

Spectroscopie photoelectronique ESCA (XPS) de chalcogenures de thallium

L. PORTE ET A. TRANQUARD

Université Claude Bernard, Lyon I, Laboratoire de Physico-Chimie Minérale III, 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

Received September 24, 1979; in revised form December 17, 1979

The thallium chalcogenides Tl_2S , TlS , Tl_2Se , $TlSe$, Tl_5Te_3 , $TlTe$, and Tl_2Te_3 have been investigated by using the X-ray photoelectron spectroscopy approach. Measurements from both the core and the valence levels are reported. In the thallium telluride series the relative variations of the core level binding energies and the evolution in the valence band structure are consistent with an increase of ionic contribution from Tl^{III} to Tl^I compounds. Valence band structures of thallium sulfides and thallium selenides are analyzed with regard to the crystallographic structures and particular attention is devoted to the structure derived in major part from the $Tl6s$ level. An explanation of the variations observed for this structure in various compounds is advanced, taking account of the peculiarity of $Tl6s$ level participation in the chemical bonds.

1. Introduction

Les éléments du groupe III_B se caractérisent par une prédominance accrue de l'état monovalent sur l'état trivalent à mesure que l'on descend vers le bas du tableau périodique. Ainsi la chimie du thallium est-elle largement dominée par la résistance de la sous-couche électronique $Tl6s$ à s'engager dans les liaisons, et dans l'état solide les composés thalleux sont plus stables que les composés thalliques, à l'inverse des éléments plus légers du groupe III_B où la valence III est plus stable que la valence I (1).

La famille des chalcogénures de thallium présente une grande variété de composés (2) et de structures cristallographiques (3) permettant l'étude de composés de valence formelle I (Tl_2S , Tl_2Se), de valence mixte I-III (TlS , $TlSe$) ou de valence formelle III (Tl_2Te_3). Au contraire, pratiquement seuls

les halogénures thalleux, de caractère ionique dominant, sont stables dans l'état solide alors que les quelques composés définis que le thallium forme avec les éléments lourds du groupe V_B sont à mettre dans la classe des alliages métalliques (2). Les chalcogénures de thallium apparaissent alors logiquement comme une classe de transition entre composés iono-covalents et composés métalliques, et leur étude par spectroscopie photoélectronique ESCA nous a paru être appropriée pour une meilleure compréhension des liaisons chimiques formées par le thallium.

Les structures de bande de valence sont comparées en apportant une attention particulière à l'évolution de la bande électronique dérivée des niveaux $Tl6s$ car il apparaît bien que la nature et le degré de participation de ces électrons $6s$ dans les liaisons chimiques sont en grande partie responsable de la diversité de propriétés caractérisant

les chalcogénures de thallium. Les énergies de liaison de niveaux électroniques profonds sont également reportées et leur comparaison renseigne sur l'évolution du caractère ionique des liaisons.

2. Experimentation

Les différents composés Tl_2S , TlS , Tl_2Se , $TlSe$, Tl_5Te_3 , $TlTe$, Tl_2Te_3 ont été préparés par réaction directe des éléments mis en quantités stœchiométriques dans des tubes de silice scellés sous vide. La réaction est suivie par analyse thermique différentielle. Les échantillons de composition $TlTe$ et Tl_2Te_3 à fusion non congruente sont trempés à l'azote liquide, puis recuits à une température légèrement inférieure à la température de démixtion pendant quelques jours (4). Tous les composés sont parfaitement identifiés par l'analyse des diagrammes de poudres (5). On note cependant que le composé obtenu à partir d'une composition initiale Tl_2Te s'identifie mieux comme Tl_5Te_3 , ce qui n'est pas bien étonnant puisque ce dernier correspond au point de fusion le plus élevé de la phase γ du système $Tl-Te$ qui paraît avoir un domaine d'homogénéité s'étendant entre les compositions correspondant à Tl_5Te_3 et Tl_2Te (4). L'existence à l'état solide de la phase Tl_2Te ne paraît pas être solidement établie.

Les mesures de spectroscopie photoélectronique ont été effectuées à l'aide d'un appareil ESCA de marque Hewlett-Packard 5950 A dont la raie excitatrice $AlK\alpha$ est monochromatisée. Etant donné la faible épaisseur d'échantillon analysée par spectroscopie ESCA (typiquement quelques dizaines d'angströms selon les échantillons), il est nécessaire de débarrasser la surface des échantillons des impuretés superficelles (essentiellement dues à un début d'oxydation) de façon à obtenir une mesure bien représentative du matériau massif. Ceci est obtenu par le grattage, dans la

chambre de préparation du spectromètre où règne un vide de 10^{-8} Torr, de la surface des échantillons (morceaux polycristallins) avec une fraise diamantée. Après cette préparation les signaux photoélectroniques du carbone et de l'oxygène, principaux éléments de contamination des surfaces, ne sont plus décelables sauf dans le cas des tellurures de thallium où une légère ré-oxydation est visible; cependant son importance reste toujours très faible et ne perturbe pas les mesures. Une seconde façon d'obtenir des échantillons non contaminés consiste à former des couches minces par évaporation thermique, toujours dans la chambre de préparation de l'analyseur. Cette méthode donne de bons résultats avec Tl_2S et Tl_2Se pour lesquels les mesures effectuées sur couches évaporées ou sur échantillons grattés sont absolument comparables. Pour les autres échantillons la méthode n'est pas applicable, les résultats obtenus avec TlS ou $TlSe$ montrent leur évaporation s'accompagne d'une perte de soufre ou de sélénium et que la couche obtenue s'identifie en fait beaucoup plus aux composés Tl_2S ou Tl_2Se . Tl_5Te_3 peut également être préparé par évaporation thermique.

3. Resultats et Discussion

3.1. Analyse des niveaux de coeur

La mesure des énergies de liaison des électrons de coeur en spectroscopie photoélectronique prend habituellement pour référence le niveau de Fermi de l'échantillon. Si dans le cas des métaux le niveau de Fermi est clairement défini par la position énergétique de la dernière orbitale occupée, il n'en est plus ainsi dans le cas des isolants ou des semi-conducteurs. Pour ces derniers le niveau de Fermi ne possède pas une signification physique aussi évidente et comparer des énergies de liaisons entre des échantillons métalliques et semi-

conducteurs ou même entre échantillons semi-conducteurs ne va pas sans ambiguïté dès que l'on prend pour référence le niveau de Fermi. Aussi, s'est-on surtout attaché dans ce travail à déterminer pour chaque échantillon les différences énergétiques entre un niveau photoélectronique de coeur de thallium et un niveau photoélectronique de coeur de l'anion chalcogénure. On s'affranchit ainsi du problème de la référence (et du problème expérimental d'éventuels effets de charge) et nous allons voir que, pour une série d'échantillons de formule A_nC_m les variations d'écarts énergétiques traduisent les modifications du caractère des liaisons entre A et C.

Dans le modèle électrostatique à charges ponctuelles (6), l'énergie de liaison d'un électron de coeur d'un atome situé dans un cristal s'écrit

$$E = E_{A.L.} + q_i e^2 / r + \sum_{j \neq i} q_j e^2 / R_{ij},$$

où $E_{A.L.}$ est l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome libre. La variation d'énergie de liaison causée par le départ ou l'apport sur l'atome d'électrons externes est représentée par $q_i e^2 / r$, où q_i est la variation de charge sur l'atome i et r le rayon moyen sur lequel cette variation de charge se produit. On peut écrire $q_i e^2 / r = k q_i$ avec k égal à l'inverse du rayon de valence. Le troisième terme représente l'interaction électrostatique entre l'électron de l'atome i considéré et les autres atomes du cristal pris comme charges ponctuelles, c'est le potentiel cristallin V_i . Les termes $k q_i$ et V_i sont de signes contraires et se compensent, mais V_i restant en valeur absolue plus petit que $k q_i$, c'est ce dernier qui fixe le sens de variation de l'énergie de liaison E . En particulier E augmentera avec la charge positive portée par un cation et inversement, diminuera avec la charge négative portée par un anion. Alors, si on considère l'écart entre l'énergie de liaison $E(A)$ d'un niveau de coeur d'un anion et l'énergie de liaison

$E(C)$ d'un niveau de coeur d'un cation,

$$\begin{aligned} \Delta E &= E(A) - E(C) \\ &= E_{A.L.}(A) + k_A q_A + V_A - E_{A.L.}(C) \\ &\quad + k_C q_C + V_C, \end{aligned}$$

une augmentation des charges absolues q_A et q_C , c'est-à-dire une augmentation de la polarité des liaisons, se traduira par une diminution de l'écart ΔE si les niveaux électroniques choisis sont tels que $E(A) - E(C) > 0$, et par une augmentation si $E(A) - E(C) < 0$.

Dans ce modèle d'interprétation des déplacements chimiques on ne tient compte que de la variation des propriétés de l'atome dans l'état fondamental. En fait, le processus de photoémission s'accompagne d'une relaxation des orbitales atomiques autour du trou créé par le départ de l'électron et l'énergie de liaison E définie ci-dessus devrait être diminuée d'une énergie de relaxation pour rendre compte des énergies de liaison expérimentales. Cependant, considérant des différences d'énergies de liaison, les énergies de relaxation ont tendance à s'annuler et bien que de petites variations entre différences d'énergie de relaxation soient théoriquement possible lorsqu'on passe d'un composé $A_n B_m$ à un composé $A_n B_{m'}$, on peut penser que l'effet reste négligeable devant les variations induites par les changements de polarité.

La figure 1 montre les spectres de photoélectrons des tellurures de thallium Tl_5Te_3 , $TlTe$ et Tl_2Te_3 pour la région d'énergie de liaison comprise entre 0 et 45 eV; les écarts énergétiques $Te4d5/2-Tl5d3/2$ sont reportés et indiquent une évolution nette dans la série. Le tableau I résume les valeurs d'écarts énergétiques obtenus pour tous les composés étudiés. Les variations d'écarts énergétiques sont comparables quand on choisit des niveaux de coeur de l'anion et du cation de telle façon que ΔE soit positif ou négatif; ceci montre que les énergies de relaxation n'influent pas notablement sur la

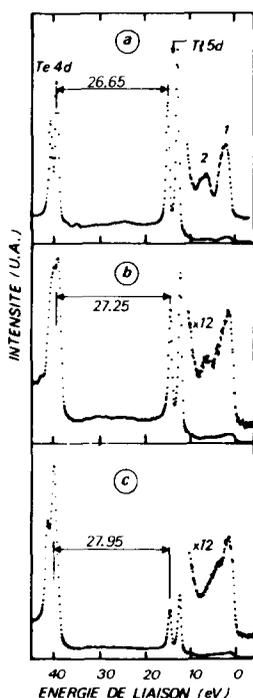


FIG. 1. Spectres photoélectroniques des tellurures de thallium. (a) Tl_5Te_3 , (b) $TlTe$, (c) Tl_2Te_3 . La bande de valence proprement dite est comprise entre 0 et 10 eV d'énergie de liaison.

variation de ces écarts et confirme la validité des conclusions obtenues d'après le modèle électrostatique. On déduit par conséquent que dans la série des tellurures de thallium la contribution des liaisons ioniques augmente dans le sens Tl_2Te_3 , $TlTe$, Tl_5Te_3 . Les variations d'écarts énergétiques relevées pour les séléniures et les sulfures sont faibles et montrent que le caractère ionique partiel des liaisons est pratiquement identique dans Tl_2S et TlS , dans Tl_2Se et $TlSe$. TlS et $TlSe$ sont décrits, d'après leur structure cristallographique (3), comme des composés à valence mixte $Tl^I Tl^{III}S_2$ et $Tl^I Tl^{III}Se_2$ où le Tl^{III} possède quatre anions proches voisins et le Tl^I huit anions proches voisins. On peut penser que les densités électroniques autour du thallium sont suffisamment dif-

férentes dans chacun des sites pour induire un dédoublement des pics photoélectroniques du thallium. Or, expérimentalement un seul pic est visible et même plus on ne constate aucune variation significative de largeur à mi-hauteur pouvant faire penser que le pic correspond à l'enveloppe de deux signaux non résolus. Par exemple, la largeur à mi-hauteur du signal $Tl4f7/2$ reste égale à $0,85 \pm 0,05$ eV pour tous les échantillons de cette étude. Un cas analogue a été reporté pour Pb_3O_4 où les atomes $Pb(II)$ et $Pb(IV)$ ne sont pas discernables sur les signaux photoélectroniques du plomb (7). Une explication avancée est que l'épaisseur analysée n'est pas représentative du matériau massif et ne contiendrait que les atomes dans l'état le plus stable. Etant donné que nos mesures sont effectuées sur une surface préparée par grattage "in situ" et que, comme on va le voir plus loin, les structures de bande de valence de Tl_2S et TlS d'une part, Tl_2Se et $TlSe$ d'autre part sont différentes, nous pensons que nos résultats sont bien représentatifs du matériau massif et que l'interprétation est autre.

D'une façon générale, pour les atomes

TABLEAU I

ÉCARTS ÉNERGÉTIQUES (EN eV) ENTRE NIVEAUX ÉLECTRONIQUES ANIONIQUES ET CATIONIQUES PROFONDS

	Te4d5/2-Tl5d3/2	Te4d5/2-Tl4f7/2
Tl_2Te_3	27,95(0)	-72,4(0)
$TlTe$	27,25(0,7)	-73,1(0,7)
Tl_5Te_3	26,65(1,3)	-73,6(1,2)
	Se3p3/2-Tl5d3/2	Se3p3/2-Tl4f7/2
$TlSe$	40,5(0)	-64,8(0)
Tl_2Se	40,2(0,3)	-65,0(0,2)
	S2p3/2-Tl5d3/2	S2p3/2-Tl4f7/2
TlS	147,9(0)	42,65(0)
Tl_2S	147,7(0,2)	42,5(0,15)

Note. Les variations relatives pour une série sont notées entre parenthèses.

lourds comme le thallium, les déplacements chimiques sont faibles (dépendance en $1/r$); ceci d'autant plus que les liaisons sont peu ioniques. Il est à ce sujet intéressant de remarquer que Tl_2S ne peut être fortement ionique: ce composé à structure lamellaire possède des liaisons $Tl-Tl$ (8) et une ionicité trop importante serait incompatible avec cette structure par suite d'une déstabilisation due à la répulsion coulombienne entre cations Tl^+-Tl^+ . Comme les écarts énergétiques des niveaux de coeur indiquent une ionicité comparable pour Tl_2S et TlS , un caractère très ionique des liaisons dans TlS ne peut non plus être envisagé. Au total, les transferts de charge entre atomes, en site tétraédrique ou en site octaédrique, ne semblent pas être assez différents pour induire des effets visibles sur les signaux photoélectroniques de coeur. Comme conséquence, la description habituelle selon laquelle le thallium octocoordonné forme des liaisons ioniques et le thallium tétra-coordonné des liaisons covalentes paraît trop schématique et mérite d'être nuancée.

3.2. Structure de bande de valence des tellurures de thallium

Dans les spectres photoélectroniques de la figure 1, la structure de bande de valence proprement dite se situe dans la région comprise entre le zéro d'énergie de liaison et le doublet $Tl5d$. (Faute d'une énergie de référence commune à tous les échantillons, le zéro d'énergie de liaison a été fixé pour tous les spectres au sommet de la bande de valence). Dans la structure de bande de valence du composé Tl_5Te_3 deux composantes bien séparées sont visibles que l'on attribue, sur la base de précédentes études sur les halogénures thalleux (9) et de comparaisons avec les structures de bandes des autres chalcogénures, à des bandes d'énergie formées essentiellement des niveaux $5p$ du tellure pour la structure la plus proche du zéro (notée 1) et du niveau $Tl6s$ pour la structure située autour de 6 eV

(notée 2). Cette dernière, à caractère cationique marquée, apparaît toujours nettement avec les composés où le thallium possède la valence I: halogénures thalleux, sulfures et sélénures thalleux (Fig. 2). On remarque qu'elle diminue d'intensité et se rapproche des niveaux à caractère $Te5p$ quand on va vers $TlTe$ et Tl_2Te_3 . La composition Tl_5Te_3 correspond au maximum de stabilité et à la limite minimale de teneur en thallium de la phase γ du système $Tl-Te$, l'autre limite du domaine correspondant vraisemblablement à la composition Tl_2Te (4). Dans Tl_5Te_3 le thallium peut être regardé comme possédant la valence I, et la similitude de structure de bande de valence entre Tl_5Te_3 et les autres composés thalleux renforce bien ce point de vue. La structure cristallographique de Tl_5Te_3 est encore quelque peu controversée, les systèmes cubique faces centrés (10) et tétragonal centré (11, 12), ayant été proposés; tous deux sont cependant compatibles avec le caractère ionique des liaisons déjà signalé. En bon accord avec nos résultats, une récente étude de spectroscopie photoélectronique (13) montre une structure de bande de valence pour Tl_2Te assez similaire à celle

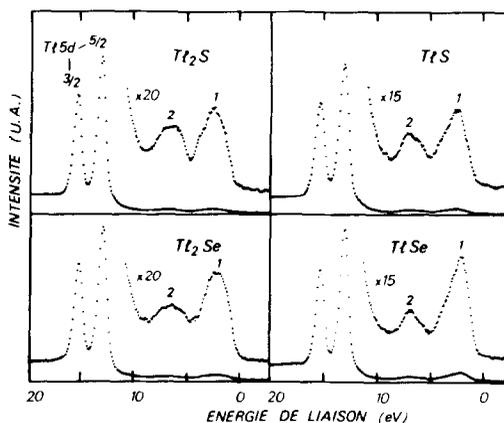


FIG. 2. Spectres photoélectroniques des sulfures et sélénures de thallium. La bande de valence proprement dite est comprise entre 0 et 10 eV d'énergie de liaison.

que nous trouvons pour Tl_5Te_3 , et conclut également à un caractère ionique marqué de Tl_2Te . Les composés de thallium étudiés cristallisent généralement dans des structures de trop faible symétrie pour que leurs structures de bandes soient pratiquement calculables; cependant la participation des électrons $Tl6s$ dans les liaisons peut schématiquement se représenter dans un modèle d'orbitales moléculaires au travers d'une hybridation $s-p$. L'augmentation de covalence avec la teneur en tellure traduite par la variation des écarts énergétiques entre niveaux de coeur, se manifeste plus particulièrement dans la bande de valence de Tl_2Te_3 par une augmentation du mélange $s-p$, décelable par la disparition d'une structure nettement définie à l'endroit de la structure attribuée aux électrons $Tl6s$ dans les composés thalleux et par l'élargissement de la structure dérivée des orbitales anioniques (Fig. 1). L'importance des liaisons de valence directionnelles dépend de l'importance de l'hybridation $s-p$, elle-même relié à l'écart énergétique apparent $s-p$ dans l'état lié. L'écart énergétique entre les niveaux de valence s et p augmente avec le numéro atomique, et pour la cinquième période les électrons $6s$ sont nettement plus liés que les électrons $6p$. Ce processus causé par l'effet relativiste plus important avec les électrons $6s$ s'accompagne d'une deshybridation ou métallisation et explique que dans la structure de bande de valence du thallium métal les bandes s et p soient bien séparées (14). Le fait que la bande de valence de Tl_2Te_3 ne fasse pas apparaître une séparation nette entre bandes s et p semble traduire un certain caractère covalent des liaisons. Il est cependant indiscutable que dans des composés d'éléments lourds tels que les tellures de thallium un certain caractère métallique des liaisons se manifeste également. La métallisation est d'autant plus marquée que l'élément le

plus lourd est en plus grande proportion; les propriétés électriques indiquent que Tl_5Te_3 possède un comportement métallique et que Tl_2Te_3 est un semi-conducteur de faible gap (15), le composé intermédiaire $TlTe$ étant quant à lui décrit comme un semi-métal (16).

3.3 Structures de bande de valence des sulfures et sélénures de thallium

Dans les systèmes thallium-soufre et thallium-sélénium l'existence de composés définis solides où le thallium posséderait la valence III n'est pas démontrée; le composé Tl_2S_3 doit, sur la base de mesures d'absorption infra-rouge être regardé comme un polysulfure où le thallium a la valence I (17), tandis que de récentes analyses de diagramme de phase ne confirment pas la formation de Tl_2Se_3 (18). La figure 2 montre les structures de bande de valence des deux sulfures et des deux sélénures de thallium connus. Dans chaque cas la structure située autour de 6 eV et attribuable pour l'essentiel aux électrons $Tl6s$ se démarque bien de la structure la plus proche du zéro d'énergie provenant en majorité de niveaux anioniques p . Une comparaison spectre à spectre montre la similitude des bandes $Tl6s$ entre Tl_2S et Tl_2Se d'une part, TlS et $TlSe$ d'autre part: pour les premiers la bande est large et symétrique, pour les seconds deux sous-structures notées C et C' sont visibles (Fig. 3). On note également que la structure $Tl6s$ est comparativement à la structure chalcogène p moins intense dans les sélénures que dans les sulfures; ce résultat s'explique par les différences de sections efficaces de photoionisation entre orbitales $Tl6s$, $S3p$ et $Se4p$ (19).

Dans la discussion des structures de bande qui va suivre nous nous intéresserons essentiellement à comprendre les particularités de la bande $Tl6s$ en nous appuyant sur les structures cristallographiques. Dans TlS et $TlSe$ les atomes de

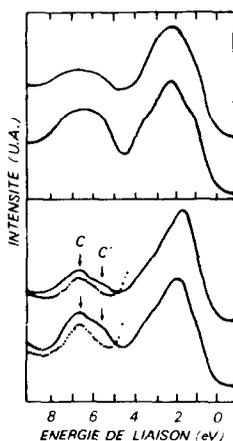


FIG. 3. Bandes de valence des sulfures et sélénures de thallium. De haut en bas, les courbes en trait plein correspondent aux spectres de Tl_2Se , Tl_2S , $TlSe$, et TlS . Les structures dérivées pour l'essentiel des niveaux $Tl6s$ dans les bandes de valence de $TlBr$ et $TlCl$ sont indiquées en points. $TlBr$ est comparé à $TlSe$, et $TlCl$ à TlS , en utilisant les niveaux $Tl5d$ comme référence commune.

thallium se trouvent dans deux sites cristallographiques différents et on peut imaginer que la structure de bande de ces composés est le résultat de la superposition de deux structures de bandes construites d'après la symétrie propre de chacun de ces sites. Aussi, la structure de bande que l'on obtiendrait pour le thallium en site octocoordonné paraît pouvoir être comparée à la structure de bande des chlorure et bromure thalleux de structure cubique simple. La partie correspondant à la bande essentiellement $Tl6s$ des spectres de bande de valence de $TlCl$ et $TlBr$ a été mise en parallèle avec les spectres de TlS et $TlSe$; l'alignement énergétique est obtenue par la mise en coïncidence des signaux photoélectroniques $Tl5d$ (Fig. 3). On voit que la bande $Tl6s$ de $TlCl$ (ou $TlBr$) correspond en énergie à la structure C de TlS (ou $TlSe$). Gardant en mémoire, primo que l'écart $Tl5d-Tl6s$ doit être constant si la bande $Tl6s$ est pure (en pratique, si cette bande conserve un caractère fortement $Tl6s$), secundo que les propriétés de symétrie

gouvernent les possibilités de mélange $s-p$, on peut avancer que la structure C dans TlS et $TlSe$ provient pour l'essentiel d'une contribution des électrons $Tl6s$ du thallium en position octocoordonnée. Dès lors, il est normal d'attribuer la structure C' aux atomes de thallium en site tétraédrique, et on peut décrire C' comme la bande liante obtenue dans une hybridation de type sp^3 caractéristique des liaisons dans les sites tétraédriques. Cette bande liante contient une proportion d'électrons à caractère anionique p plus importante que la structure C . Etant donné que la section efficace de photoionisation de ces électrons p est inférieure à la section efficace de photoionisation des électrons $Tl6s$ (19), on trouve logiquement une diminution d'intensité de C' comparativement à C . De plus l'augmentation du mélange $s-p$ dans la structure C' s'accompagne—comme c'est aussi la tendance relevée avec les tellures de thallium—d'un glissement vers la structure la moins liée à fort caractère anionique p .

La structure cristallographique du sulfure thalleux Tl_2S peut être décrite comme étant de type CdI_2 (3), avec cependant une particularité de taille puisque dans les structures lamellaires de ce type un feuillet est constitué par deux couches anioniques enserrant une couche cationique, des liaisons anion-anion reliant les feuillets entre eux, alors que pour Tl_2S le rôle des cations et des anions est inversé et ce sont alors les cations qui assurent la cohésion entre feuillets. La séquence des couches est $-A-C-A-A-C-A$ pour CdI_2 alors qu'elle est $-C-A-C-C-A-C$ pour Tl_2S . Les structures de bande de valence des chalcogénures thalleux Tl_2S et Tl_2Se montrent, comme les autres composés thalleux, une nette séparation des deux structures de caractères cationique s et anionique p . Dans le tableau II sont comparés les largeurs de ces structures pour les halogénures et les chalcogénures.

TABLEAU II
COMPARAISON DES
HALOGÉNURES ET
CHALCOGÉNURES THALLEUX;
LARGEURS (EN eV) DES DEUX
STRUCTURES PRINCIPALES DES
BANDES DE VALENCE

	1	2
TlCl	4,0	2,3
Tl ₂ S	3,8	3,5
TlBr	4,1	2,2
Tl ₂ Se	4,1	3,4
TlI	4,1	2,5
Tl ₅ Te ₃	4,0	3,3

Note. (1) Structure à caractère anionique dominant. (2) Structure à caractère Tl6s dominant.

généures thalleux; la différence remarquable est un net élargissement de la bande dominée par les niveaux Tl6s dans le cas des chalcogénures, sans modification significative de la bande dominée par les niveaux de l'anion. On ne peut pas interpréter l'élargissement pour Tl₂S et Tl₂Se par la présence de différents sites cristallographiques comme c'est le cas avec TlS et TlSe. L'explication nous semble relié à la structure lamellaire de Tl₂S. Parmi les composés possédant des structures lamellaires, le sulfure thalleux nous paraît bien plus comparable, au plan des liaisons chimiques, aux composés III–VI de type GaSe qu'aux composés de structure CdI₂. Dans GaSe ou GaS le gallium possède un environnement de proches voisins assez comparable à l'environnement du thallium dans Tl₂S, avec en particulier des liaisons cation–cation assurant la cohésion entre feuillets. Selon les calculs de structure de bande la formation de liaisons Ga–Ga entre feuillets se traduit dans la densité d'états électroniques par un éclatement en deux composantes de la structure dérivée pour majorité du niveau Ga4s (20, 21); les mesures de spectroscopie

photoélectronique paraissent compatibles avec cette description (21, 22). Nous déduisons par analogie que l'élargissement de la structure Tl6s dans Tl₂S est dû à la formation d'un état σ_s liant et d'un état σ_s^* antiliant provenant des interactions thallium–thallium entre couches.

La formation d'ions possédant des charges inférieures de deux unités à la valence normale du groupe donne lieu à une cristallographie remarquable (23), particulièrement pour certains éléments des groupes II_B, III_B, IV_B et VI_B. La distorsion fréquente des sites cationiques dans les composés formés par ces éléments est, du point de vue de la cristallographie, interprétée par le concept d'activité stéréochimique du "doublet" d'électrons s (Tl6s) (23, 24). La relation entre ce concept cristallographique et la structure de bande de valence paraît assez claire dans le cas du sulfure thalleux: la distorsion des sites cristallographiques s'accompagne de la formation de liaisons cation–cation qui se traduisent dans la structure de bande de valence par l'élargissement (éclatement) de la bande d'énergie formée pour l'essentiel d'électrons Tl6s. La distance cation–cation est le facteur déterminant de cet élargissement.

Le séléniure thalleux Tl₂Se cristallise avec une maille quadratique (25) mais l'arrangement exact des atomes mérite un complément d'études, en particulier pour ce qui est de savoir s'il existe dans ce composé une structure lamellaire quelque peu analogue à celle de Tl₂S. Le fait que les bandes Tl6s de Tl₂Se et de Tl₂S soient d'allures très comparables milite pour un arrangement lamellaire dans Tl₂Se avec des liaisons thallium–thallium entre feuillets.

4. Conclusion

Les structures de bande de valence des chalcogénures de thallium I—comme celles des halogénures thalleux—obtenues par

spectroscopie de photoélectrons présentent toutes en commun une structure située autour de 6 eV d'énergie de liaison bien séparée de la structure située vers le sommet de la bande de valence. Cette structure caractéristique des composés thalleux pourrait en première analyse être identifiée comme une bande à caractère non liant formée par les électrons 6s du thallium, traduisant ainsi la résistance de ces électrons à s'engager dans les liaisons chimiques. Cependant cette description est trop simplificatrice et mérite d'être nuancée. Dans le composé à structure lamellaire Tl_2S , et probablement aussi dans Tl_2Se , la structure due aux électrons $Tl6s$ s'interprète en relation avec leur participation aux liaisons thallium-thallium entre couches, alors que dans TlS et $TlSe$ elle traduit les différences de sites cristallins des atomes de thallium. Dans les halogénures thalleux, cette structure est attribuable à une bande de caractère liant formée par le mélange d'électrons $Tl6s$ et d'électrons p de l'halogène, la contrepartie antiliante étant rejetée au sommet de la bande de valence et expliquant son caractère cationique. Les électrons 6s du thallium n'apparaissent donc pas comme absolument inactifs dans la formation des liaisons. En fait, pour chaque type de composé, les modifications de structure de bande de valence au niveau de la structure dérivée des électrons $Tl6s$ ne peuvent se comprendre que par le rôle spécifique joué par ces électrons dans la formation des liaisons.

L'évolution des énergies de liaison dans la série des tellures de thallium montre que Tl_3Te_3 , où le thallium peut être regardé comme Tl^I , possède la contribution ionique la plus importante. A l'opposé Tl_2Te_3 a le caractère le moins ionique, et sa structure de bande de valence est compatible avec un mélange d'orbitales $s-p$ reflétant un caractère covalent des liaisons chimiques. La valence III du thallium existe rarement dans l'état solide; elle ne se rencontre guère

qu'avec les éléments les plus électronégatifs et encore faut-il noter que les halogénures thalliques connus ne sont pas bien stables. Les sulfures et sélénures thalliques n'existent probablement pas en tant que tels. Les sites tétraédriques de Tl^{III} caractéristiques de liaisons covalentes existant dans TlS et $TlSe$ sont adjacents des sites de Tl^I qui semblent jouer un rôle essentiel dans la stabilisation des structures de ces deux composés (le cas de $TlBr_2$ est similaire). L'existence d'un composé Tl_2Te_3 à caractère covalent peut alors sembler paradoxale. On doit cependant considérer qu'une description des liaisons chimiques selon un modèle purement ionocovalent est insuffisante avec les tellures de thallium. Le processus général de métallisation d'un composé associé avec l'augmentation du numéro atomique des éléments constitutifs, les structures cristallographiques comme les propriétés électriques des tellures de thallium, sont autant d'éléments qui montrent qu'un certain caractère métallique des liaisons doit être pris en compte dans la description de ces composés. La tendance vers la métallisation dans les tellures de thallium croît indiscutablement avec la teneur en thallium, et le caractère métallique des liaisons est sans doute plus marqué pour Tl_5Te_3 que pour Tl_2Te_3 . On peut cependant avancer l'hypothèse que la contribution des liaisons métalliques dans Tl_2Te_3 reste suffisante et constitue un paramètre déterminant quant à la stabilisation de ce composé.

References

1. F. A. COTTON ET G. WILKINSON, "Advanced Inorganic Chemistry," 3rd ed., Chap. 9, Wiley-Interscience, New York (1972).
2. A. G. LEE, "The Chemistry of Thallium," Elsevier, Amsterdam (1971).
3. R. W. G. WYKCOFF, "Crystal Structures," Vol. 1, Wiley-Interscience, New York (1963).

4. R. CASTANET, C. BERGMAN, M. L. MICHEL, ET H. V. KEHIAIAN, *Z. Metallk.* **68**, 345 (1977).
5. Fichier ASTM, JCPDS, International Center for Diffraction Data (USA).
6. C. S. FADLEY, S. B. M. HAGSTROM, M. P. KLEIN, ET D. A. SHIRLEY, *J. Chem. Phys.* **48**, 3779 (1968).
7. J. M. THOMAS ET M. J. TRICKNER, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **71**, 329, (1975).
8. J. A. A. KETELAAR ET E. W. GORTER, *Z. Kristallogr.* **101**, 367 (1939).
9. L. PORTE ET A. TRANQUARD, *Chem. Phys. Lett.* **56**, 466 (1978).
10. A. JUODAKIS ET C. R. KANNEWURF, *J. Appl. Phys.* **39**, 3003 (1968).
11. A. RABENAU, A. STEGHERR, ET P. ECKERLIN, *Z. Metallk.* **51**, 295 (1960).
12. S. BHAN ET K. SHUBERT. *J. Less-Common Metals* **20**, 229 (1970).
13. K. TAMURA, M. MISONOU, ET H. ENDO, *J. Phys. Soc. Japan* **46**, 637 (1979).
14. L. LEY, R. POLLACK, S. KOWALCZYK, ET D. A. SHIRLEY, *Phys. Lett. A* **41**, 429 (1972).
15. P. FLICKER ET F. GRASS, *Z. Metallk.* **57**, 641 (1966).
16. T. IKARI ET K. HASHIMOTO, *Phys. Status Solidi B* **86**, 239 (1978).
17. S. KABRE, Thèse d'Etat, Université Paris VI (1974).
18. P. BRÄTTER, H. BUSSE, M. SCHEIBA, ET D. WOBIG, *Z. Phys. Chem. N. F.* **110**, 29 (1978).
19. J. H. SCOFIELD, *J. Electron Spectrosc.* **8**, 129 (1976).
20. E. MOOSER ET I. CH. SCHLÜTER, *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 1269 (1974).
21. M. SCHLÜTER ET M. L. COHEN, *Phys. Rev. B* **14**, 424 (1976).
22. S. P. KOWALCZYK, L. LEY, F. R. MCFEELY, ET D. A. SHIRLEY, *Solid State Commun.* **17**, 463 (1975).
23. A. F. WELLS, "Structural Inorganic Chemistry," 3rd ed., XXIV, Oxford Univ. Press (Clarendon), London (1962).
24. L. E. ORGEL, *J. Chem. Soc.*, 3815 (1959).
25. M. M. STASOVA ET B. K. VAINSHTEN, *Kristallografiya* **3**, 141 (1958).