

# Spectroscopie Mössbauer de l'étain 119 et du tellure 125 des composés ternaires du système thallium–étain–tellure

E. Dichi,<sup>\*1</sup> G. Kra,<sup>\*</sup> R. Eholié,<sup>\*</sup> G. Zégbé,<sup>†2</sup> M. L. Elidrissi Moubtassim,<sup>†</sup> J. C. Jumas,<sup>†</sup> J. Olivier-Fourcade,<sup>†</sup> et G. Langouche<sup>‡</sup>

<sup>\*</sup>Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences et Techniques d'Abidjan, Université Nationale de Côte d'Ivoire, 22 B.P. 582, Abidjan 22, Côte d'Ivoire; <sup>†</sup>Laboratoire de Physicochimie des Matériaux Solides, Université Montpellier II—Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France; et <sup>‡</sup>Instituut Voor Kern-en Stralingsfysika, Celestijnenlaan 200 D, 3030 Leuven, Belgique

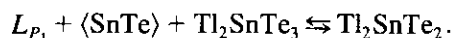
Received February 8, 1993; in revised form October 22, 1993; accepted October 25, 1993

The three compounds  $Tl_2SnTe_5$ ,  $Tl_2SnTe_3$ , and  $Tl_4SnTe_3$  in the thallium–tin–tellurium system have been isolated. The crystal structure of  $Tl_4SnTe_3$  is not known. The electronic local order around tin and tellurium has been characterized by means of Mössbauer spectroscopy ( $^{119}Sn$  and  $^{125}Te$ ). According the crystal structure of  $Tl_2SnTe_5$  and  $Tl_2SnTe_3$ , the Mössbauer data are discussed in terms of covalent bonding, both tin or tellurium. The crystal structure of  $Tl_2SnTe_5$  can be described by the chains  $[Sn_2Te(2)_2Te(1)_8]_n$ . The Te(1) and Te(2) atoms have different behavior. For  $Tl_2SnTe_3$ , the crystal structure can be characterized by  $[Sn_2Te_8]$  and Te atoms behave as tellurium and Te(1) of  $Tl_2SnTe_5$ . For these two compounds, Sn atoms are as Sn  $\alpha$ . For  $Tl_4SnTe_3$ , the ionic character of the Sn–Te bond is enhanced and the isomer shifts and quadrupole splittings of  $^{119}Sn$  and  $^{125}Te$  show the two oxidation state for tin(+2) and tellurium(–2). © 1994 Academic Press, Inc.

## INTRODUCTION

L'étude du système ternaire thallium–étain–tellure (1, 2) a permis de mettre en évidence le composé  $Tl_2SnTe_5$  et de confirmer l'existence de deux autres  $Tl_2SnTe_3$  et  $Tl_4SnTe_3$  (3).

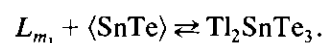
Le composé  $Tl_2SnTe_5$  se forme selon une réaction péritectique ternaire à 559 K. La réaction de type *P* est la suivante (559 K,  $P_1$ ):



<sup>1</sup> Adresse actuelle: Laboratoire de Chimie Minérale, Université Paris XI, Faculté de Pharmacie, 5 rue Jean-Baptiste Clément, 92290 Châtenay-Malabry Cedex, France.

<sup>2</sup> Adresse actuelle: Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences et Techniques d'Abidjan, Université Nationale de Côte d'Ivoire, 22 B.P. 582, Abidjan 22, Côte d'Ivoire.

Le composé  $Tl_2SnTe_3$  se forme à 637 K selon la réaction péritectique binaire de type *p* (637 K,  $m_1$ ) suivante:



Le composé  $Tl_4SnTe_3$  présente une fusion congruente à la température de 821 K.

En raison de leur configuration électronique, les éléments thallium  $\{[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1\}$ , étain  $\{[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^2\}$ , et tellure  $\{[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^4\}$  peuvent engager de façon très diverse les électrons *s* et *p* de leur couche électronique externe. Il s'ensuit alors pour ces éléments une grande diversité des états d'oxydation et l'existence de nombreux polyèdres de coordination traduisant différents types de liaisons chimiques.

Une étude structurale des composés  $Tl_2SnTe_5$  (4) et  $Tl_2SnTe_3$  (5) a mis en évidence ces différents polyèdres de coordination et nous a conduit à utiliser la spectroscopie Mössbauer de l'étain 119 et du tellure 125 pour caractériser leur structure électronique locale.

Cette technique de résonance nucléaire largement développée (6–8) est liée à la connaissance des différents paramètres Mössbauer:  $\delta$  = déplacement isomérique,  $\Delta$  = éclatement quadripolaire,  $\Gamma$  = largeur de raie à mi-hauteur.

Le déplacement isomérique, défini par l'expression

$$\delta = 4\pi/5 Ze^2 S(z) R^2 \Delta R/R (|\psi_{ab}^o|^2 - |\psi_s^o|^2)$$

(avec *R* = rayon à l'état fondamental,  $\psi^o$  = densité électronique au niveau du noyau, *ab* = absorbeur, *s* = source, *e* = charge de l'électron, *S*(*z*) = facteur de corrélation relativiste,  $\Delta R/R$  = variation du rayon nucléaire d'excitation) permet de déterminer la densité électronique *s* au noyau. Le terme  $\Delta R/R$  étant positif pour  $^{125}Te$  (9) et  $^{119}Sn$

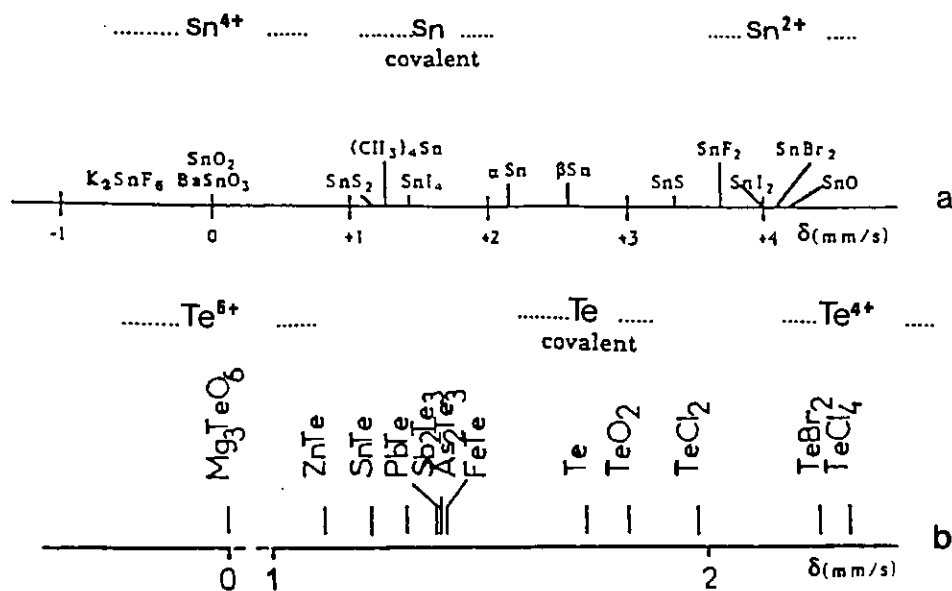


FIG. 1. Gammes des déplacements isomériques  $\delta$  (mm/sec) relativement à  $\text{BaSnO}_3$  (a) (11) et à  $\text{Mg}_3\text{TeO}_6$  (b) (12).

(10), le déplacement isomérique et la densité électronique  $s$  varient dans le même sens comme le montre effectivement la fig. 1, illustrant les gammes des déplacements isomériques relatifs à  $^{119}\text{Sn}$  et  $^{125}\text{Te}$ .

L'éclatement quadripolaire intervient dans le cas où la distribution de la charge nucléaire n'est pas sphérique et renseigne sur l'environnement électronique.

La largeur de raie, par comparaison avec la largeur naturelle de la raie d'émission (0,62 mm/sec pour Sn et 5,2 mm/sec pour Te) permet d'évaluer le nombre de site.

Dans cette article, nous donnons une description détaillée et discutons les structures des composés  $\text{Ti}_2\text{SnTe}_5$  (4) et  $\text{Ti}_2\text{SnTe}_3$  (5). Nous interprétons alors les résultats de spectroscopie Mössbauer pour  $^{119}\text{Sn}$  et  $^{125}\text{Te}$  relatifs aux trois composés ternaires.

## I. PARTIE EXPERIMENTALE

### 1. Préparation

Les composés sont préparés par union directe des éléments (Ti, Sn, Te) pris en proportions stoechiométriques. Les éléments sont pesés puis introduits dans des ampoules de silice préalablement nettoyées et séchées. Les ampoules sont ensuite scellées sous un vide de  $10^{-3}$  Torr. Le mélange est porté progressivement à l'état liquide (837 K), puis il est maintenu à cette température pendant deux jours. Il est ensuite refroidi puis soumis à un recuit de quinze jours à 513 K pour  $\text{Ti}_2\text{SnTe}_5$ , à 593 K pour  $\text{Ti}_2\text{SnTe}_3$  et 753 K pour  $\text{Ti}_4\text{SnTe}_3$ .

### 2. Mesure de spectroscopie Mössbauer $^{125}\text{Te}$ et $^{119}\text{Sn}$

Les mesures de spectroscopie Mössbauer ont été réalisées pour les isotopes  $^{125}\text{Te}$  et  $^{119}\text{Sn}$ .

a. Tellure 125 ( $^{125}\text{Te}$ ). Les enregistrements ont été effectués à l'I.K.S. Louvain (Belgique) à l'aide d'un spectromètre conçu dans cet institut et d'un cryostat permettant le refroidissement simultané de la source et de l'absorbeur à la température de 4 K.

La source  $\text{Mg}_3^{125m}\text{TeO}_6$  a été réalisée par activation thermique de  $\text{Mg}_3\text{TeO}_6$ . Celui-ci a été synthétisé à partir du mélange stoechiométrique  $3\text{MgO} + ^{124}\text{Te}$  (contenant 20 mg de  $^{124}\text{Te}$ ) chauffé à 1173 K à l'air pendant 24 hr. Le produit de la réaction a été caractérisé par la diffraction X et correspond à la forme rhomboédrique, pseudo-cubique de  $\text{Mg}_3\text{TeO}_6$  ( $a_r = 6,05 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_r = 90^\circ 50'$ , groupe d'espace  $R3$ ) (13).

L'absorbeur est constitué par l'échantillon broyé et mélangé à une poudre de polyéthylène avec une concentration en tellure 125 (abondance naturelle = 6,99%) de 1 mg/cm<sup>2</sup>. Le mélange ainsi obtenu est compacté à la température de 320 K sous pression pour obtenir une pastille de 25 mm de diamètre.

b. Etain 119 ( $^{119}\text{Sn}$ ). Les enregistrements ont été effectués selon un dispositif largement décrit (14).

La source de rayons  $\gamma$  utilisée, d'origine commerciale, d'activité nominale de 10 mCi, est constituée par l'isotope  $^{119m}\text{Sn}$  inclus dans une matrice  $\text{BaSnO}_3$ .

L'absorbeur est préparé à partir de l'échantillon finement broyé et mélangé avec de la graisse Apiezon avec une concentration en étain de 12 mg/cm<sup>2</sup>.

Les enregistrements relatifs à l'étain 119 ont été effectués à la température de 80 K.

Pour les mesures de spectroscopie Mössbauer  $^{125}\text{Te}$  et  $^{119}\text{Sn}$ , l'échelle des vitesses a été calibrée à partir du spectre standard d'un absorbeur de fer obtenu en utilisant une source  $^{57}\text{Co}$ . L'analyse des spectres est réalisée à l'aide

du programme de calcul décrit par Ruebenbauer et Birchall (15) qui permet par l'affinement des différents paramètres Mössbauer d'ajuster le spectre expérimental et le spectre théorique. La qualité de l'affinement est contrôlée par les tests Khi-Carré et Misfit (16).

## II. RESULTATS ET DISCUSSION

### 1. Le composé $Tl_2SnTe_5$

La structure du composé ternaire  $Tl_2SnTe_5$  peut être décrite comme constituée de chaînes parallèles à l'axe  $c$  (Fig. 2) reliées entre elles par des atomes de thallium. Chaque chaîne est obtenue par la succession de tétraèdres  $SnTe_4$  et d'unités plan-carré  $TeTe_4$  mettant en commun une arête selon le motif de répétition suivant  $[Sn_2 Te(2)_2 Te(1)_8]_n$ . Les atomes de thallium assurent la cohésion entre ces chaînes de manière à former un squelette tridimensionnel.

Les tétraèdres  $SnTe_4$  sont peu déformés ( $Te-Sn-Te$ :  $112,67^\circ$  et  $103,25^\circ$ ) et les longueurs de liaisons  $Sn-Te(1)$  égales à  $2,791 \text{ \AA}$  sont proches de la distance  $Sn-Sn$  ( $2,81 \text{ \AA}$ ) dans la forme  $\alpha$  de l'élément  $Sn$  (17).

Ces tétraèdres sont reliés entre eux par l'intermédiaire

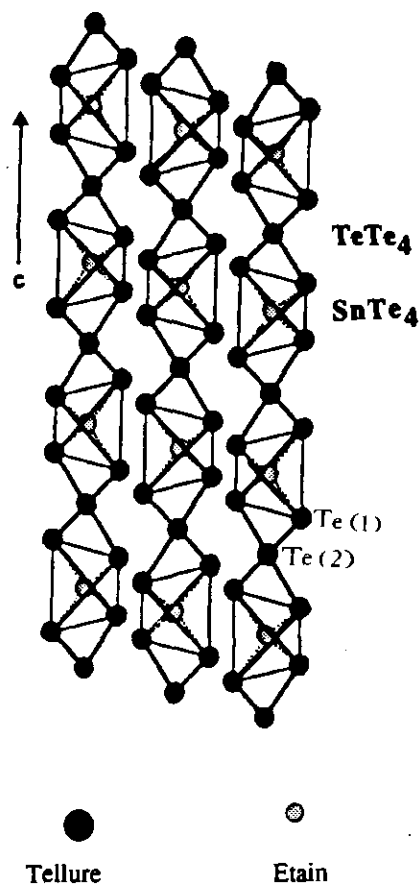


FIG. 2. Chaînes des polyèdres  $SnTe_4$  et  $TeTe_4$  selon l'axe  $c$  du composé  $Tl_2SnTe_5$ .

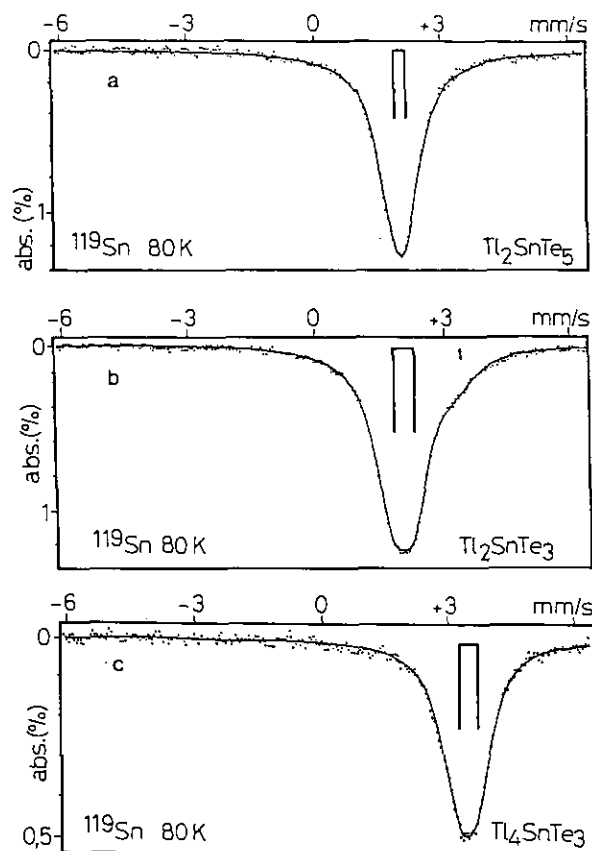


FIG. 3. Spectres Mössbauer  $^{119}Sn$  relatifs aux composés  $Tl_2SnTe_5$  (a),  $Tl_2SnTe_3$  (b), et  $Tl_4SnTe_3$  (c).

d'atomes de tellure constituant ainsi des groupements  $TeTe_4$  plan-carré avec quatre distances  $Te(1)-Te(2)$  égales à  $3,004 \text{ \AA}$ .

Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur de celle du tellure élément dans la forme hexagonale métallique ( $2,84 \text{ \AA}$ ) (18) ou dans la forme haute pression isostructurale de  $\beta$ -Po ( $3,00 \text{ \AA}$ ) (19).

Nous distinguons ainsi deux sites cristallographiques différents pour le tellure et un seul pour l'étain.

Ces chaînes sont reliées entre elles par l'intermédiaire d'atomes de thallium  $Tl(1)$  et  $Tl(2)$  respectivement au centre d'un antiprisme à base carrée ( $Tl(2)-Te$   $3,491 \text{ \AA}$ ) reliant quatre tétraèdres  $SnTe_4$  et d'un cube ( $Tl(2)-Te$   $3,663 \text{ \AA}$ ) reliant quatre groupements  $TeTe_4$ .

Les résultats Mössbauer de  $^{119}Sn$  et  $^{125}Te$  relatifs à  $Tl_2SnTe_5$  sont rassemblés dans le tableau 1.

La fig. 3a montre le spectre Mössbauer de  $^{119}Sn$  relatif à ce composé. Il est constitué d'un seul pic d'absorption traduisant une interaction quadripolaire non résolue. La faible distorsion des unités tétraédriques  $SnTe_4$  est confirmée par la valeur de l'éclatement quadripolaire faible ( $\Delta = 0,29 \text{ mm/sec}$ ). Le déplacement isomérique ( $\delta = 2,042 \text{ mm/sec}$ ) est voisin de celui de la forme  $\alpha$  de l'étain (forme grise de structure diamant) (tableau 2) (fig. 1a).

TABLEAU 1  
Paramètres de spectroscopie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  (80 K) et  $^{125}\text{Te}$  (4 K) relatifs  
des composés  $\text{Tl}_2\text{SnTe}_5$ ,  $\text{Tl}_2\text{SnTe}_3$ , et  $\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$  (c)

Paramètres Mössbauer	Sites occupés	$\delta$ (mm/sec)	$\Delta$ (mm/sec)	$\Gamma$ (mm/sec)	Contribution %
$\text{Tl}_2\text{SnTe}_5$					
$^{119}\text{Sn}$	Sn	2,042(8)	0,29(2)	0,96(1)	100
$^{125}\text{Te}$	Te(1)	1,76(5)	6,6(1)	6,8(1) <sup>a</sup>	80 <sup>b</sup>
	Te(2)	1,04(18)	3,8(6)	6,8(1) <sup>a</sup>	20 <sup>b</sup>
$\text{Tl}_2\text{SnTe}_3$					
$^{119}\text{Sn}$	Sn	2,039(3)	0,503(5)	0,989(9)	93(1)
$^{125}\text{Te}$	Te(I)	1,62(4)	6,66(6)	6,33(6) <sup>a</sup>	33 <sup>b</sup>
	Te(II)	1,31(2)	4,81(3)	6,33(6) <sup>a</sup>	67 <sup>b</sup>
	Te(I) = Te(1) + Te(2)		Te(II) = Te(3) + Te(4)		
$\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$					
$^{119}\text{Sn}$		3,470(9)	0,43(2)	0,99(2)	
$^{125}\text{Te}$		1,57(2)	0	6,47(8)	

<sup>a</sup> Contraintes à être égales.

<sup>b</sup> Fixées.

La largeur de raie ( $\Gamma = 0,96$  mm/sec) est compatible avec l'existence d'un seul site cristallographique (tableau 2) en accord avec l'étude structurale.

Le spectre Mössbauer  $^{125}\text{Te}$  relatif à ce composé (Fig. 4a) est constitué d'une large raie d'absorption asymétrique mettant en évidence une interaction quadripolaire partiellement résolue.

L'asymétrie de la bande d'absorption traduit l'existence de deux doublets quadripolaires relatifs aux deux sites cristallographiques. Le spectre expérimental a été traité selon cette hypothèse en fixant la contribution de chaque doublet en accord avec les proportions des atomes (Te(1) (80%) et Te(2) (20%).

Les paramètres du premier site ( $\delta = 1,76$  mm/sec,

$\Delta = 6,6$  mm/sec, et  $\Gamma = 6,8$  mm/sec) sont comparables à ceux observés pour le tellure élément (tableau 2) (fig. 1b). Ce dernier est constitué d'un ensemble de chaînes spiralées dans lesquelles chaque atome est relié à deux voisins les plus proches par des liaisons courtes (2,84 Å) (18), la cohésion entre les chaînes correspond à des interactions plus faibles. Cependant, les distances interchaînes (3,49 Å) (18) sont nettement inférieures à la somme des rayons de van der Waals (4,20 Å) (24) et compatibles avec des liaisons longues faisant intervenir des paires électroniques non liantes.

Par analogie à la description du tellure élément (18, 25), les paramètres Mössbauer de ce premier site de la structure de  $\text{Tl}_2\text{SnTe}_5$  correspondent à ceux des atomes

TABLEAU 2  
Paramètres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  (a) et  $^{125}\text{Te}$  (b) relatifs aux diverses  
formes structurales des éléments (Sn, Te) et du composé SnTe

	$\delta$ (mm/sec)	$\Delta$ (mm/sec)	$\Gamma$ (mm/sec)	Référence
$^{119}\text{Sn}$				
$\alpha\text{Sn}$	2,01(1)	0		(20, 21)
$\beta\text{Sn}$	2,54(1)	0		(20, 21)
SnTe	3,46(2)	0	1,21(1)	(8, 20-22)
$^{125}\text{Te}$				
Te(hexagonal)	0,31(1) <sup>a</sup>	7,61(1)		(23)
	1,73(4)	7,74(3)	6,006(6)	(12)
Te(haute pression)	0,41(6) <sup>a</sup>	5,7(2)		(23)
SnTe	1,23(4)	0	6,83(6)	(12)

Note. Les déplacements isomériques sont donnés respectivement par rapport à  $\text{BaSnO}_3$  et  $\text{Mg}_3\text{TeO}_6$ .

<sup>a</sup> Valeurs par rapport à SnTe d'après (23).

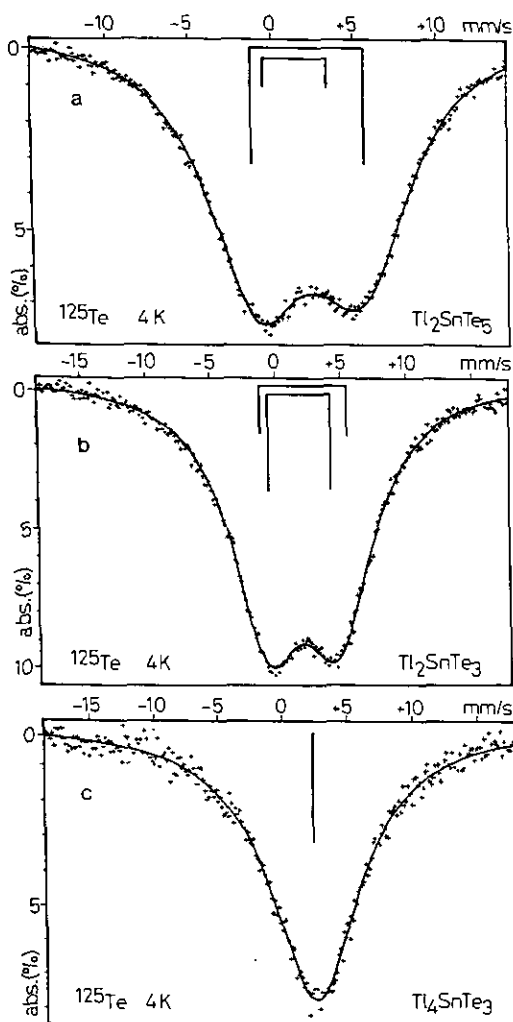


FIG. 4. Spectres Mössbauer  $^{125}\text{Te}$  relatifs aux composés  $\text{Tl}_2\text{SnTe}_5$  (a),  $\text{Tl}_2\text{SnTe}_3$  (b), et  $\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$  (c).

de tellure Te(1) reliés chacun à un atome d'étain et de tellure Te(2) (fig. 2). Les paramètres du second site ( $\delta = 1,04$  mm/sec,  $\Delta = 3,8$  mm/sec, et  $\Gamma = 6,8$  mm/sec) correspondent à ceux du tellure Te(2). Ces valeurs sont proches de celles observées pour le composé SnTe. Cependant pour SnTe l'environnement de l'atome de tellure est octaédrique régulier avec six liaisons Te-Sn de 3,16 Å alors que celui de Te(2) de  $\text{Tl}_2\text{SnTe}_5$  apparaît comme plan-carré.

L'association des données structurales et de spectroscopie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  et  $^{125}\text{Te}$  permet les déductions suivantes.

Dans le cas du tellure Te(1), son environnement est constitué de quatre paires électroniques, dont deux seulement sont engagées dans des liaisons avec Sn et Te(2) formant des chaînes à caractère covalent. Chaque unité plan-carré est formée de quatre atomes de tellure Te(1) périphériques reliés chacun à l'atome central de tellure

Te(2). Ainsi, ces quatre liaisons Te(1)-Te(2) font intervenir quatre paires électroniques liantes. La distribution octaédrique des paires électroniques mise en évidence par la spectroscopie Mössbauer  $^{125}\text{Te}$  impose donc la présence de deux paires électroniques supplémentaires qui sont donc des paires non liantes. Néanmoins, le nombre d'électrons engagés par les atomes de tellure Te(2) du groupement  $\text{TeTe}_4$  n'est pas suffisant pour constituer cet environnement octaédrique. Il peut être alors complété par la contribution des électrons p de deux atomes de thallium. Ce mécanisme se fait probablement par l'intermédiaire des atomes de tellure Te(1), les distances Tl-Te(1) étant relativement courtes. Ainsi, l'environnement électronique des atomes Te(2), constitué de quatre paires électronique liantes et deux paires électroniques non liantes est légèrement différent de celui des atomes de tellure du composé SnTe.

Cette description permet d'expliquer la valeur plus faible du déplacement isomérique et celle plus élevée de l'éclatement quadripolaire pour l'atome Te(2) que celles observées pour le composé SnTe. En effet, une augmentation d'effet d'écran s'accompagne d'une diminution du déplacement isomérique. Ainsi, l'effet d'écran est moins important pour l'atome Te(2) (quatre paires électroniques liantes et deux paires électroniques non liantes) que celui de l'atome Te de SnTe (six paires électroniques liantes). L'environnement électronique de l'atome Te(2) est par conséquent moins symétrique.

Par ailleurs, l'environnement électronique des atomes Te(2) (quatre paires électroniques liantes et deux paires électroniques non liantes) et celui des atome Te(1) (deux paires électroniques liantes et deux paires électroniques non liantes) sont en accord avec l'attribution des paramètres Mössbauer  $^{125}\text{Te}$ . Le déplacement isomérique de l'atome Te(2) inférieur à celui de l'atome Te(1) s'explique ainsi par une augmentation d'effet d'écran.

La synthèse de ces déductions est donnée dans le tableau III.

## 2. Le composé $\text{Tl}_2\text{SnTe}_3$

La structure de  $\text{Tl}_2\text{SnTe}_3$  est constituée de tétraèdres  $\text{SnTe}_4$  reliés entre eux deux à deux par la mise en commun d'une arête de façon à former des groupements  $\text{Sn}_2\text{Te}_6$  (Fig. 5). La connexion entre ces groupements se fait par l'intermédiaire d'atomes de thallium.

Les valeurs des angles des tétraèdres  $\text{SnTe}_4$  (Te(1)-Sn-Te(2),  $94,39^\circ$ ; Te(1)-Sn-Te(3),  $109,32^\circ$ ; Te(1)-Sn-Te(4),  $112,46^\circ$ ; Te(2)-Sn-Te(3),  $111,74^\circ$ ; Te(2)-Sn-Te(4),  $115,16^\circ$ ; Te(3)-Sn-Te(4),  $112,41^\circ$ ) indiquent une légère déformation de ces groupements. Les distances Sn-Te de 2,743 Å, 2,758 Å, 2,810 Å, et 2,826 Å (2,789 Å en moyenne) sont proches de la distance Sn-Sn (2,81 Å) dans la forme  $\alpha$  de l'élément Sn (17).

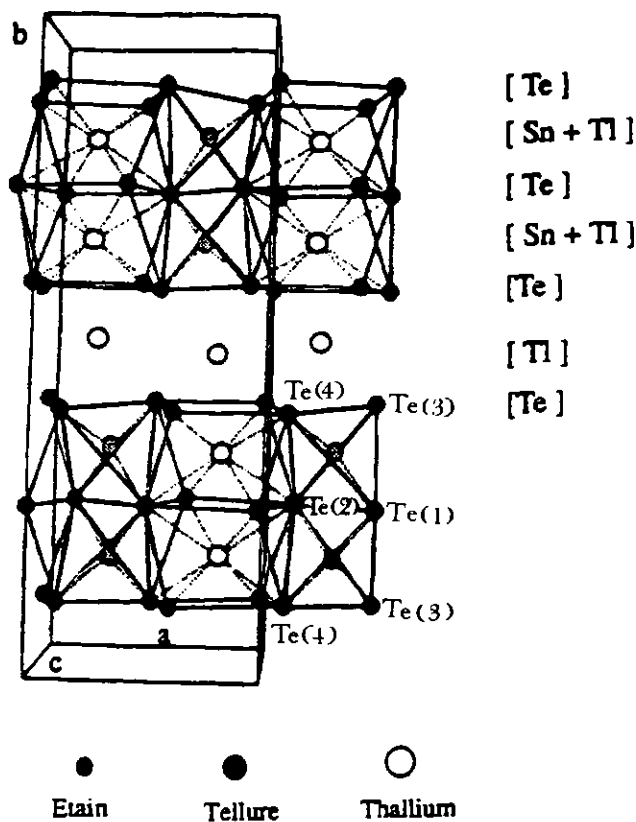


FIG. 5. Description de la structure du composé  $Tl_2SnTe_3$  (5).

Nous distinguons deux types d'atomes de thallium Tl(1) et Tl(2) ayant des coordinations différentes.

Les atomes Tl(2) sont situés à l'intérieur d'un antiprisme à base carrée dont les sommets sont occupés par huit atomes de tellure (Tl(2)-Te 3,548 Å).

L'environnement de l'atome Tl(1) est constitué de cinq atomes de tellure (Tl(1)-Te 3,453 Å) et d'un atome de thallium Tl(2) (Tl(1)-Tl(2) 3,551 Å).

L'environnement des atomes Tl(1) plus déformé que celui des atomes Tl(2) laisse prévoir une activité plus prononcée du doublet  $6s^2$  des atomes de Tl(1).

Dans cette structure, nous distinguons donc un seul site cristallographique pour l'étain et quatre pour le tellure.

Les résultats Mössbauer de  $^{119}Sn$  et  $^{125}Te$  relatifs à  $Tl_2SnTe_3$  sont rassemblés dans le tableau 1.

La fig. 3b montre le spectre Mössbauer  $^{119}Sn$  relatif à ce composé et fait apparaître une bande d'absorption dont le déplacement isomérique ( $\delta = 2,039$  mm/sec), est voisin de celui de  $Tl_2SnTe_5$  ( $\delta = 2,042$  mm/sec) et de celui de la forme  $\alpha$  de l'étain ( $\delta = 2,01$  mm/sec) (Fig. 1a).

L'éclatement quadripolaire ( $\Delta = 0,503$  mm/sec) plus élevé que celui observé dans  $Tl_2SnTe_5$ , est en accord avec la distorsion plus importante des tétraèdres  $SnTe_4$  du composé  $Tl_2SnTe_3$ . La largeur de raie est également

dans ce cas conforme à l'existence d'un seul site cristallographique pour l'étain (Tableau 2). Le faible épaulement situé à  $\delta = 3,45$  mm/sec (Fig. 3b) représentant 7% de l'absorption totale est dû au tellure d'étain ( $SnTe$ ), comme l'explique la formation péritectique binaire de ce composé.

Comme pour le composé  $Tl_2SnTe_5$ , le spectre Mössbauer  $^{125}Te$  relatif à  $Tl_2SnTe_3$  (Fig. 4b) se présente sous la forme d'une large bande d'absorption asymétrique comportant un éclatement quadripolaire partiellement résolu. L'asymétrie de la bande d'absorption traduit l'existence de plusieurs doublets quadripolaires relatifs aux quatre sites cristallographiques occupés par le tellure. Néanmoins, les atomes de tellure peuvent être rassemblés en deux groupes d'atomes ayant des environnements de plus grande similitude.

—Les atomes de tellure Te(1) et Te(2) (fig. 5) représentant  $\frac{1}{2}$  des atomes de tellure de la structure (nommés par la suite Te(I)) sont engagés chacun dans deux liaisons covalentes avec l'étain, conduisant à la formation de pont  $Sn-Te-Sn$  ( $Sn-Te = 2,826$  Å et  $2,810$  Å) et dans quatre liaisons longues avec quatre atomes de thallium Tl(2) (Te(1)-Tl(2) 3,547 Å ( $\times 2$ ) et 3,595 Å ( $\times 2$ ), Te(2)-Tl(2) 3,616 Å ( $\times 2$ ) et 3,691 Å ( $\times 2$ )).

—Les atomes de tellure Te(3) et Te(4) représentant  $\frac{1}{2}$  des atomes de tellure de la structure (nommés par la suite Te(II)) sont engagés chacun dans une liaison courte avec un étain ( $Sn-Te = 2,743$  Å) et dans quatre liaisons longues avec quatre atomes de thallium 2 Tl(1) et 2 Tl(2) (Te(3)-Tl(1) 3,351 Å et 3,400 Å, Te(3)-Tl(2) 3,391 Å et 3,518 Å, Te(4)-Tl(1) 3,326 Å et 3,525 Å, Te(4)-Tl(2) 3,500 Å et 3,529 Å).

Ces atomes pouvant être distingués en deux groupes Te(I) et Te(II), le spectre expérimental a été traité dans cette hypothèse: deux doublets quadripolaires relatifs aux groupes Te(I) et Te(II) en fixant respectivement leurs contributions à 33% et 67%.

Les paramètres Mössbauer de  $^{125}Te$  relatifs à ce composé (tableau 1) montrent que:

—Les atomes Te(I), caractérisés par un déplacement isomérique  $\delta = 1,62$  mm/sec et un éclatement quadripolaire  $\Delta = 6,66$  mm/sec ont des valeurs comparables à celles du tellure Te(1) de  $Tl_2SnTe_5$  et à celles du tellure élément dans la forme hexagonale (Tableau II) (Fig. 1b).

—Les atomes Te(II) sont caractérisés par des valeurs plus faibles du déplacement isomérique ( $\delta = 1,31$  mm/sec) et de l'éclatement quadripolaire ( $\Delta = 4,21$  mm/sec) que celles des atomes Te(I).

Les valeurs plus élevées du déplacement isomérique et de l'éclatement quadripolaire relatives aux atomes Te(I) que celles relatives aux atomes Te(II) s'expliquent respectivement par un effet d'écran moins important pour les atomes Te(I) (deux paires électroniques liantes et deux

**TABLEAU 3**  
 Stéréochimie des atomes d'étain et de tellure des composés  $Tl_2SnTe_5$  et  $Tl_2SnTe_3$ 

	Nombre total de paires électroniques	Arrangement des paires électroniques (type d'hybridation)	Nombre de paires liantes	Nombre de paires non liantes	Arrangement des liaisons
<b><math>Tl_2SnTe_2</math></b>					
Sn	4	Tétraèdre ( $sp^3$ )	4	0	Tétraèdre
Te(I)	4	Tétraèdre ( $sp^3$ )	2	2	Chaîne
Te(2)	6	Octaèdre ( $sp^3d^2$ )	4	2	Plan-carré
<b><math>Tl_2SnTe_3</math></b>					
Sn	4	Tétraèdre ( $sp^3$ )	4	0	Tétraèdre
Te(I)	4	Tétraèdre ( $sp^3$ )	2	2	Chaîne
Te(II)	4	Tétraèdre ( $sp^3$ )	1	2	Liaison terminale portant une charge partielle
		Te(I) = Te(1) + Te(2)		Te(II) = Te(3) + Te(4)	

paires électroniques non liantes) et un environnement plus régulier que celui des atomes Te(II) (une paire électronique liante, deux paires électroniques non liantes, et une charge partielle).

Le tableau 3 rassemble les éléments essentiels de cette discussion.

### 3. Le composé $Tl_4SnTe_3$

En l'absence de données structurales, la spectroscopie Mössbauer de  $^{119}Sn$  et  $^{125}Te$  permet d'émettre quelques hypothèses et de différencier ce composé des deux autres que nous venons d'étudier.

Les paramètres Mössbauer sont rassemblés dans le tableau 1.

Le spectre Mössbauer de  $^{119}Sn$  relatif à  $Tl_4SnTe_3$  (fig. 3c) se compose d'une seule raie d'absorption qui a été traitée en tenant compte d'une interaction quadripolaire non résolue. Les paramètres obtenus sont comparables à ceux de  $SnTe$  (tableau 2). Pour ce composé, l'étain adopte un degré d'oxydation différent des deux cas précé-

dents. En effet, son déplacement isomérique se situe dans la gamme des valeurs caractéristiques de Sn(II) (Fig. 1a). L'environnement par les atomes de tellure est probablement octaédrique (par analogie avec  $SnTe$ ) faiblement distordu ( $\Delta = 0,43$  mm/sec).

Le spectre Mössbauer de  $^{125}Te$  relatif à  $Tl_4SnTe_3$  (fig. 4c) est constitué d'une raie d'absorption sans interaction quadripolaire. L'éclatement quadripolaire nul ( $\Delta = 0$  mm/sec), indiquant un comportement isotrope des paires électroniques, traduit également un caractère ionique.

### CONCLUSION

L'interprétation des mesures de spectroscopie Mössbauer  $^{119}Sn$  et  $^{125}Te$  en corrélation avec une description fine des structures a permis de déterminer le comportement de ces éléments (Te, Sn) intervenant dans les différents polyèdres de coordination.

Pour le composé  $Tl_2SnTe_5$ , le tellure Te(I) impliqué dans des chaînes covalentes se comporte comme l'élé-

**TABLEAU 4**  
 Paramètres Mössbauer  $^{119}Sn(80K)$  des composés  $Tl_4SnX_3$ ,  $Tl_2SnX_3$  ( $X = S, Se, Te$ ), et  $Tl_2SnX_5$  ( $X = Te$ )

Composé	Groupe d'espace	$\delta$ (mm/sec)	$\Delta$ (mm/sec)	$\Gamma$ (mm/sec)	Référence
$Tl_4SnS_3$	$P4/ncc$	3,02	1,06	1,47	(26)
$Tl_4SnSe_3$	$P4/ncc$	3,30	0	1,86	(27)
$Tl_4SnTe_3$		3,47	0,43	0,99	
$Tl_2SnS_3$	$C2/m$	1,41	0,65	1,10	(28)
$Tl_2SnSe_3$	$Pnam$	1,72	0,80	0,95	(29)
$Tl_2SnTe_3$	$Pnma$	2,02	0,49	0,75	
$Tl_2SnTe_5$	$I4/mcm$	2,042	0,29	0,96	

ment tellure; le tellure Te(2) constitue l'atome central d'un groupement plan-carré  $\text{TeTe}_4$  avec une répartition électronique comparable à celle du tellure dans  $\text{SnTe}$ .

Pour le composé  $\text{Tl}_2\text{SnTe}_3$ , les deux types de tellure Te(I) et Te(II) ont un comportement voisin et similaire à celui de l'élément tellure comme celui de l'atome Te(1) de  $\text{Tl}_2\text{SnTe}_3$ .

Pour ces deux composés, l'environnement électronique de l'étain est similaire à celui de la forme  $\alpha$  de l'élément étain.

Pour le composé  $\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$ , l'étain et le tellure manifestent un caractère ionique (+2 pour Sn et -2 pour Te), comportements différents de ceux de  $\text{Tl}_2\text{SnTe}_3$  et  $\text{Tl}_2\text{SnTe}_3$ .

Par comparaison avec les sulfures et les séléniures, l'environnement électronique de l'étain dans les composés de formule  $\text{Tl}_4\text{SnX}_3$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) est semblable (Tableau 4). Par contre, la substitution du soufre ou du sélénium par le tellure dans les composés de formule  $\text{Tl}_2\text{SnX}_3$  se traduit par un changement du caractère de l'étain qui passe de Sn(II) à Sn ( $\alpha$ ) (Tableau 4). Pour  $\text{Tl}_2\text{SnX}_3$ , seule la phase avec  $X = \text{Te}$  existe.

Ces différences de comportement permettront d'analyser les propriétés électroniques actuellement en cours.

### REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé avec le soutien du Ministère de l'Éducation Nationale dans le cadre d'une action de Coopération entre les Universités de Montpellier II (France) et d'Abidjan (Côte d'Ivoire). Les auteurs remercient également le CNRS et le Ministère de la Communauté Flamande qui ont favorisé les échanges entre Montpellier (France) et Louvain (Belgique).

### BIBLIOGRAPHIE

1. E. Dichi, G. Kra, R. Eholie, et G. Legendre, *J. Alloys Comp.* **194**, 147 (1993).
2. E. Dichi, G. Kra, R. Eholie, et G. Legendre, *J. Alloys Comp.* **194**, 155 (1993).
3. A. A. Gotuk, M. B. Babanly, et A. A. Kuliev, *Izv. Akad. Nauk SSSR.* **15**(8), 1356 (1979).
4. V. Agafanov, B. Legendre, N. Rodier, J. M. Cense, E. Dichi, et G. Kra, *Acta Crystallogr. Sect. C* **47**, 1300 (1991).
5. V. Agafanov, B. Legendre, N. Rodier, J. M. Cense, E. Dichi, et G. Kra, *Acta Crystallogr. Sect. C* **47**, 850 (1991).
6. C. Janot, "L'effet Mössbauer et ses applications." Masson, Paris, 1972.
7. T. C. Gibb, "Principles of Mössbauer Spectroscopy." Chapman & Hall, London, 1976.
8. A. Ibanez, J. Olivier Fourcade, J. C. Jumas, E. Philippot, et M. Maurin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **540/541**, 106 (1986).
9. T. Mura, *Hyperfine Interact.* **28**, 857 (1986).
10. A. Vertes, L. Korecz, et K. Burber, "Mössbauer Spectroscopy." Elsevier, Amsterdam, 1979.
11. Informations tirées de "Mössbauer Effect Data Index—Covering the 1970 Literature" (J. G. Stevens et V. E. Stevens, Eds.). IFI.
12. G. Zegbe, Doctorat Chimie des Matériaux, Montpellier, 1991.
13. H. Schultz et G. Bayer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **27**, 815 (1971).
14. M. L. Elidrisi-Moubtassim, J. Olivier Fourcade, J. C. Jumas, et M. Maurin, *J. Solid State Chem.* **87**, 274 (1990).
15. K. Ruebenbauer et T. Birchall, *Hyperfine Interact.* **7**, 125 (1979).
16. I. J. Greverman et C. W. Seidel, "Mössbauer Effect Methodology." Plenum, New York/London, 1970.
17. "Handbook of Chemistry and Physics," 53<sup>ème</sup> éd. 1972–1973.
18. P. Cherin et P. Unger, *Acta Crystallogr.* **23**, 670 (1967).
19. J. C. Jamieson et D. B. McWhan, *J. Chem. Phys.* **43**, 1147 (1965).
20. J. G. Stevens, *Hyperfine Interact.* **13**, 221 (1983).
21. A. Svane et E. Antoncik, *Phys. Rev. B* **35**(10), 4611 (1987).
22. J. D. Donaldson, D. R. Laughlin, et J. Silver, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 996 (1976).
23. V. L. Adewig, B. Perscheid, et G. Kaindl, *Hyperfine Interact.* **10**, 957 (1981).
24. A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).
25. C. Adenis, V. Linager et O. Lindquist, *Acta Crystallogr. Sect. C* **45**, 941 (1989).
26. S. Del Bucchia, J. C. Jumas, E. Philippot, et M. Maurin, *Rev. Chim. Minér.* **18**, 224 (1981).
27. G. Akinocho, P. Houenou, S. Oyetola, R. Eholie, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas, et M. Maurin, *C. R. Acad. Sci. Paris* **314**, 1313 (1992).
28. A. Ibanez, J. C. Jumas, E. Philippot, A. L. Ajavon, et R. Eholie, *Rev. Chim. Minér.* **23**, 281 (1986).
29. P. Houenou, A. L. Ajavon, et G. A. Fatseas, *C.R. Acad. Sci.* **295**, 455 (1982).