

## La Phase $\overline{\text{ZrTe}_2}$ Non-stoéchiométrique

A. GLEIZES ET Y. JEANNIN

*U.E.R. de Chimie Inorganique et Laboratoire Associé au C.N.R.S. N° 160, Université Paul Sabatier, Toulouse, France*

Received July 26, 1971

La phase non-stoéchiométrique  $\overline{\text{ZrTe}_2}$  caractérisée par une maille du type C6 a été étudiée sur des composés préparés par synthèse directe à partir des éléments à 800°C. Les limites du domaine homogène, déterminées d'après les clichés de poudre et les mesures des paramètres, correspondent aux rapports  $\text{Te}/\text{Zr} = 1.735$  et  $\text{Te}/\text{Zr} = 1.45$  exprimés en atomes. A la limite supérieure  $\text{Te}/\text{Zr} = 1.735$ , le cristal contient des lacunes de tellure, les unes vides, les autres remplies par du zirconium. Quand  $\text{Te}/\text{Zr}$  décroît des atomes de zirconium supplémentaires viennent combler progressivement les lacunes disponibles. Quand elles sont toutes remplies, c'est-à-dire à partir du rapport  $\text{Te}/\text{Zr} = 1.60$ , les atomes de zirconium s'insèrent entre les feuillettes de tellure. Les variations de paramètres sont interprétées en fonction de ce modèle.

Nonstoichiometric  $\overline{\text{ZrTe}_2}$  phase characterized by a C6 structure type has been studied on compounds prepared at 800°C by direct synthesis. The limits of the homogeneous phase, determined from lattice constant measurements and X-ray powder pattern photographs, are  $\text{Te}/\text{Zr} = 1.735$  and  $\text{Te}/\text{Zr} = 1.45$ . If  $1.735 > \text{Te}/\text{Zr} > 1.60$ , the crystal contains tellurium vacancies and zirconium atoms substituting some tellurium atoms. When all tellurium vacancies are filled up, that is if  $1.60 > \text{Te}/\text{Zr} > 1.45$ , zirconium additional atoms are inserted between tellurium planes until the lowest tellurium limit is reached. Lattice constant variations are interpreted through this model.

### Introduction

Les dichalcogénures des métaux de transition de la colonne IV cristallisent dans le système C6-CdI<sub>2</sub> et sont connus pour présenter des écarts notables à la stœchiométrie. Désirant aborder l'étude du système zirconium-sélénium-tellure, il est apparu nécessaire de reprendre la détermination des domaines homogènes  $\overline{\text{ZrSe}_2}$  et  $\overline{\text{ZrTe}_2}$ . Les résultats obtenus sur la phase  $\overline{\text{ZrSe}_2}$  ont été publiés précédemment (1): le domaine d'homogénéité s'étend entre les compositions  $\text{ZrSe}_{1.945}$  et  $\text{ZrSe}_{1.850}$  pour une température de préparation de 800°C, et la non-stoéchiométrie est liée au remplissage progressif par du zirconium des lacunes de sélénium qui existent dans le composé le plus riche en sélénium. Faisant suite à ce travail, nous présentons ici les conclusions relatives au ditellure de zirconium.

Hahn et Hess (2) d'une part, McTaggart et Wadsley (3) d'autre part, ont étudié simultanément et indépendamment le système zirconium-tellure. Hahn et Ness ont préparé par synthèse directe à 850°C une gamme de composés dont

les compositions s'étalent de  $\text{ZrTe}_{2.0}$  à  $\text{ZrTe}_{0.8}$ . Ils ont trouvé qu'entre ces deux compositions s'étend un large domaine homogène dont le type de cristallisation passe progressivement de C6-CdI<sub>2</sub> pour  $\text{ZrTe}_2$  à B8-NiAs pour  $\text{ZrTe}$ , peut-être coupé par la présence suspectée d'une surstructure aux environs de la composition  $\text{ZrTe}_{1.30}$ .

McTaggart et Wadsley (3) ont obtenu par décomposition du tritellure  $\text{ZrTe}_3$  à 900°C le composé  $\text{ZrTe}_{1.7}$  qu'ils ont rattaché au type C6, et par synthèse directe les composés  $\text{Zr}_2\text{Te}_3$  et  $\text{ZrTe}$  qu'ils ont rattachés respectivement aux types C6-B8 et B8.

Reprenant cette étude, nous avons tenté de préciser l'étendue du domaine homogène de la phase non-stoéchiométrique  $\overline{\text{ZrTe}_2}$  et la nature des défauts, en utilisant les méthodes classiques de mesures des paramètres et de la densité.

### Préparation et Analyse

Les tellures de zirconium sont préparés de la même façon que les sélénures (1) à quelques

détails expérimentaux près. Le zirconium (granulométrie 100 mesh; pureté 99.5%) et le tellure pulvérulent (pureté 99.8%) sont placés dans des creusets d'alumine frittée introduits dans des ampoules de silice brasquées et scellées sous un vide de l'ordre de  $10^{-4}$  Torr. Le brasquage, obtenu par cracking de quelques gouttes d'acétone à 1000°C, est destiné à renforcer la protection de la silice contre l'attaque du zirconium: il est notoire en effet que cette réaction parasite est plus développée dans le cas des tellures que dans celui des séléniures.

Les compositions exprimées par le rapport  $n = \text{nombre d'atomes de Te} / \text{nombre d'atomes de Zr}$ , sont déterminées par la pesée des quantités d'éléments avec une erreur relative de 0.15%. Les combinaisons préparées correspondent à des valeurs de  $n$  variant de 2 à 0.75.

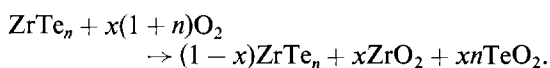
La réaction zirconium-tellure se fait au cours d'un premier chauffage à 500°C pendant deux jours. On élève ensuite et maintient la température à 800°C pendant une semaine. Les produits obtenus dans ces conditions ne sont pas homogènes. Il faut les broyer et les remettre au four. Pour éviter l'oxydation, rapide à l'air (2), des tellures, le broyage est effectué sous atmosphère d'azote sec en boîte à gants. Le second traitement thermique est prolongé à 800°C pendant trois semaines. En fin de traitement les ampoules sont refroidies à l'air, puis ouvertes en boîte à gants. Les poudres obtenues ont un aspect homogène; leur couleur varie du brun au gris quand la teneur en tellure diminue.

Les clichés de rayons X effectués suivant la méthode Seeman-Bohlin, avec le rayonnement monochromatisé de la raie  $K\alpha$  du cuivre, mettent en évidence l'existence d'un large domaine non-stoéchiométrique. En outre ils révèlent que les produits obtenus ne sont pas toujours chimiquement purs: ils contiennent souvent un peu de zircone, et même parfois, quand  $n$  n'est pas voisin de 2, du silicotellure de zirconium  $\text{ZrSiTe}$  (4-6).

Le silicotellure de zirconium est le produit d'une légère attaque de la silice qu'il est difficile d'éviter au cours de la synthèse. Cette réaction a lieu à l'extrémité de l'ampoule où la pellicule protectrice de carbone se décolle au moment du scellement. Les vapeurs de tellure réagissent à cet endroit sur la silice qui n'est plus protégée. Le silicotellure se trouve sur les parois de l'ampoule et quelquefois dans la poudre. Cette réaction qui modifie le rapport  $n$  fixé par pesée, n'a pas lieu de manière sensible au cours du

premier traitement thermique; elle intervient surtout lors du second traitement dont la durée à cet égard est un inconvénient. Cependant il est important de noter que la formation de cette impureté n'est pas systématique.

Quant à la zircone, on la trouve dans la majorité des produits de synthèse. Le mécanisme de sa formation n'a pu être expliqué que tardivement dans le cours de ce travail. Une étude approfondie a permis d'établir qu'elle ne se forme pas au cours des périodes de chauffage, mais pendant le broyage intermédiaire en boîte à gants et qu'elle est le résultat d'une oxydation légère par des traces d'oxygène contenues dans l'azote, suivant le schéma:



On remarque en effet que la concentration en zircone, mesurée par le rapport des intensités des raies de diffraction (111) de la zircone et (002) du tellure, est la même avant et après le second traitement thermique: ainsi, s'il ne se forme pas de zircone au cours du second traitement thermique, il est logique d'admettre qu'il ne s'en forme pas non plus au cours du premier. La formation de zircone intervient donc entre les deux traitements thermiques. Enfin la mesure de ces mêmes rapports intensité (111)/intensité (002) montre qu'il se forme trois à quatre fois moins de zircone quand on prend soin de désoxygéner l'azote par passage sur du cuivre à 500°C. Ajoutons que l'action mécanique du broyage est déterminante. En effet, abandonnés sans être broyés sous courant d'azote sec mais non désoxygéné, les tellures se dégradent beaucoup plus lentement.

Ainsi, en fin de synthèse, les tellures peuvent contenir du silicotellure de zirconium, de la zircone et de l'oxyde tellureux. Il faut en fait distinguer deux sortes de composés: d'une part ceux qui ne contiennent pas de silicotellure de zirconium et dont la composition est peu différente de la composition fixée par pesée, d'autre part, ceux qui contiennent du silicotellure et dont la composition est trop différente de la composition initiale pour qu'on néglige les effets de cette réaction secondaire. Pour mesurer les nouveaux rapports  $\text{Te}/\text{Zr}$ , un simple grillage dans un courant d'air ne suffit pas. Il faut déterminer également les concentrations en impuretés. Une tentative dans ce sens a été faite en utilisant une méthode de densitométrie sur les raies de diffraction les plus intenses de la zircone et du silicotellure de zirconium. Ces

mesures se sont révélées peu précises. Elles ont cependant le mérite de montrer que les rapports masse d'impureté/masse de tellurure sont compris entre 0 et 0.1 pour chaque impureté. Mais la trop faible précision des résultats d'une telle analyse ne permet pas de les utiliser. Tout au plus peut-on de la sorte connaître la teneur maximale en impuretés.

### Détermination des Caractéristiques de la Phase Non-stoéchiométrique

Les paramètres ont été calculés par la méthode de moindres carrés exposée précédemment (1, 7): les raies de diffraction sont enregistrées au moyen d'un diffractomètre Siemens muni d'un moteur d'avance pas à pas et d'un mono-

chromateur arrière. Pour éviter leur destruction par l'air, les échantillons sont maintenus sous atmosphère d'azote sec. La longueur d'onde utilisée est celle de la raie  $K\alpha$  du cuivre. Les écarts types moyens sont de  $4.10^{-4}$  Å pour  $a$  et  $6.10^{-4}$  Å pour  $c$ .

Les résultats figurent dans le Tableau I. Dans ce tableau, les compositions marquées d'un astérisque sont celles fixées par pesée des composés qui ne contiennent pas de silicotellurure de zirconium en fin de synthèse. C'est avec ces valeurs qu'ont été construites les courbes de variation des paramètres (Fig. 1). Les compositions des autres échantillons contenant du silicotellurure de zirconium ont été déterminées a posteriori à l'aide de ces courbes. Pour chaque composé, les courbes  $a(\text{Te/Zr})$  et  $c(\text{Te/Zr})$

TABLEAU I

## VALEURS DES PARAMÈTRES ET DES DENSITÉS

Les deux valeurs de densité données représentent, l'une la mesure, l'autre la mesure corrigée en fonction du taux maximal possible d'impuretés.

$n = \text{Te/Zr}$	Impuretés	$a$ (Å)	$c$ (Å)	Densités	Masse de la maille élémentaire	
<b>HORS DE LA PHASE</b>						
1.800*	ZrO <sub>2</sub> -TeO <sub>2</sub>	3.9509	6.6244			
1.790*	ZrO <sub>2</sub> -TeO <sub>2</sub>	3.9515	6.6251			
1.770*	ZrO <sub>2</sub> -TeO <sub>2</sub>	3.9504	6.6236			
1.733*	ZrO <sub>2</sub> -TeO <sub>2</sub>	3.9507	6.6238			
<b>DANS LA PHASE</b>						
1.714*	sans	3.9529	6.6294	6.21	335.5	
1.702*	ZrO <sub>2</sub> -TeO <sub>2</sub>	3.9521	6.6259			
1.700*	sans	3.9530	6.6299	6.23	336.7	
1.687	ZrSiTe	3.9528	6.6300	6.19-6.21	334.5-335.5	
1.684	ZrSiTe	3.9532	6.6296	6.22-6.24	336.3-337.3	
1.680	ZrSiTe	3.9532	6.6308	6.21-6.23	335.7-336.7	
1.678	ZrSiTe	3.9534	6.6305	6.23-6.25	336.5-337.5	
1.676	ZrSiTe	3.9535	6.6310	6.20-6.22	335.3-336.3	
1.670	ZrSiTe	3.9539	6.6315			
1.654	ZrO <sub>2</sub> -TeO <sub>2</sub>	3.9545	6.6339	6.25-6.37	338.2-344.7	
1.638*	ZrO <sub>2</sub> -TeO <sub>2</sub>	3.9545	6.6348	6.14-6.24	332.4-338.0	
1.632	ZrO <sub>2</sub> -TeO <sub>2</sub>	ZrSiTe	3.9556	6.6362	6.21-6.34	336.4-343.4
1.626	ZrO <sub>2</sub> -TeO <sub>2</sub>	ZrSiTe	3.9560	6.6372		
1.602*	ZrO <sub>2</sub> -TeO <sub>2</sub>		3.9600	6.6419	6.24-6.41	339.1-348.3
1.597*	ZrO <sub>2</sub> -TeO <sub>2</sub>		3.9576	6.6385		
1.597	ZrO <sub>2</sub> -TeO <sub>2</sub>	ZrSiTe	3.9581	6.6394	6.19-6.34	336.0-344.1
1.580	ZrO <sub>2</sub> -TeO <sub>2</sub>	ZrSiTe	3.9587	6.6428	6.14-6.25	333.5-340.0
1.554*	ZrO <sub>2</sub> -TeO <sub>2</sub>		3.9600	6.6497	6.26-6.41	340.6-348.7
1.521*	ZrO <sub>2</sub> -TeO <sub>2</sub>		3.9622	6.6600	6.27-6.42	342.0-350.2
1.504	ZrO <sub>2</sub> -TeO <sub>2</sub>	ZrSiTe	3.9624	6.6605		
1.495*	ZrO <sub>2</sub> -TeO <sub>2</sub>		3.9617	6.6607	6.28-6.43	342.5-350.7
1.470*	ZrO <sub>2</sub> -TeO <sub>2</sub>		3.9645	6.6682	6.27-6.42	342.8-351.0

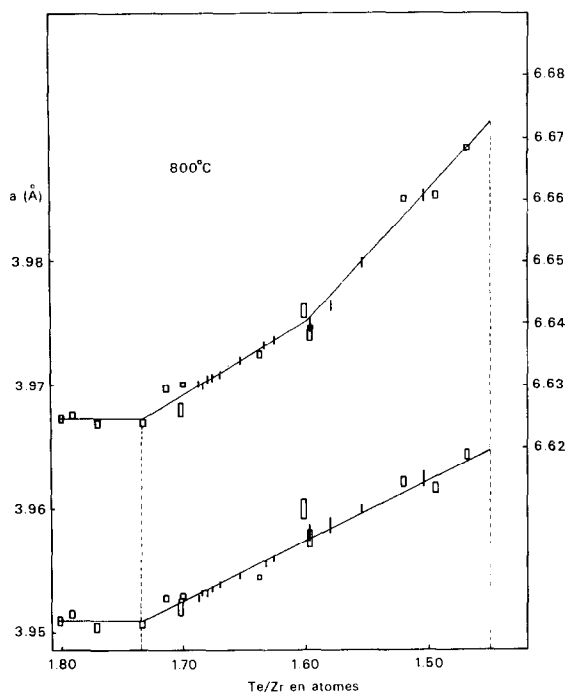


FIG. 1. Variations des paramètres en fonction de la composition: la courbe inférieure est relative au paramètre  $a$ , et la courbe supérieure au paramètre  $c$ . Les rectangles correspondent à des tellurures de compositions déterminées expérimentalement alors que les segments verticaux correspondent à des compositions déduites des courbes de paramètres (voir texte).

fournissent deux valeurs du rapport  $\text{Te}/\text{Zr}$  toujours très voisines l'une de l'autre. C'est la valeur moyenne qui a été choisie et portée dans le Tableau I.

L'examen de ces courbes montre que la composition limite riche en tellure correspond au rapport  $\text{Te}/\text{Zr} = 1.735$ , car il apparaît une discontinuité dans les variations des paramètres. Sur les clichés de poudre cette limite est marquée par l'apparition des raies du tritellure de zirconium quand le rapport  $\text{Te}/\text{Zr}$  est supérieur à 1.73.

Du côté pauvre en tellure, fixer la limite précise est plus difficile. Entre les rapports  $\text{Te}/\text{Zr} = 1.47$  et  $\text{Te}/\text{Zr} = 1.43$  apparaissent quelques raies supplémentaires qui s'indexent avec l'ensemble des autres raies à condition de multiplier le paramètre  $c$  par 2, et qui indiquent l'existence d'une surstructure que nous appellerons phase  $(a, 2c)$ . C'est sur la base de l'apparition des raies faibles de surstructure qu'a été fixée la limite inférieure, détermination rendue encore plus délicate par l'absence d'un dosage précis  $\text{Te}/\text{Zr}$  et par la formation occasionnelle d'impuretés. Il faut cependant souligner que deux

composés ne contenant pas de silicotellure de zirconium ont été obtenus au voisinage de cette limite. Il s'agit de  $\text{ZrTe}_{1.47}$  qui appartient à la phase  $\text{ZrTe}_2$ , et de  $\text{ZrTe}_{1.425}$  qui présente des raies de surstructure. A partir de ces observations déduites de clichés de poudre, nous fixerons la limite pauvre en tellure à  $\text{ZrTe}_{1.45 \pm 0.02}$ .

Remarquons enfin que si le paramètre  $a$  augmente de façon continue quand le rapport  $\text{Te}/\text{Zr}$  diminue, l'augmentation du paramètre  $c$  n'est pas continue: la pente est plus forte quand le rapport  $\text{Te}/\text{Zr}$  devient inférieur à 1.60.

Les densités ont été mesurées, comme pour les diséléniures, par la méthode de la pousée d'Archimède. L'appareillage a été modifié de manière à manipuler les produits constamment sous azote. Le liquide utilisé est le 1,1,2,2-tétra-bromoéthane. La précision sur les mesures est de l'ordre de 1/1000.

On peut s'interroger sur la validité des valeurs des densités du fait de la présence des impuretés. Ce point peut être discuté en tenant compte du fait que les taux d'impuretés varient dans les limites connues et définies plus haut. La densité des tellurures est de l'ordre de 6.2 et celle du

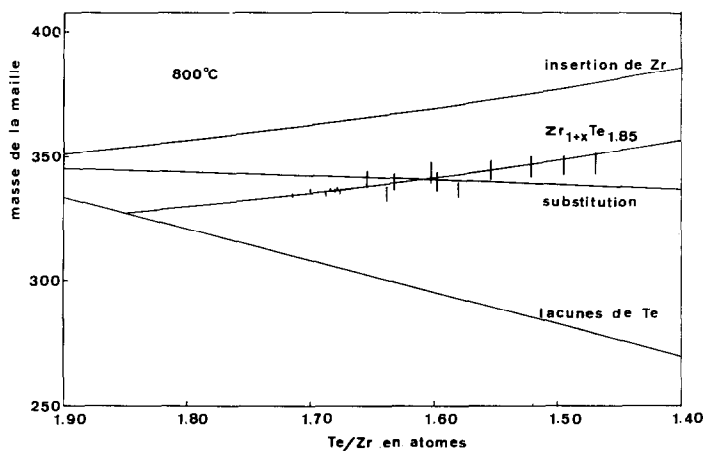


FIG. 2. Détermination des défauts responsables de la non-stoéchiométrie dans la phase  $\text{ZrTe}_2$ . Les segments correspondent aux incertitudes sur les mesures expérimentales; leurs longueurs dépendent de la nature des impuretés présentes dans chaque composé.

silicotellure de zirconium de 6.3. La présence de cette impureté influe donc très peu sur la densité, de l'ordre de 0.3% pour une teneur de 10%. Par contre les densités de la zircone et de l'oxyde tellureux valent respectivement 5.60 et 5.91. Quand la teneur en zircone est maximale et égale à 10%, à laquelle correspond une teneur en oxyde tellureux de l'ordre de 20%, la densité est faussée de 2%.

La masse de la maille élémentaire calculée à partir des mesures des paramètres et de la densité n'est aussi connue qu'avec une certaine incertitude du fait de la présence possible des impuretés en quantités difficiles à connaître. Sur la Fig. 2, elle est représentée pour chaque composé par un segment de droite dont les extrémités correspondent, l'une à un taux d'impuretés nul, l'autre au taux d'impuretés maximal. Ce segment est petit quand le tellure correspondant ne contient que du silicotellure de zirconium et plus long quand il renferme de la zircone et de l'oxyde tellureux. On a représenté également sur la Fig. 2 les courbes théoriques correspondant aux trois types de défauts: lacunes de tellure, substitution de tellure par du zirconium et insertion de zirconium.

### Discussion

Quand la température de préparation est  $800^\circ\text{C}$ , la phase  $\text{ZrTe}_2$  est limitée par les composés  $\text{ZrTe}_{1.735}$  et  $\text{ZrTe}_{1.45}$ . On remarque qu'il n'est pas possible à cette température de synthétiser le composé stoéchiométrique. C'est un phénomène

général pour les chalcogénures des éléments de la colonne IVa. La comparaison des limites de la phase  $\text{ZrTe}_2$  avec celles des phases  $\text{ZrSe}_2$  ( $\text{ZrSe}_{1.945}$ – $\text{ZrSe}_{1.850}$ ) et  $\text{ZrS}_2$  ( $\delta$ ) ( $\text{ZrS}_{1.99}$ – $\text{ZrS}_{1.96}$ ) préparées dans les mêmes conditions et à la même température, montre que le rapport chalcogène/zirconium le plus riche en chalcogène décroît lorsque l'on passe du soufre au sélénium et au tellure, révélant la plus grande instabilité thermique du tellure par rapport au sélénium, lui-même moins stable que le sulfure. On remarque également que la largeur du domaine homogène augmente quand s'accroît le caractère métallique du chalcogène.

La phase  $\text{ZrTe}_2$  apparaît moins large que ne l'ont indiqué Hahn et Ness (2). Cependant, du côté riche en tellure, la limite trouvée est en bon accord avec celle observée par McTaggart et Wadsley (3) qui, par décomposition du tritellure de zirconium à  $900^\circ\text{C}$ , ont obtenu le composé  $\text{ZrTe}_{1.7}$ . À l'extrémité pauvre en tellure, l'apparition de la phase ( $\alpha$ ,  $2c$ ) dont nous n'avons pas étudié l'étendue, indique que la transition entre les types de cristallisation C6 et B8 n'est pas continue.

Considérons maintenant la variation de la masse de la maille en fonction de la composition (Fig. 2). Quand le rapport  $\text{Te}/\text{Zr}$  diminue, la masse augmente; les points expérimentaux s'alignent le long d'une courbe moyenne qui coupe la droite relative aux lacunes au point d'abscisse  $\text{Te}/\text{Zr} = 1.85 \pm 0.01$ . On peut interpréter ce résultat en considérant que lorsque le rapport  $\text{Te}/\text{Zr}$  diminue, des atomes de zirconium

pénètrent dans le réseau qui est lacunaire en tellure et viennent occuper ces positions vides. La formule générale du ditellurure de zirconium est donc  $Zr_{1+x}Te_{1.85}$ . McTaggart et Wadsley (3) avaient attribué aux produits  $ZrTe_{1.7}$  et  $ZrTe_{1.5}$  les formules  $Zr_{1.12}Te_{1.90}$  et  $Zr_{1.26}Te_{1.90}$ , soit la formule générale  $Zr_{1+x}Te_{1.90}$ , voisine de celle que nous proposons.

En première analyse ce type de défaut apparait identique à celui mis en évidence pour le diséléniure de zirconium (1). La formule proposée était  $Zr_{1+x}Se_{1.945}$ , les limites de la phase correspondant à  $x=0$  et  $x=0.055$ . Quand  $x$  est nul, le réseau contient des lacunes de sélénium. Quand  $x$  vaut 0.055, le nombre d'atomes de zirconium qui ont pénétré dans le réseau est égal au nombre de lacunes de sélénium: c'est la limite de phase. Enfin, quand  $x$  augmente, le paramètre  $c$  augmente, tandis que le paramètre  $a$  diminue. Ces résultats nous avaient amenés à conclure que les atomes de zirconium viennent se placer dans les lacunes de sélénium jusqu'à les combler toutes.

Dans le cas du ditellurure  $Zr_{1+x}Te_{1.85}$ , on note toutefois des différences importantes. Tout d'abord, la limite riche en tellure  $ZrTe_{1.735}$  ne correspond pas à  $x=0$  mais à  $x=0.066$ . De plus, quand  $x$  augmente, la phase s'étend au-delà du composé dans lequel le nombre d'atomes de zirconium introduits dans le réseau est égal au nombre de lacunes de tellure: ce composé, qui correspond au rapport  $Te/Zr = 1.85/1 +$

$0.15 = 1.61 \pm 0.02$ , est situé au milieu du domaine homogène. Enfin, quand la teneur en zirconium s'accroît, les deux paramètres augmentent, et le paramètre  $c$  présente une discontinuité de variation précisément quand le rapport  $Te/Zr$  est égal à 1.60.

La concordance entre la composition pour laquelle on observe la discontinuité du paramètre  $c$  et celle pour laquelle le nombre d'atomes de zirconium pénétrés dans le réseau est égal au nombre de lacunes du composé le plus riche en tellure, permet de proposer l'interprétation suivante. Dans le composé le plus riche en tellure,  $Zr_{1+0.066}Te_{1.85}$ , il manque 0.15 atome de tellure par maille: ses sites sont soit lacunaires, soit occupés par du zirconium. Quand le rapport  $Te/Zr$  diminue, les atomes de zirconium qui pénètrent dans le réseau viennent occuper les sites lacunaires [(1) sur Fig. 3]. Ce mécanisme s'achève quand il n'y a plus de sites lacunaires, c'est-à-dire au voisinage de la composition  $ZrTe_{1.60}$ . A partir de cette composition, le zirconium en excès ne peut se placer qu'en position d'insertion entre les feuillets de tellure [(2) sur Fig. 3]. Rappelons que nous avons affaire à une structure en couches suivant la séquence  $-Zr-Te-Te-Zr-$  qui se prête particulièrement bien au mécanisme d'insertion. Ainsi le zirconium qui pénètre dans le réseau vient occuper les sites lacunaires en tellure quand le rapport  $Te/Zr$  est supérieur à 1.60

$[Zr_1Zr(Te)_{0.066+x}Te_{1.85}V_{Te_{0.084-x}}]$ , puis les sites interstitiels quand le rapport  $Te/Zr$  est inférieur à 1.60  $[Zr_1Zr(Te)_{0.15}Zr_xTe_{1.85}]$ .

Une fois admis ce processus de création des défauts, quelle interprétation peut-on donner du sens de variation des paramètres en fonction de la composition? L'augmentation des paramètres quand le rapport  $Te/Zr$  est inférieur à 1.60 est la conséquence inéluctable du mécanisme d'insertion proposé pour cette partie de la phase. Il est également tout-à-fait normal d'observer que le paramètre  $c$  augmente davantage quand il y a insertion, donc écartement des couches de tellure parallèlement à l'axe ternaire, que lorsque le zirconium vient combler des sites lacunaires. Il est par contre plus délicat de rendre compte de l'augmentation des paramètres quand le rapport  $Te/Zr$  est supérieur à 1.60. Dans cette partie de la phase, le processus de remplissage des lacunes de tellure par des atomes de zirconium est le même que dans la phase  $ZrSe_2$ . Mais si, comme dans le diséléniure, le paramètre  $c$

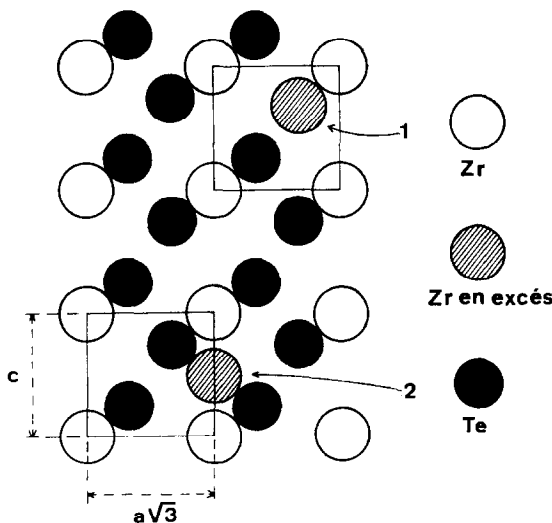


FIG. 3. Plan (110): (1) remplissage d'une lacune de tellure par un atome de zirconium ( $Te/Zr > 1.60$ ); (2) insertion d'un atome de zirconium ( $Te/Zr < 1.60$ ).

augmente quand la phase s'enrichit en zirconium, on constate que le paramètre  $a$  augmente également alors qu'il diminue dans le diséléniure. Cette différence de comportement du paramètre  $a$  suggère qu'il existe une modification du mode de liaison entre le chalcogène et le zirconium quand on passe du sélénium au tellure. Le tellure a un caractère plus métallique que le sélénium, lui-même plus métallique que le soufre. Il n'est donc pas illogique d'admettre que la liaison zirconium-chalcogène évolue vers un type de plus en plus métallique quand on passe du soufre au sélénium et au tellure. Le changement de nature de la liaison implique une variation des dimensions respectives des atomes de zirconium et de chalcogène. Si pour une liaison ionique, ou tout au moins fortement polarisée, le chalcogène est plus gros que le zirconium, c'est l'inverse qui se produit si l'on envisage une liaison métallique. Ainsi, les rayons des éléments, tirés des structures du tellure et du zirconium, valent, d'après les constantes de leur réseau respectif, 1.43 Å (9) et 1.60 Å (10): le zirconium est donc plus gros que le tellure. Sans que le sens du rapport des rayons soit modifié, on pourrait même peut-être envisager une liaison légèrement polarisée puisque la distance Zr-Te observée est 2.83 Å. Dès lors, le remplissage d'une lacune de tellure par un atome de zirconium plus gros que le tellure devrait provoquer une dilatation de la maille en accord avec l'expérience.

Ces considérations sur la nature de la liaison zirconium-tellure ne sont qu'une approche grossière d'un problème complexe. Toutefois, puisque les paramètres augmentent quand du zirconium pénètre dans les lacunes de tellure, nous conclurons, sans avoir la prétention d'émettre une vérité définitive, qu'il ne paraît pas absurde d'envisager que le tellure et le zirconium soient, dans le ditellure de zirconium non-stoéchiométrique, dans un état voisin de l'état métallique. Ce mode de liaison est d'ailleurs confirmé par des mesures de résistivité faites par McTaggart (11) qui a trouvé un mode de conduction métallique pour  $ZrTe_{1.00}$ ,  $ZrTe_{1.50}$ ,  $ZrTe_{1.70}$ , et  $ZrTe_{2.90}$ .

### Conclusion

En résumé, le ditellure de zirconium préparé à 800°C présente des écarts notables à la stœ-

chiométrie, le domaine homogène comprenant tous les composés définis par les rapports Te/Zr, exprimés en atomes, compris entre 1.45 et 1.735.

Les mesures de la masse de la maille mettent en évidence un type de défaut complexe: le réseau du composé limite riche en tellure contient des lacunes de tellure (en moyenne 0.15 par maille) dont certaines (en moyenne 0.066 par maille) sont comblées par des atomes de zirconium. Quand le rapport Te/Zr diminue, des atomes de zirconium comblent progressivement le reste de ces lacunes jusqu'à ce quelles soient toutes remplies, c'est-à-dire jusqu'à la composition  $ZrTe_{1.60}$ . Au delà, le zirconium s'insère entre les feuillets de tellure. Les paramètres  $a$  et  $c$  augmentent tout au long de la phase, et le paramètre  $c$  subit un accroissement plus rapide dès qu'intervient le mécanisme d'insertion. Par rapport à ce qui est observé à propos de la phase non-stoéchiométrique  $ZrSe_2$ , l'augmentation du paramètre  $a$  pendant le processus de remplissage des lacunes nous amène à proposer un mode de liaison métallique entre le zirconium et le tellure.

L'analogie entre les phases  $\overline{ZrSe_2}$  et  $\overline{ZrTe_2}$  permet de penser que ces deux composés non-stoéchiométriques peuvent former ensemble un important domaine de solutions solides. Des travaux préliminaires faits dans ce sens sur le système ternaire zirconium-sélénium-tellure confirment cette tendance.

### Références

1. A. GLEIZES ET Y. JEANNIN, *J. Solid State Chem.* **1**, 180 (1970).
2. H. HAHN ET P. NESS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **302**, 136 (1959).
3. K. F. McTAGGART ET A. D. WADSLEY, *Aust. J. Chem.* **11**, 445 (1958).
4. F. JELLINEK ET H. HAHN, *Naturwissenschaften* **49**, 103 (1962).
5. A. J. KLEIN HANEVELD ET F. JELLINEK, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **83**, 776 (1964).
6. H. ONKEN, K. VIERHEILIG, ET H. HAHN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **333**, 267 (1964).
7. A. A. COX, *Acta Crystallogr.* **23**, 1113 (1967).
8. N. RAPHAEL, thèse, Toulouse, 1970.
9. A. J. BRADLEY, *Phil. Mag.* **48**, 477 (1924).
10. R. B. RUSSELL, *J. Appl. Phys.* **24**, 232 (1953).
11. K. F. McTAGGART, *Aust. J. Chem.* **11**, 471 (1958).