposons (Tableau 1) est en accord avec celle de Chami [19].

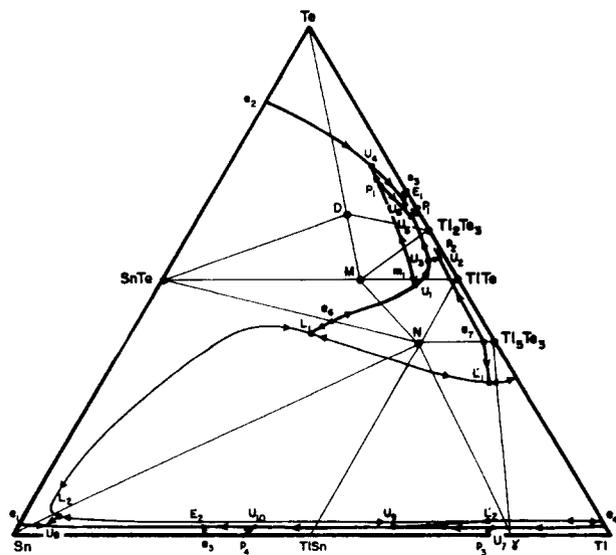


Fig. 2. Tracé des nappes de cristallisation primaire du système ternaire Tl-Sn-Te (notre étude). — délimitation des triangles secondaires; —> délimitation de la zone de démixtion; —> vallées eutectiques et lignes péritectiques. D = Tl₂SnTe₅, M = Tl₂SnTe₃, N = Tl₄SnTe₃.

4. Etude de la coupe Tl₄SnTe₃-Tl₅Te₃

Les échantillons préparés par union directe des éléments pris en proportions stoechiométriques sont fondus à 650 °C, puis recuits à 300 °C pendant vingt jours.

4.1. Diffractogrammes de poudre

Les diffractogrammes de poudre des alliages de cette coupe montrent uniquement les raies de diffraction de Tl₄SnTe₃ et Tl₅Te₃ avec un déplacement de ces raies pour ces deux composés indiquant ainsi l'existence de deux domaines d'homogénéité: <Tl₄SnTe₃> et <Tl₅Te₃>. Leur délimitation dans le système ternaire est représentée à la Fig. 4: l'une est d'étendue très restreinte basée sur Tl₅Te₃, l'autre beaucoup plus importante basée sur Tl₄SnTe₃.

TABLEAU 2. Caractéristiques des invariants ternaires du système ternaire Tl-Sn-Te

Invariant ternaire, température (°C) et triangle d'invariance		Equilibre d'invariance
E ₁ Tl ₂ SnTe ₅ -Tl ₂ Te ₃ -Te	220	$L_{E_1} \rightleftharpoons Tl_2SnTe_5 + Tl_2Te_3 + Te$
U ₆ Tl ₂ SnTe ₅ -Tl ₂ SnTe ₃ -Tl ₂ Te ₃	229	$L_{U_6} + Tl_2SnTe_3 \rightleftharpoons Tl_2SnTe_5 + Tl_2Te_3$
U ₅ TlTe-Tl ₂ SnTe ₃ -Tl ₂ Te ₃	237	$L_{U_5} + TlTe \rightleftharpoons Tl_2SnTe_3 + Tl_2Te_3$
U ₄ SnTe-Te-Tl ₂ SnTe ₅	280	$L_{U_4} + \langle SnTe \rangle \rightleftharpoons Tl_2SnTe_5 + Te$
P ₁ SnTe-Tl ₂ SnTe ₃ -Tl ₂ SnTe ₅	286	$L_{P_1} + \langle SnTe \rangle + Tl_2SnTe_3 \rightleftharpoons Tl_2SnTe_5$
U ₃ Tl ₄ SnTe ₃ -TlTe-Tl ₂ SnTe ₃	288	$L_{U_3} + \langle Tl_4SnTe_3 \rangle \rightleftharpoons TlTe + Tl_2SnTe_3$
U ₂ Tl ₄ SnTe ₃ -Tl ₅ Te ₃ -TlTe	300	$L_{U_2} + \langle Tl_5Te_3 \rangle \rightleftharpoons TlTe + \langle Tl_4SnTe_3 \rangle$
U ₁ SnTe-Tl ₄ SnTe ₃ -Tl ₂ SnTe ₃	362	$L_{U_1} + \langle SnTe \rangle \rightleftharpoons \langle Tl_4SnTe_3 \rangle + Tl_2SnTe_3$
L ₁ L ₂ -SnTe-Tl ₄ SnTe ₃	515	$L_1 \rightleftharpoons L_2 + \langle SnTe \rangle + \langle Tl_4SnTe_3 \rangle$
L' ₁ L' ₂ -Tl ₅ Te ₃ -Tl ₄ SnTe ₃	409	$L'_1 \rightleftharpoons L'_2 + \langle Tl_5Te_3 \rangle + \langle Tl_4SnTe_3 \rangle$
U ₇ Tl-γ-Tl ₅ Te ₃	270	$L_{U_7} + \langle Tl \rangle \rightleftharpoons \gamma + \langle Tl_5Te_3 \rangle$
U ₈ SnTe-Sn-Tl ₄ SnTe ₃	227	$L_{U_8} + \langle SnTe \rangle \rightleftharpoons \langle Sn \rangle + \langle Tl_4SnTe_3 \rangle$
U ₉ Tl ₅ Te ₃ -γ-Tl ₄ SnTe ₃	190	$L_{U_9} + \langle Tl_5Te_3 \rangle \rightleftharpoons \gamma + \langle Tl_4SnTe_3 \rangle$
U ₁₀ γ-TlSn-Tl ₄ SnTe ₃	180	$L_{U_{10}} + \gamma \rightleftharpoons TlSn + \langle Tl_4SnTe_3 \rangle$
E ₂ TlSn-Sn-Tl ₄ SnTe ₃	169	$L_{E_2} \rightleftharpoons TlSn + \langle Sn \rangle + \langle Tl_4SnTe_3 \rangle$

4.2. Diagramme d'équilibres entre phases

Les échantillons se situant dans la région proche de Tl₅Te₃ ont été analysés à une vitesse de chauffage de 0,2 °C/min afin d'avoir une meilleure précision dans les mesures.

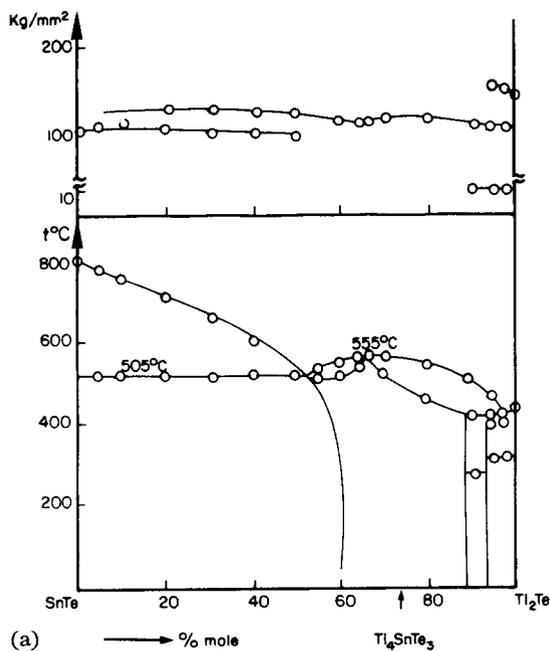
Deux composés à fusion congruente, Tl₄SnTe₃ et Tl₅Te₃ présentant chacun un domaine d'homogénéité, bordent cette coupe isoplèthe. Le diagramme d'équilibres entre phases de cette coupe (Fig. 5) présente une réaction eutectique. Le liquide eutectique de composition 0,6% en atome de Sn, 37,5% en atome de Te et 61,9% en atome de Tl ($N_{Tl} = 0,99$) cristallise à 435 °C selon la réaction de type e suivante (435 °C, e₇) (éq. 2):



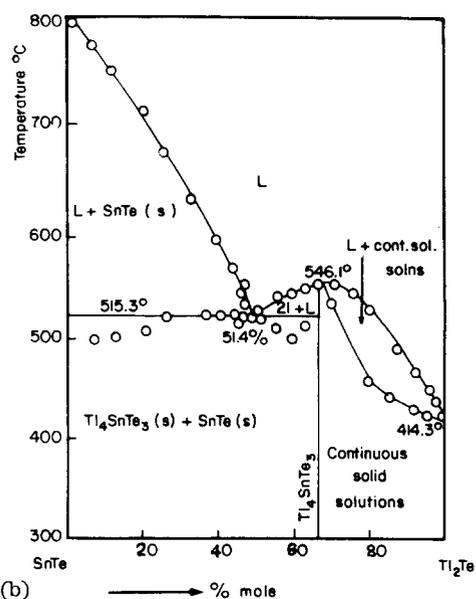
De part et d'autre de cette coupe isoplèthe, la vallée eutectique descend soit vers la péritexie transitoire U₂ à 300 °C (invariant du triangle secondaire Tl₄SnTe₃-Tl₅Te₃-TlTe) soit vers l'invariant monotectique L'₁ à 409 °C (Fig. 2, Tableau 2).

Cette coupe isoplèthe diphasée, limitée par deux composés à fusion congruente, joue le rôle de quasi-binaire car la vallée eutectique est en forme de selle.

Une étude fine dans la région comprise entre 2,5% en atome de Sn, 37,5% en atome de Te, 60% en atome de Tl (soit $N_{Tl} = 0,96$) et Tl₅Te₃ montre l'existence d'un palier étroit à 435 °C, température inférieure à celle de fusion de Tl₅Te₃. De plus, la rencontre des vallées, l'une issue de L'₁ invariant monotectique à 409 °C, l'autre issue de la péritexie transitoire U₂ à 300 °C (invariant du triangle secondaire Tl₄SnTe₃-



(a) —→ % mole



(b) —→ % mole

Fig. 3. Diagrammes d'équilibres entre phases de la coupe isoplèthes SnTe-Tl₂Te d'après Gotuk *et al.* [3] (a) et Gawel *et al.* [4] (b).

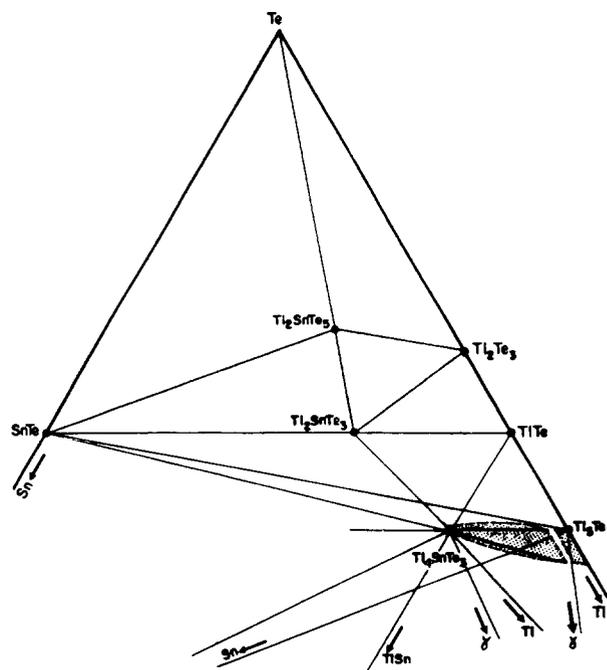


Fig. 4. Délimitation des domaines d'homogénéité de <Tl₄SnTe₄> et <Tl₅Te₃> à la température ambiante. — coupes; - - - délimitation du domaine d'homogénéité; ▨ domaines d'homogénéité.

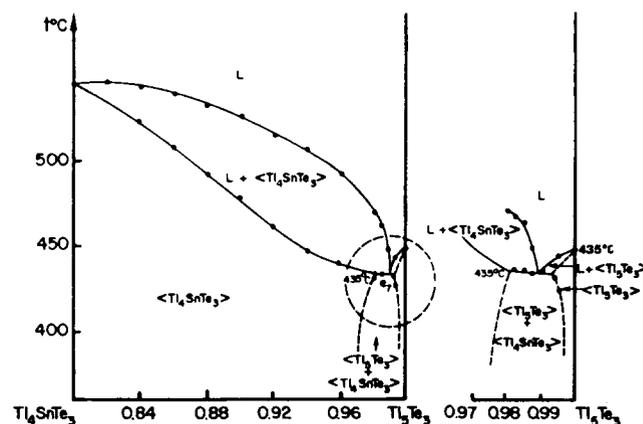


Fig. 5. Diagramme d'équilibres entre phases de la coupe isoplèthe Tl₄SnTe₃-Tl₅Te₃ (notre étude). —→ N_{Tl} = atome Tl/atome Tl + atome Sn.

TlTe-Tl₅Te₃) ne peut se faire dans le cas de la solution solide continue entre Tl₄SnTe₃ et Tl₅Te₃ (Fig. 2).

TABLEAU 3. Données cristallographiques du composé ternaire Tl₄SnTe₃

Système cristallin	Paramètres		Références
	a (Å)	c (Å)	
Quadratique	8,98	12,41	3, 17
Quadratique	8,830	13,023	19
Quadratique	8,836	13,052	24
Quadratique	8,815	13,044	Notre étude

4.3. Comparaison avec les travaux antérieurs

Cette coupe repose sur deux composés Tl₄SnTe₃ et Tl₅Te₃. Seule une étude structurale a été effectuée pour le composé Tl₅Te₃ [25, 26].

Gotuk *et al.* [3] ont étudié la coupe isoplèthe Tl₄SnTe₃-Tl₅Te₃ (Fig. 6). L'interprétation du diagramme d'équilibres entre phases fait apparaître une solution solide continue entre Tl₄SnTe₃ et Tl₅Te₃. Or, aucune étude fine n'a été effectuée entre 90% en mole de Tl₅Te₃ (soit N_{Tl} = 0,98 ou 1,23% en atome de Sn,

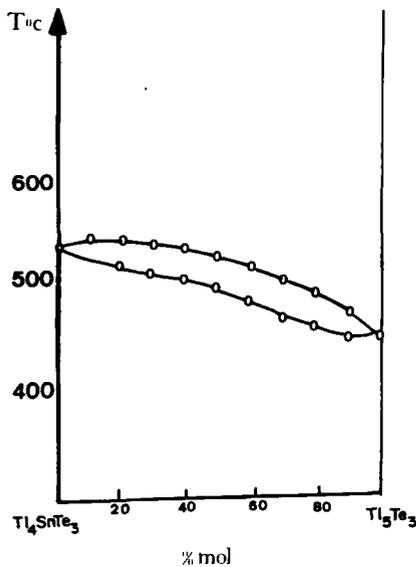


Fig. 6. Diagramme d'équilibres entre phases de la coupe isoplèthe Tl₄SnTe₃-Tl₅Te₃ d'après Gotuk *et al.* [3].

Tl₂Te (Fig. 7), eutectique qui n'a été confirmé que par une seule équipe de chercheurs [3, 17].

5. Conclusion

L'ensemble de nos analyses a permis de mettre en évidence deux coupe isoplèthes SnTe-Tl₄SnTe₃ et Tl₄SnTe₃-Tl₅Te₃ pouvant jouer le rôle de quasi-binaire. Plusieurs facteurs ont montré l'impossibilité de l'existence d'une solution solide totale entre Tl₄SnTe₃ et Tl₅Te₃ proposée par Gotuk *et al.* [3].

Ces deux lignes jouant le rôle de quasi-binaire permettent d'étudier le système ternaire en deux régions indépendantes. L'établissement des diagrammes d'équilibres entre phases de ces deux régions, le quadrilatère SnTe-Tl₄SnTe₃-Tl₅Te₃-Te et le pentagone SnTe-Sn-Tl-Tl₅Te₃-Tl₄SnTe₃, fera l'objet de publications ultérieures.

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 E. Dichi, G. Kra, R. Eholie et B. Legendre, *J. Alloys Comp.*, 194 (1993) 147.
- 2 *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 6 (1986) 602.
- 3 A. A. Gotuk, M. B. Babanly et A. A. Kuliev, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, 15 (1979) 1356.
- 4 W. Gawel, E. Zaleska et E. Maskiewicz, *J. Therm. Anal.*, 36 (1990) 2323.
- 5 A. P. Obukhov et N. S. Bubyreva, *Izv. Vest. Sekt. Fiz. Khim. Anal.*, 17 (1949) 276.
- 6 A. Rabenau, A. Stegherr et P. Eckermiv, *Z. Metallkd.*, 51 (1960) 295.
- 7 A. A. Toure, *Thèse de doctorat d'état es-Sciences*, Université d'Abidjan, 1989, No. 131.
- 8 Cruceanu, *Z. Metallkd.*, 60 (1969) 852.
- 9 L. I. Man, R. M. Imamov et L. G. Pinsker, *Kristallografiya*, 16 (1971) 122.
- 10 H. Hahn et W. Klinger, *Z. Anorg. Chem.*, 260 (1949) 110.
- 11 R. Castanet, C. Bergman, M. L. Michel et H. V. Kehiaian, *Z. Metallkd.*, 68 (1977) 342.
- 12 R. Castanet, M. Gilbert et C. Bergman, *Z. Metallkd.*, 69 (1978) 298.
- 13 B. I. Kazandzhan, A. A. Labanov, I. Selin Yu et A. A. Tsurikov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 196 (1971) 96.
- 14 J. Terpilowski et E. Zaleska, *Rocz. Chem.*, 37 (1963) 193.
- 15 M. N. Abdul'Salyamova et A. Abdurakhimov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 17 (1977) 42.
- 16 M. M. Asadov, M. B. Babanly et A. A. Kuliev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 13 (1977) 1407.
- 17 M. B. Babanly, A. A. Gotuk et A. A. Kuliev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 15 (1979) 1292.
- 18 V. P. Vasil'ev, A. V. Nikol'skaya, Ya. J. Gerasimov et A. F. Kuznetsov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 4 (1968) 1040.

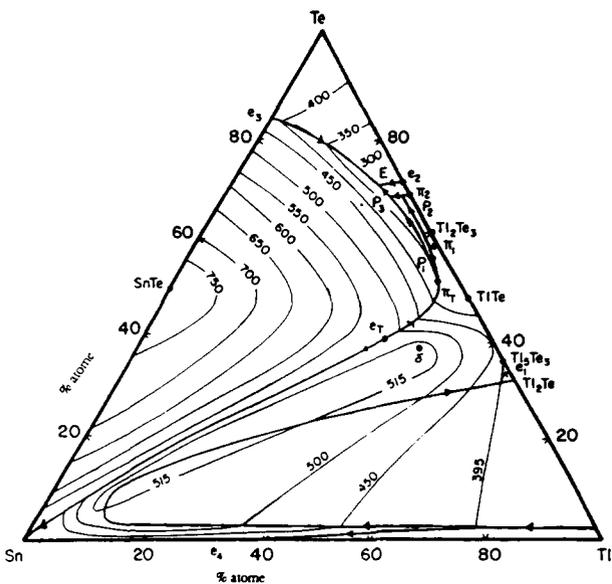


Fig. 7. Vue générale des isothermes et des nappes de cristallisation primaire du système ternaire Tl-Sn-Te d'après Gotuk *et al.* [3].
— isothermes; — vallées eutectiques et lignes péritectiques;
— limite de la zone de démixtion.

37,04% en atome de tellure et 61,73% en atome de thallium) et Tl₅Te₃, région où nous situons le palier eutectique. De plus, l'observation de l'allure de la courbe, entre ces deux compositions montre que le solidus aurait des températures inférieures à celle de fusion de Tl₅Te₃. Le solidus devrait alors présenter un minimum près de Tl₅Te₃. Par ailleurs, l'existence d'une solution solide continue entre Tl₄SnTe₃ et Tl₅Te₃ ne permet pas le passage d'une vallée eutectique. Si bien que la vallée se dirigeant vers la zone de démixtion est issue d'un eutectique binaire situé entre Tl₅Te₃ et

- 19 R. Chami, *Thèse de doctorat de 3ème cycle, spécialité: Sciences des matériaux*, Université de Montpellier, 1983.
- 20 G. Brun, M. Boubaly, J. C. Tedenac, R. M. Ayrat et B. Legendre, *Thermochim. Acta*, 165 (1990) 93.
- 21 F. I. Aliev, D. L. Ism Ailov et R. B. Shafizade, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 23 (1987) 1643.
- 22 K. C. Barua et A. Goswami, *Surf. Sci.*, 14 (1969) 415.
- 23 N. M. Khym et S. I. Mudryi, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 17 (1981) 1582.
- 24 Yu. V. Voroshilov, M. I. Gurzan, L. L. Kish et L. V. Lada, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 24 (1988) 1479.
- 25 A. A. Toure, G. Kra, R. Eholie, J. Olivier-Fourcade et J. C. Jumas, *J. Solid State Chem.*, 87 (1990) 229.
- 26 I. Schewe, P. Böttcher et H. G. Schnering, *Z. Kristallogr.*, 188 (1989) 287.