

Etude Structurale de Seleniures, Tellurures et Selenio-Tellurures de Titane $Ti_3Se_{4-x}Te_x$ ($0 \leq x \leq 4$)

YVES ARNAUD ET MAURICE CHEVRETON

Laboratoire d'Etude des Matériaux-303, I.N.S.A., 20, avenue Albert-Einstein
69621 Villeurbanne, France

Received March 26, 1973

On prépare des composés $Ti_3Se_{4-x}Te_x$ dont la structure dépend étroitement des conditions thermiques de synthèse. Par traitement à 600°C, on obtient après trempe et dans des limites étroites de composition ($x < 0.5$ et $x > 3.5$) des composés purs, monocliniques, isotypes de Ti_3Se_4 et Ti_3Te_4 . A 800°C, on obtient des produits purs, en poudre, à maille hexagonale *B8* (a' , c') pour $x > 3$. A 1000°C, des composés presque purs cristallisent avec cette même maille hexagonale pour $x < 3.5$; le réseau est orthorhombique pour $x = 4$.

En outre, sur des monocristaux obtenus après trempe à partir de 800 ou 1000°C, on met en évidence pour $x = 1, 2, 3$ et 4 un maillage qui donne l'apparence d'une maille hexagonale ($2a'$, $2c'$) alors que le réseau est orthorhombique ou monoclinique avec une maille vraie I telle que $a \approx a'\sqrt{3}$, $b \approx a'$, $c \approx 2c'$. Notre explication du phénomène permet de corriger certaines interprétations erronées relevées dans la bibliographie sur les cristaux de "TiTe."

The compounds $Ti_3Se_{4-x}Te_x$ are prepared. Their structure closely depends upon thermal conditions of synthesis. Treatments at 600°C and quenching give pure monoclinic compounds isotypic with Ti_3Se_4 and Ti_3Te_4 in narrow ranges of composition ($x < 0.5$ and $x > 3.5$). At 800°C, polycrystalline pure products are obtained with an hexagonal *B8* unit cell (a' , c') when $x > 3$. At 1000°C, for $x < 3.5$, almost pure compounds crystallize with that same hexagonal unit cell; an orthorhombic lattice is observed for $x = 4$.

Moreover, twinning is observed on single crystals obtained after quenching from 800 or 1000°C, with $x = 1, 2, 3$ and 4. These crystals seem to exhibit an hexagonal unit cell ($2a'$, $2c'$), but in fact their lattice is orthorhombic or monoclinic with a real I unit cell: $a \approx a'\sqrt{3}$, $b \approx a'$, $c \approx 2c'$. The explanation of the phenomenon allows us to correct some misinterpretations found in the literature on "TiTe" single crystals.

Introduction

Les composés binaires des systèmes Ti-Se et Ti-Te ont été abondamment étudiés, mais rien n'a été publié, à notre connaissance, sur le système Ti-Se-Te. Aux compositions Ti_3Se_4 et Ti_3Te_4 (1), on observe la même structure lacunaire ordonnée $M_3 \square X_4$ (2) dérivée du type *B8* (maille hexagonale a' , c') la maille monoclinique I ayant pour paramètres: $a \approx a'\sqrt{3}$, $b \approx a'$, $c \approx 2c'$. On pouvait alors s'attendre à la formation de composés ternaires Ti_3 (Se, Te)₄. Une étude analogue, a déjà été conduite dans notre laboratoire sur les composés Cr_3 (Se, Te)₄ (3, 4) qui présentent également l'ordre lacunaire $M_3 \square X_4$ comme Cr_3Se_4 et Cr_3Te_4 avec en outre, dans certains cas, un ordre relatif du

sélénium et du tellure déterminant une maille agrandie: $a \approx 2a'\sqrt{3}$, $b \approx 2a'$, $c \approx 2c'$ (5).

Dans le cadre d'une étude plus générale des chalcogénures de titane (6, 7), nous avons préparé une série de produits $Ti_3Se_{4-x}Te_x$ ($0 \leq x \leq 4$). Les composés ternaires présentent là encore d'étroites analogies structurales avec les composés binaires correspondants.

Méthodes Expérimentales

1. Préparations

Les composés étudiés sont obtenus par synthèse à partir des éléments chauffés dans des ampoules de silice transparente, vidées d'air et scellées. Cette technique est ici d'un emploi

délicat en raison de l'affinité du titane pour l'oxygène et de sa réactivité à haute température vis-à-vis de la silice. On protège la paroi intérieure des ampoules à l'aide d'un mince film de carbone déposé par pyrolyse de quelques gouttes d'acétone. Une telle précaution s'avère en général suffisante dans les conditions de traitement utilisées.

Les éléments de départ, très purs, sont du titane 3N Alpha Inorganics en grains fins (100 mesh), que l'on conserve sous azote, du tellure Koch Light 5N en lingots, réduit en poudre juste avant l'emploi et du sélénium Merck en poudre. Le titane en grains fins présente sur le titane en mousse l'avantage de conduire à des produits homogènes dès le premier traitement thermique, ce qui permet de limiter les risques de pollution que provoquent les traitements répétés après broyage. La composition des produits formés est déterminée par la proportion des réactifs de départ, soigneusement pesés et mélangés.

Différents traitements thermiques sont utilisés. Dans une première série de préparations, les produits sont traités pendant 31 jours à 600°C et refroidis brusquement par trempe à l'eau à partir de 600°C. Dans une deuxième série un traitement de 11 jours à 600°C, 1 jour à 1000°C et 2 jours à 800°C est suivi d'une trempe à partir de 800°C : après broyage, on effectue un second traitement de 4 jours à 800°C terminé par une trempe à partir de cette température. La troisième série est constituée principalement par une fraction de chaque produit de la deuxième série que l'on chauffe à nouveau pendant 18 h à 1000°C et que l'on trempe à partir de 1000°C.

Dans ces diverses conditions, l'attaque de l'enceinte réactionnelle est généralement négligeable. On observe seulement, à l'issue de certains traitements à 1000°C, la présence de traces d'oxyde Ti₂O₃ mélangées au chalcogénure formé. Par contre on ne décèle pas de siliciure de titane et il semble bien que l'apparition de l'oxyde soit imputable, non à une attaque de la silice par le titane, mais à des expositions prolongées à l'air, en particulier au moment du broyage. La conservation des produits sous atmosphère d'azote limite les risques de pollution.

2. Etude aux Rayons X

Les produits obtenus sont étudiés par diffraction X en chambre de Guinier Nonius ($2\pi R = 360$ mm) avec la radiation $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1.54051$ Å). Une feuille d'aluminium de 50 μ d'épaisseur, plaquée contre le film, permet

d'avoir un bon contraste malgré les radiations de fluorescence dues au titane. On est souvent gêné par la radiation $\lambda/2$ réfléchiée par le monochromateur, avec une intensité notable, en même temps que λ . Les raies parasites ainsi produites sont quelquefois difficiles à identifier et risquent de prêter à confusion avec d'éventuelles raies de surstructure. On peut avoir aussi des intensités perturbées par la superposition de raies λ et de raies $\lambda/2$. Toutes ces difficultés sont surmontées par comparaison des diagrammes obtenus à la tension habituelle de 40 kV avec des diagrammes réalisés, au prix de temps de pose importants, à la tension affichée de 14 kV (générateur Philips 1010) qui n'excite pas la partie du spectre responsable de l'harmonique $\lambda/2$.

Les diagrammes servent à la fois au contrôle de la pureté des produits formés et aux études structurales. Les paramètres de maille sont déterminés également à partir des diagrammes de Guinier sur des produits mélangés à la poudre d'aluminium servant d'étalon interne.

Composés Nouveaux Obtenus

Les trois séries de préparations à 600, 800 et 1000°C sont conduites principalement pour des compositions de départ Ti₃Se_{4-x}Te_x telles que $x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4$.

1. Produits Traités à 600°C

La plupart des composés ternaires attendus ne se forment pas à 600°C. On obtient bien les composés binaires Ti₃Se₄ ($x = 0$) et Ti₃Te₄ ($x = 4$) monocliniques déjà connus (1), mais pour les autres valeurs de x , sauf pour $x = 0.5$ et $x = 3.5$, les diagrammes révèlent la présence de deux phases monocliniques distinctes dont les paramètres de la maille I sont très voisins, respectivement, de ceux de Ti₃Se₄ et Ti₃Te₄ obtenus à la même température. Dans le Tableau I, on a rassemblé les paramètres de maille de la phase ternaire prépondérante dans le mélange, la composition exacte de cette phase restant inconnue.

On a seulement affaire à des produits pratiquement purs aux compositions Ti₃Se_{3.5}Te_{0.5} et Ti₃Se_{0.5}Te_{3.5}. Le Tableau II décrit à titre d'exemple l'indexation de ce dernier composé. Dans les mélanges, l'état de cristallisation apparaît bon, sauf pour $x = 2.5$ et $x = 3$: les raies intenses s'élargissent alors en zones diffuses. Dans le cas des composés binaires, les paramètres mesurés de la maille monoclinique sont

TABLEAU I
PARAMÈTRES DE MAILLE DES COMPOSÉS $Ti_3Se_{4-x}Te_x^a$

x	Temp de traitement (°C)	Réseau	a (Å) ±0.007	b (Å) ±0.004	c (Å) ±0.005 (×2)	β ±3'	V (Å ³) ±0.6 (×2)
0	600	m	6.361	3.571	6.015 × 2	90° 44'	136.6 × 2
	800	m	6.340	3.571	5.998 × 2	90° 31'	135.8 × 2
	1000	h	6.247	3.606	6.012	90°	135.4
0.5	600	m	6.400	3.560	6.012 × 2	90° 49'	137.0 × 2
	800	m	≈ 6.41	≈ 3.70	≈ 6.14 × 2		≈ 146 × 2
	1000	h	6.311	3.644	6.067	90°	139.5
1.0	600	m	(6.402)	(3.558)	(6.015 × 2)	(90° 50')	(137.0 × 2)
	800	m	≈ 6.53	≈ 3.77	≈ 6.22 × 2		≈ 153 × 2
	1000	h	6.386	3.687	6.121	90°	144.1
1.5	600	m	(6.400)	(3.561)	(6.026 × 2)	(90° 47')	(137.3 × 2)
	800	m	≈ 6.52	≈ 3.76	≈ 6.22 × 2		≈ 153 × 2
	1000	h	6.434	3.715	6.168	90°	147.4
2.0	600	m	(6.398)	(3.562)	(6.022 × 2)	(90° 51')	(137.2 × 2)
	800	m	≈ 6.55	≈ 3.78	≈ 6.24 × 2		≈ 155 × 2
	1000	h	6.462	3.731	6.188	90°	149.2
2.5	600	m	(6.881)	(3.845)	(6.353 × 2)	≈ 90°	(168.0 × 2)
	800	m	6.588	3.804	6.252 × 2	≈ 90°	156.7 × 2
	1000	h	6.561	3.788	6.242	90°	155.1
3.0	600	m	(6.945)	(3.827)	(6.328 × 2)	(90° 39')	(168.2 × 2)
	800	h	6.628	3.827	6.269	90°	159.0
	1000	h	6.587	3.803	6.292	90°	157.6
3.5	600	m	6.937	3.825	6.335 × 2	90° 41'	168.1 × 2
	800	h	6.637	3.832	6.285	90°	159.8
	1000	h	6.644	3.836	6.325	90°	161.2
4.0	600	m	6.902	3.835	6.331 × 2	90° 33'	167.6 × 2
	800	h	6.713	3.876	6.361	90°	165.5
	1000 ^b	o	6.804	3.860	6.341 × 2	90°	166.5 × 2

^a Les réseaux hexagonaux (h) de maille hexagonale a' , c' sont décrits à l'aide d'une maille orthohexagonale ($a = a'\sqrt{3}$, $b = a'$, $c = c'$) pour faciliter la comparaison avec les réseaux monocliniques (m) ou orthorhombique (o). Lorsque le produit obtenu pour une composition de départ x donnée est un mélange, les paramètres entre parenthèses sont ceux de la phase prépondérante dont la composition exacte est alors inconnue. La précision indiquée n'est pas valable pour certains produits mal cristallisés donnant des raies très larges (valeurs approximatives des paramètres précédées du signe \approx). Les valeurs de ce tableau remplacent celles, moins précises, contenues dans (7).

^b Produit traité: (1) 39 jours à 600°C; (2) 18 h à 1000°C et trempé à partir de 1000°C.

en assez bon accord avec les valeurs déjà mentionnées dans la bibliographie pour des produits obtenus à 600°C au voisinage des compositions Ti_3Se_4 (8) et Ti_3Te_4 (9).

Ainsi, à 600°C, on obtient des composés ternaires $Ti_3Se_{4-x}Te_x$ dans des limites étroites de composition voisines de $x = 0$ et $x = 4$. Pour la phase riche en sélénium ($0 \leq x \leq x_1$), on a $x_1 \approx 0.5$ et pour la phase riche en tellure ($x_2 \leq x \leq 4$) la limite inférieure semble très proche de $x_2 = 3.5$. Les analogies observées entre les diagrammes sont significatives de la structure lacunaire ordonnée $M_3 \square X_4$. Aucune raie

supplémentaire ne permet de supposer un ordre relatif du sélénium et du tellure.

2. Produits Traités à 800°C

Dans les préparations à 800°C des produits riches en tellure ($x = 4$, $x = 3.5$, $x = 3$) toutes les raies sont indicées à l'aide d'une maille hexagonale B8 (a' , c'). Pour les autres compositions, les raies intenses de la maille B8 se résolvent progressivement, lorsque x diminue, en raies plus nombreuses dues vraisemblablement à une symétrie monoclinique. En même temps l'indexation est rendue difficile par la présence de raies

TABLEAU II

DIAGRAMME DE GUINIER DE Ti ₃ Se _{0.5} Te _{3.5}				
TRAITÉ À 600°C ^a				
<i>I</i> _{obs}	10 ⁵ sin ² θ		<i>h k l</i>	<i>h' k' l'</i> (B8)
	Obs	Cal		
tf ⁻	1482 ± 11	1478	0 0 2	00.1
tf ⁻	1592 ± 22	{ 1586 1618	{ 1 0 1̄ 1 0 1	10.0
tf ⁻	1673 ± 11	{ 1683 1700	{ 1 1 2̄ λ/2 1 1 2 λ/2	
tf ⁻	4421 ± 18	4424	0 1 1	10.0
tf ⁻	4906 ± 38	4930	2 0 0	
f ⁺	5273 ± 20	5287	1 1 0	00.2
m ⁺	5912 ± 21	5912	0 0 4	
f ⁺	6339 ± 21	6343	2 0 2̄	10.1
m ⁺	6459 ± 21	6473	2 0 2	
tF	6721 ± 66	{ 6733 6798	{ 1 1 2̄ 1 1 2	10.1
tf ⁻	7377 ± 23	7380	0 1 3	
tf ⁻	9378 ± 50	{ 9322 9387	{ 2 1 1̄ 2 1 1	10.2
if ⁻	10 573 ± 27	10 551	1 0 5	
F	10 866 ± 27	10 852	(1 1 1 Al)	10.2
m	11 129 ± 27	11 134	1 1 4̄	
m	11 269 ± 28	11 264	1 1 4	10.3
tf ⁻	12 402 ± 29	12 408	2 1 3	
tf ⁻	13 260 ± 60	{ 13 292 13 302	{ 0 1 5 0 0 6	00.3
m ⁺	14 469 ± 31	14 482	(2 0 0 Al)	11.0
m ⁺	15 148 ± 31	15 148	3 1 0	
f	15 786 ± 32	15 844	(11.0 B8)	11.0
m	16 217 ± 32	16 218	0 2 0	
tf	18 085 ± 34	{ 18 037 18 060	{ 2 0 6̄ 2 1 5	10.3
m	18 483 ± 34	{ 18 427 18 492	{ 2 0 6 1 1 6̄	
f ⁺	18 701 ± 34	18 687	1 1 6	11.2
f	20 901 ± 35	20 865	3 1 4̄	
f	21 243 ± 36	21 255	3 1 4	11.2
tf	21 680 ± 36	21 679	(11.2 B8)	
f	22 127 ± 36	{ 22 092 22 130 22 160	{ 2 1 6̄ 0 2 4 0 1 7	11.2
m	22 637 ± 74	22 691	2 2 2	
f	23 693 ± 37	23 648	0 0 8	00.4
m ⁺	28 980 ± 40	28 972	(2 2 0 Al)	

^a λ = CuKα₁; 40 kV; étalon interne Al. Forme quadratique de la maille monoclinique: 10⁵ sin² θ = 1232.6 *h*² + 4054.5 *k*² + 369.5 *l*² + 16.25 *hl*.

diffuses traduisant une certaine hétérogénéité. Néanmoins, le déplacement des raies montre que les dimensions du réseau diminuent en même temps que diminue la teneur en tellure. On n'observe aucune coïncidence avec les diagrammes des produits monocliniques traités à 600°C.

Nous avons calculé des paramètres de maille pour tous les produits obtenus dans cette série à 800°C (Tableau I). Pour *x* < 2.5, les valeurs indiquées ne constituent qu'une première approximation en raison de la largeur de la plupart des raies. La Fig. 1 montre la variation des paramètres en fonction de *x*. Les valeurs approximatives sont représentées par des courbes en pointillé.

Dans le cas particulier de Ti₃Se₄ (*x* = 0), on

TABLEAU III

DIAGRAMME DE GUINIER DE Ti₃Se_{0.5}Te_{3.5}TRAITÉ À 1000°C^a

<i>I</i> _{obs}	10 ⁵ sin ² θ		<i>h' k' l'</i>	
	Obs.	Cal	raies λ/2	raies λ
f ⁻	1497 ± 11	1483	00.2	00.1
tf ⁺	1726 ± 11	1715	10.1	
tf ⁻	2840 ± 14	2827	10.2	
tf ⁻	4060 ± 17	4032	11.0	
tf ⁻	4685 ± 18	4681	10.3	
m ⁺	5392 ± 20	5376		10.0
m ⁺	5941 ± 21	5932		00.2
tF	6874 ± 22	6859		10.1
m ⁺	10 865 ± 27	10 852		(1 1 1 Al)
tF	11 316 ± 28	11 308		10.2
f ⁻	13 370 ± 30	13 347		00.3
m	14 479 ± 31	14 482		(2 0 0 Al)
tF	16 127 ± 32	16 128		11.0
m ⁺	18 718 ± 34	18 723		10.3
f ⁺	21 511 ± 36	21 504		20.0
m ⁺	22 047 ± 36	22 060		11.2
F	22 984 ± 37	22 987		20.1
m	23 726 ± 37	23 728		00.4
m ⁺	27 444 ± 39	27 436		20.2
m	28 956 ± 40	28 972		(2 2 0 Al)
tf	29 142 ± 40	29 104		10.4
f	29 480 ± 40	29 475		11.3
m ⁺	34 873 ± 42	34 851		20.3
f ⁻	37 629 ± 42	37 632		21.0

^a λ = CuKα₁; 40 kV; étalon interne Al. Forme quadratique de la maille hexagonale B8: 10⁵ sin² θ = 5376 (*h*'² + *h*' *k*' + *k*'²) + 1483 *l*'².

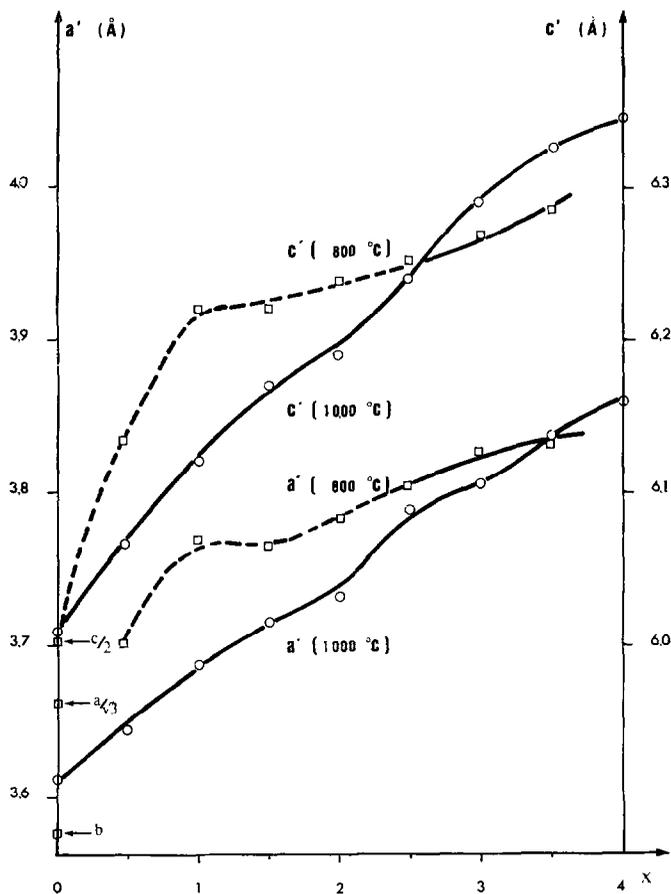


FIG. 1. Paramètres de maille a' (ou $a/\sqrt{3}$ et b) et c' (ou $c/2$) des produits $Ti_3Se_{4-x}Te_x$ obtenus à 800 et 1000°C. A 800°C, les valeurs indiquées sont approximatives pour $x < 2.5$.

indexe les raies d'une maille monoclinique dont les paramètres sont voisins de ceux trouvés à 600°C. On observe en outre une raie supplémentaire d'intensité notable située entre les raies 310 et 020 de la phase monoclinique. Il semble que l'on ait affaire à la raie 11.0 d'un composé hexagonal (a', c'). Une telle hypothèse se confirme dans les préparations à 1000°C où, pour la même composition de départ $x = 0$, ce composé hexagonal devient prépondérant, mélangé seulement à des traces de la phase monoclinique (Tableau I). Les autres raies B8 les plus fortes (10.1 et 10.2 en particulier) se trouvent masquées, dans le composé obtenu à 800°C, par les raies intenses de Ti_3Se_4 monoclinique. Les paramètres du composé Ti_3Se_4 hexagonal diffèrent très peu dans les préparations à 800 et 1000°C.

En comparant les diagrammes, on observe dans les produits traités à 600°C et pour un

mélange de départ riche en tellure ($x = 3.5$, Tableau II) des traces d'une autre phase hexagonale à maille B8. Mais la phase monoclinique prépondérante, presque pure, a sensiblement alors la composition attendue $Ti_3Se_{0.5}Te_{3.5}$. Pour la phase B8 à l'état de trace, on détermine les paramètres de maille: $a' = 3.870 \pm 0.004$ Å; $c' = 6.377 \pm 0.005$ Å. En comparant ces paramètres avec ceux de la phase hexagonale obtenue à 800°C pour $x = 4$ on voit que l'on a pratiquement affaire, dans les deux cas, à un même composé Ti_3Te_4 hexagonal.

3. Produits Traités à 1000°C

Les diagrammes des produits traités à 1000°C et trempés à partir de cette température sont indicés pour $0 \leq x < 4$, à l'aide de mailles hexagonales B8 (a', c'). Le Tableau III montre à titre

d'exemple l'indexation de Ti₃Se_{0,5}Te_{3,5}. Pour $x = 1.5$, les raies B8 intenses sont superposées à des zones diffuses que l'on peut attribuer à l'étalement des raies monocliniques d'un produit très hétérogène mélangé à la phase B8. Dans le cas de Ti₃Te₄ ($x = 4$), toutes les raies sont indicées avec une bonne précision à l'aide d'une maille orthorhombique I telle que $a \neq b\sqrt{3}$ et $c = 2c'$ (Tableau I); quelques raies restent d'ailleurs inexplicables et une seconde phase, probablement monoclinique, semble subsister en proportion notable. Dans le produit hexagonal obtenu à 800°C pour $x = 4$, cette même phase parasite existait déjà, mais à peine perceptible. La proportion plus importante qu'elle occupe ici, comme les différences observées sur le réseau de la phase Ti₃Te₄ prépondérante des produits ($x = 0$) trempés à partir de 800°C d'une part et 1000°C d'autre part, montrent l'influence étroite de l'histoire thermique. Enfin, dans tous les composés hexagonaux préparés aux différentes températures, la présence des raies 00.1 et 00.3 signifie que l'alternance régulière des plans "pleins" et des plans lacunaires en titane est conservée le long de l'axe c.

Les paramètres de maille des différents composés binaires et ternaires sont réunis dans le Tableau I. La Fig. 1 met en évidence l'augmentation régulière de a' et c' avec la teneur en tellure. L'existence des composés Ti₃Se₄ et Ti₃Te₄ hexagonaux apparaissait déjà dans les résultats de Ehrlich (10) pour les produits traités à 1000°C.

TABLEAU IV

PARAMÈTRES DE MAILLE DES MONOCRISTAUX
COMPARÉS À CEUX DES POUDRES OBTENUES DANS LES
MÊMES CONDITIONS THERMIQUES

Composi- tion	Cristaux (pseudo-maille B8)		Poudres	
	a'	c'	a'	c'
	(±0.04 Å)	(±0.06 Å)	(±0.004 Å)	(±0.005 Å)
Ti ₃ Se ₄			3.606	6.012
Ti ₃ Se ₃ Te	3.68	6.01	3.687	6.121
Ti ₃ Se ₂ Te ₂	3.77	6.22	3.731	6.188
Ti ₃ SeTe ₃	3.81	6.29	3.803	6.292
Ti ₃ Te ₄	3.88	6.36	3.860	6.341

Etude des Monocristaux

Des cristaux de couleur gris-noir, en forme de minces plaquettes hexagonales de quelques dixièmes de mm de diamètre et d'épaisseur inférieure à 0.05 mm, sont prélevés sur un produit Ti₃Se₃Te obtenu à 1000°C et trempé à partir de cette température et sur des produits Ti₃Se₂Te₂, Ti₃SeTe₃ et Ti₃Te₄ traités 1 jour à 1000°C, 2 jours à 800°C et trempés à partir de 800°C. On effectue des diagrammes d'oscillation autour d'une arête des plaquettes (axe a). Les temps de pose atteignent 24 h pour des oscillations de 5° d'amplitude. La composition de ces cristaux est vérifiée avec une assez bonne approximation par les valeurs mesurées des paramètres de la pseudo-maille B8 (Tableau IV).

Sur tous les diagrammes obtenus (Fig. 2) on observe les taches de la structure B8, résolues en triplets dans le cas de Ti₃Se₃Te. En outre, chacun des diagrammes comporte une série de taches inexplicables en maille B8. Ces dernières sont nettes et fines pour Ti₃Se₃Te, plus faibles et floues pour les autres composés.

Une indexation complète peut être réalisée dans tous les cas en faisant l'hypothèse d'une maille hexagonale: $a_1 = 2a'$; $c_1 = 2c'$. Dans le cas particulier de Ti₃Se₃Te, cette indexation est obtenue en assimilant les triplets à des taches uniques. Pour les quatre cristaux étudiés, les indices $h_1 k_1 l_1$ ainsi déterminés sont tels que:

$$\begin{aligned} \text{pour } l_1 = 2n: & \quad h_1 = 2n; \quad k_1 = 2n \\ \text{pour } l_1 = 2n + 1 & \quad \left\{ \begin{array}{l} h_1 = 2n + 1; \quad k_1 = 2n + 1 \\ \text{ou } h_1 + k_1 = 2n + 1. \end{array} \right. \end{aligned}$$

Les différentes hypothèses de surstructures fondées sur un arrangement ordonné des lacunes et un ordre relatif éventuel des deux sortes d'anions, compte-tenu de l'empilement du type B8 et des compositions des cristaux, ne peuvent fournir aucun modèle qui permette d'expliquer la maille agrandie $2a'$, $2c'$ et les règles d'extinction observées. On doit invoquer alors un phénomène déjà mis en évidence dans Ti₃Se₄ monoclinique (6, 11) dont les cristaux sont maclés par pseudo mériédrie réticulaire, donnant l'apparence d'une maille multiple hexagonale ($a_1 = 2a'$, $c_1 = 2c'$) alors que le réseau est monoclinique, la maille vraie I ayant pour paramètres $a \approx a'\sqrt{3}$, $b \approx a'$, $c \approx 2c'$. L'existence d'une telle macle est possible tant que la déformation reste faible par rapport au réseau orthohexagonal déduit de la structure B8; autour d'un axe voisin de l'axe c, les cristaux sont décalés de 120° les uns par rapport aux

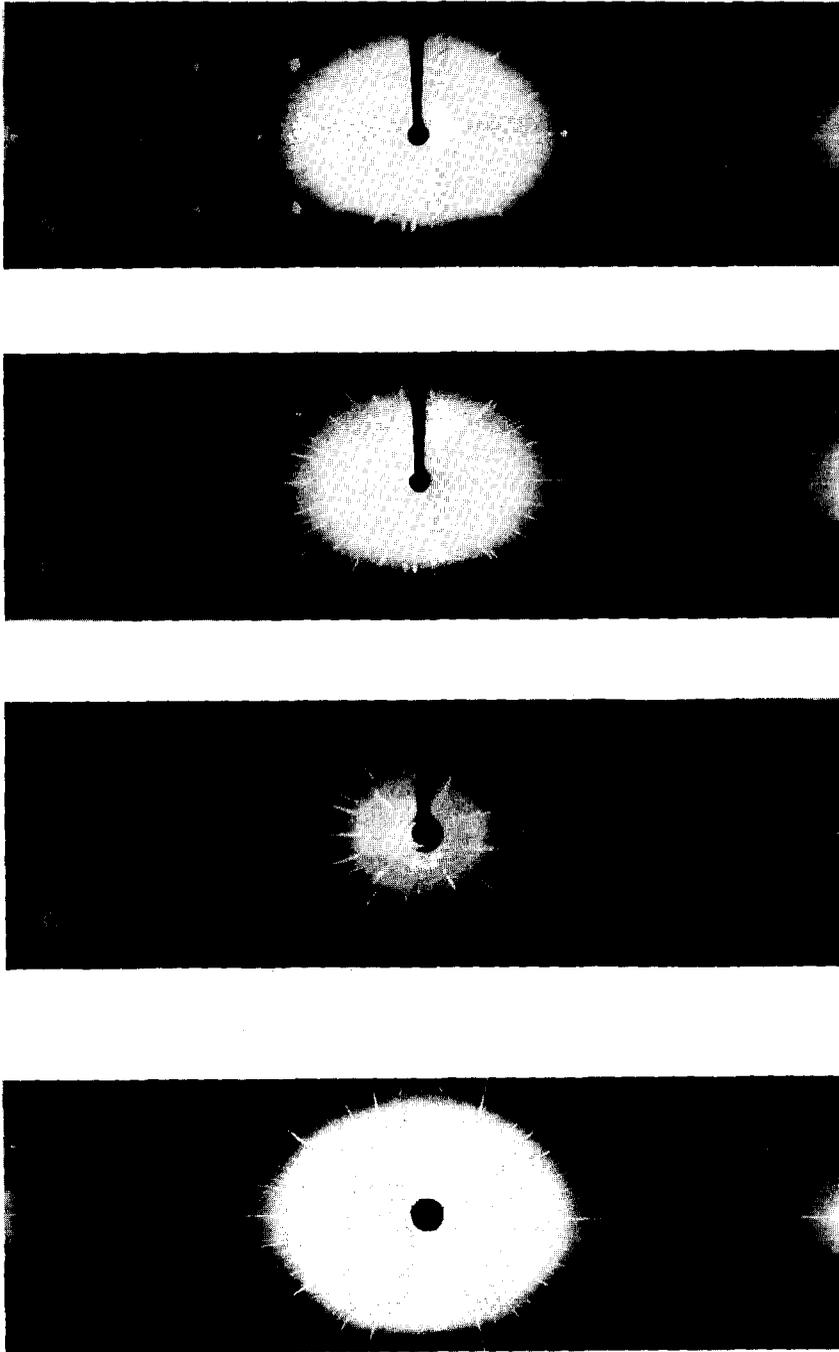


FIG. 2. Diagrammes d'oscillation autour d'un axe a (amplitude 5° ; $\lambda = \text{CuK}\alpha$) des monocristaux de $\text{Ti}_3\text{Se}_3\text{Te}$ (a), $\text{Ti}_3\text{Se}_2\text{Te}_2$ (b), Ti_3SeTe_3 (c) et Ti_3Te_4 (d).

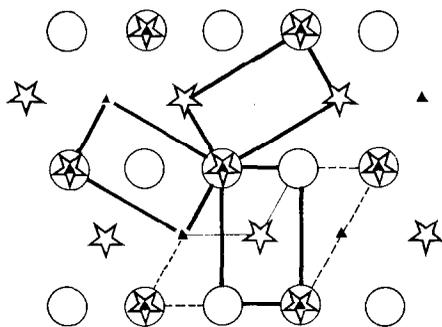


FIG. 3. Plans (00*l*) de trois réseaux de Ti₃Se_{4-x}Te_x (nœuds distingués par cercle, étoile et ▲) décalés de 120° autour d'une origine commune. En trait gras, base des mailles vraies, orthohexagonales ou monoclinique; en trait fin, base d'une pseudo-maille B8; en pointillé, base d'une maille hexagonale apparente ($a_1 = 2a'$, $c_1 = 2c'$) de la macle. [D'après Brunie et Chevreton (11).]

autres. Ce phénomène de macle donne l'apparence d'une symétrie hexagonale avec une période $a_1 = 2a'$ (Fig. 3). Dans les plans $l_1 = 2n$ (Fig. 4), le réseau réciproque est hexagonal B8 (h_1 et k_1 pairs); dans les plans $l_1 = 2n + 1$, les nœuds sont absents pour h_1 et k_1 pairs. Les règles

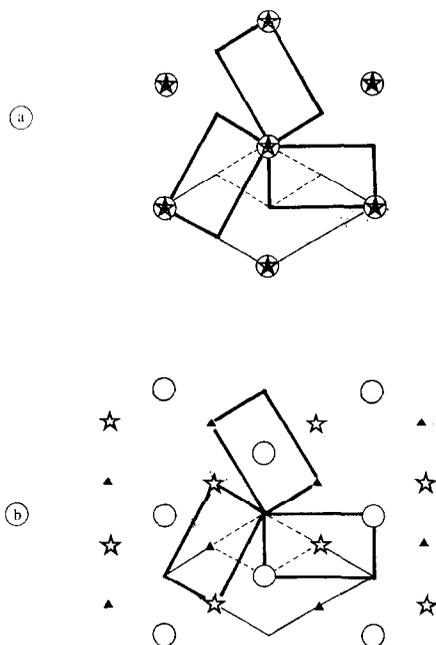


FIG. 4. Réseaux réciproques de trois cristaux de Ti₃Se_{4-x}Te_x en position de macle: (a) plans $l_1 = 2n$; (b) plans $l_1 = 2n + 1$. En trait gras, base des mailles vraies orthohexagonales ou monoclinique; en trait fin, base d'une pseudo-maille B8; en pointillé, base d'une maille hexagonale apparente (a_1^* , c_1^*) de la macle.

d'extinction qui en découlent sont celles que nous observons dans les cristaux décrits ici. L'analogie est complète entre les cristaux de Ti₃Se₄ et ceux de Ti₃Se₃Te qui présentent également une déformation monoclinique: dans les deux cas on observe des taches B8 résolues en triplets, les autres taches étant simples. Dans les plans $l_1 = 2n$, les nœuds des trois réseaux réciproques se superposent en première approximation, comme les taches B8 observées, un décalage sensible accompagnant la moindre déformation monoclinique. Dans les plans $l_1 = 2n + 1$, au contraire, chaque nœud appartient à un seul réseau réciproque et reste unique malgré la déformation des trois réseaux. Mais cette déformation monoclinique n'est pas nécessairement associée à la formation des macles qui se produisent également dans les cristaux de Ti₃Se₂Te₂, Ti₃SeTe₃ et Ti₃Te₄ avec lesquels on observe les mêmes règles d'extinction apparentes, sans qu'aucun "éclatement" des taches B8 ne permette de déceler une déformation du réseau.

Les taches de surstructure sont néanmoins de plus en plus floues à mesure que la teneur en tellure augmente. Il faut admettre alors que les domaines à lacunes ordonnées sont de faibles dimensions et s'amenuisent en même temps qu'augmente la proportion en tellure. Rien par contre ne permet de supposer un ordre relatif quelconque des deux sortes d'anions.

Résumé et Discussion

Les difficultés déjà rencontrées dans l'étude des systèmes Ti-Se et Ti-Te se retrouvent avec tous les composés binaires ou ternaires décrits ici.

Le premier problème à résoudre est celui de la préparation. On est tributaire d'abord d'une attaque éventuelle de l'enceinte réactionnelle par le titane qui entraîne à fois la formation d'impuretés et des écarts sur la composition des produits attendus. On parvient à rendre cette attaque négligeable en déposant un film de carbone sur la paroi intérieure des ampoules de silice et en limitant les durées des traitements thermiques aux températures élevées. Une autre précaution nécessaire consiste à maintenir les produits formés à l'abri de l'air, surtout au moment du broyage entre deux traitements thermiques. A cet égard, le titane en grains fins conduit plus rapidement à des produits homogènes que le titane en mousse.

En outre, dans de nombreux cas, la structure des composés formés dépend étroitement des traitements thermiques. Il est donc nécessaire de

définir avec soin l'histoire thermique des échantillons étudiés.

Dans les conditions de traitement indiquées, terminées par trempe, les résultats sont les suivants:

A 600°C, on n'obtient des composés purs $Ti_3Se_{4-x}Te_x$ que dans des limites étroites de composition voisines de $x = 0$ et $x = 4$ (environ $0 \leq x \leq 0.5$ et $3.5 \leq x \leq 4$). Les composés ternaires, monocliniques, sont isotypes de Ti_3Se_4 et Ti_3Te_4 à lacunes ordonnées. Les paramètres des mailles I diffèrent peu de ceux de Ti_3Se_4 d'une part et de Ti_3Te_4 d'autre part.

A 800°C, on retrouve pour $x = 0$ le composé Ti_3Se_4 monoclinique alors que Ti_3Te_4 ($x = 4$) présente une maille hexagonale B8 comme les composés ternaires purs obtenus pour $x = 3$ et $x = 3.5$. Pour les autres compositions de départ ($x = 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5$), la symétrie semble monoclinique mais les produits formés sont hétérogènes. Les dimensions du réseau augmentent avec la teneur en tellure.

A 1000°C, les différents produits en poudre obtenus présentent essentiellement une structure à maille hexagonale B8 dont les paramètres augmentent avec la teneur en tellure. Pour $x = 4$ (Ti_3Te_4) on observe une déformation orthorhombique sensible. Pour $x = 0$ on obtient également un composé Ti_3Se_4 à maille hexagonale B8 qui existe aussi, en faible proportion, et avec des paramètres de maille très voisins, dans les préparations à 800°C.

Enfin, comme le confirme l'étude des monocristaux, les mailles hexagonales (a' , c') ne signifient pas nécessairement que les atomes de titane occupent statistiquement les sites octaédriques de la structure B8. L'alternance plans pleins-plans lacunaires en titane est conservée et l'on peut avoir un certain ordre relatif des atomes de titane et des lacunes dans les plans (00.l) lacunaires. En faisant varier la composition et les traitements thermiques il semble que l'on puisse former tous les intermédiaires entre la structure $M_3 \square X_4$ à lacunes ordonnées, qui s'accompagne en général d'une déformation monoclinique du réseau, et la structure hexagonale à maille B8 dans laquelle atomes de titane et lacunes sont distribués au hasard dans les plans (00.l) lacunaires. De telles structures intermédiaires semblent s'accommoder d'un réseau orthohexagonal non déformé ($a = a'\sqrt{3}$; $b = a'$; $\beta = 90^\circ$).

Les difficultés de préparation, qui se retrouvent avec tous les chalcogénures de titane, pourraient suffire à expliquer certaines contradictions

relevées dans la bibliographie. Les monocristaux que nous avons étudiés font apparaître une difficulté supplémentaire, liée à la formation de macles. On explique ainsi que Hahn et Ness d'une part (12), McTaggart et Wadsley d'autre part (13) aient pu signaler un composé "TiTe" à maille hexagonale $a = 2a'$, $c = 2c'$. Compte tenu des aléas des préparations et de l'étendue possible des domaines homogènes (7) on peut admettre qu'il s'agissait en réalité de composés appartenant au domaine homogène de Ti_3Te_4 "hexagonal" que nous avons préparé, comme le confirment d'ailleurs les mesures de paramètres de "TiTe" faites par ces différents auteurs: $a = 3.86 \times 2 \text{ \AA}$, $c = 6.325 \times 2 \text{ \AA}$, c'est-à-dire des valeurs $a/2$ et $c/2$ très proches de celles (a' et c') que nous avons observées sur les poudres de Ti_3Te_4 (Tableau I). De même les mesures de densité (12, 13), quoique peu précises, semblent significatives d'un déficit important en titane. Ainsi, dans les cristaux étudiés par ces auteurs, c'est l'existence des macles qui donne, comme pour les cristaux décrits ici, l'apparence d'une périodicité $a = 2a'$, $c = 2c'$, alors que la maille vraie est orthorhombique I avec des paramètres $a = a'\sqrt{3}$, $b = a'$, $c = 2c'$. La même confusion s'était produite également pour les cristaux de Ti_3Se_4 monoclinique (12, 13). L'interprétation qui en a déjà été donnée (6, 11) se trouve étayée ici par l'étude des cristaux de Ti_3Te_4 et des différents composés ternaires.

Références

1. M. CHEVRETON ET F. BERTAUT, *C. R. Acad. Sci.* **255**, 1275 (1962).
2. M. CHEVRETON, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **90**, 592 (1967).
3. D. BABOT, thèse 3e cycle, Lyon, 1969.
4. D. BABOT ET M. CHEVRETON, *Int. Conf. Solid Compounds Transition Elements, 3rd*, Oslo, 16-20th June 1969.
5. D. BABOT, M. CHEVRETON, ET S. BRUNIE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, n 7b, 52 (1970).
6. S. BRUNIE, thèse, Lyon, 1970.
7. Y. ARNAUD, thèse 3e cycle, Lyon, 1972.
8. F. GRÖNVOLD ET F. J. LANGMYHR, *Acta Chem. Scand.* **15**, 1949 (1961).
9. F. RAAUM, F. GRÖNVOLD, A. KJESKSHUS, ET H. HARALDSEN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **317**, 91 (1962).
10. P. EHRLICH, *Z. Anorg. Chem.* **260**, 1 (1949).
11. S. BRUNIE ET M. CHEVRETON, *C. R. Acad. Sci., Ser. B* **274**, 278 (1972).
12. H. HAHN ET P. NESS, *Naturwissenschaften* **44**, 581 (1957); *Z. Anorg. Allg. Chem.* **302**, 17 (1959).
13. F. K. McTAGGART ET A. D. WADSLY, *Aust. J. Chem.* **11**, 445 (1958).