

Mise au point dans le ternaire Tl–Bi–Te. Existence de deux phases nonstoechiometriques de type TlBiTe₂

A. PRADEL, J. C. TEDENAC, G. BRUN, ET M. MAURIN

Laboratoire "Chimie des Matériaux" E.R.A. 314, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugene Bataillon, 34060 Montpellier Cédex, France

Received February 12, 1982; in revised form May 18, 1982

The cross section BiTe–TlTe of the phase diagram Tl–Bi–Te was constructed by X-ray, microstructure, and DTA methods. Two phases were emphasized: Tl_{1-x}Bi_{1+x}Te₂ with $x = 0.06$, and Tl_{1-y}Bi_{1+y}Te₂ with $y = 0.2$. The first one is a nonstoichiometric representation of what so many authors studied as TlBiTe₂. The latter is a high-temperature phase which decomposes in eutectoid reaction (415°C):



The high-temperature form undergoes a phase transformation by quenching, giving a metastable low-temperature form. The discussion includes electrical resistivity and thermoelectric measurements of each of them.

Introduction

Les travaux concernant le système ternaire thallium–bismuth–tellure l'étude des phases associant les trois éléments, de leurs propriétés physiques sont nombreux et variés. A côté d'un important groupe de publications sur les propriétés de TlBiTe₂, apparaissent les descriptions des coupes Tl–Bi₂Te₃ (1), Tl₂Te–Bi₂Te₃ (2) et Tl₂Te₃–Bi₂Te₃ (3). Une étude approfondie de ces résultats nous a conduit à réenvisager le problème des équilibres thermodynamiques et la caractérisation cristallographique des phases intermédiaires. Les coupes étudiées ne nous paraissent pas strictement pseudo-binaires et un certain nombre de phases annoncées dans la bibliographie n'ont pu être vérifiées.

La zone du ternaire correspondant à la composition TlBiTe₂ constitue l'essentiel de cette publication. Elle a été étudiée pour la première fois par T. A. Bither (4) en 1959, qui propose l'existence d'une phase TlBiTe₂. A partir d'une étude radiocristallographique sur poudre, Hockings et White (5) déterminent une maille rhomboédrique et un type structural. Par la suite, plusieurs auteurs (6–9) en étudient les propriétés physiques mais les résultats ne sont pas homogènes. L'étude la plus approfondie a été présentée par Jensen *et al.* (9) qui sont les seuls à préciser que le matériau qu'ils étudient est polyphasé. Récemment Valasiades *et al.* (10) ont proposé de nouveaux résultats pour la même composition. Nous les discutons à la fin de cet article.

Dans ce travail nous nous sommes ef-

forcés de mettre au point un mode de préparation qui permette d'obtenir des matériaux purs pour la stoechiométrie TlBiTe_2 . Pour résoudre ce problème, nous avons été amenés à étudier la coupe $\text{TlTe}-\text{BiTe}$. Cette étude s'est révélée très intéressante puisqu'elle nous a permis de mieux définir la phase TlBiTe_2 mais aussi de mettre en évidence une phase nouvelle de composition chimique voisine (11).

Nous rapprocherons nos résultats de ceux obtenus par Wernick *et al.* (12) sur des phases semblables (AgBiSe_2 , . . .).

La discussion que nous proposons concerne en fait la cristallographie des phases $\text{AB}^{\text{V}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ où A est un élément des colonnes I et III.

I. Etude de la coupe $\text{Tl}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Reprenant le travail de Borissova *et al.* (2) nous avons effectué une étude systématique de la coupe $\text{Tl}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (quatorze compositions ont été préparées). Les synthèses ont été effectuées dans tous les cas à partir des métaux de pureté 6 N, pesés en quantités correspondant à la stoechiométrie envisagée, les mélanges étant effectués dans des tubes de silice scellés sous vide. Dans la plupart des cas, le traitement thermique a été le suivant: courte période de fusion du mélange (24 hr), cristallisation lente ($5^\circ/\text{hr}$) et longue période de recuit à des températures sensiblement inférieures aux températures de transformations (une à plusieurs semaines selon les cas). Aucune des phases précédemment annoncées pour ce binaire (TlBi_2Te_3 , $\text{Tl}_4\text{Bi}_2\text{Te}_3$, $\text{Tl}_9\text{Bi}_2\text{Te}_3$) n'a pu être isolée. Toutes les compositions étudiées sont des mélanges de phases dont la plupart n'appartiennent pas à cette coupe: TlBiTe_2 dont nous présentons plus loin l'étude, Bi_2Te_3 , BiTe (étudié par Yamana *et al.* en 1979 (13)) ou Tl_9BiTe_6 mis en évidence par ailleurs (14). En outre, nous n'avons pas observé d'invariants; ceux qui ont été annoncés par Borissova sont probablement des coupes de nappes ternaires.

II. Etude de la coupe $\text{TlTe}-\text{BiTe}$, existence de la phase TlBiTe_2

Les essais de préparation de la phase TlBiTe_2 à partir de la composition $(\text{TlTe})_{0,5}(\text{BiTe})_{0,5}$ permettent de faire les remarques suivantes:

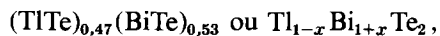
Toutes les préparations inspirées de la bibliographie ont conduit à des mélanges où une phase semble majoritaire. A côté de celle-ci nous avons mis en évidence des quantités plus ou moins importantes de tellure de thallium (TlTe) ce qui se traduit par l'existence d'un accident en résistivité aux environs de 180°K . La phase majoritaire peut être obtenue à l'état de monocristaux: les caractéristiques cristallographiques ont ainsi pu être déterminées.

Cependant les résultats que nous avons obtenus ne sont reproductibles ni sur le plan de la composition chimique, ni au niveau de la qualité.

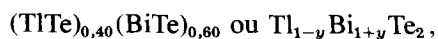
L'étude de la coupe $\text{TlTe}-\text{BiTe}$ pouvait permettre de mieux définir la phase majoritaire. Nous avons préparé sept compositions dans la partie médiane de cette coupe. Le traitement thermique a été le suivant: chauffage jusqu'à 600°C , maintien à l'état liquide pendant une heure, refroidissement jusqu'à 500°C , à la vitesse de $8^\circ/\text{hr}$, recuit à 500°C un mois puis refroidissement à $100^\circ/\text{hr}$. Chaque composition a été étudiée par analyse thermique différentielle et diffraction des rayons X. La Fig. 1 présente la partie des équilibres que nous avons étudiée: la coupe n'est pas rigoureusement pseudobinaire.

Rien ne permet d'affirmer que la composition TlBi_2Te_3 étudiée par Borissova *et al.* (2) corresponde à un composé défini.

Cependant, deux compositions ont retenu plus particulièrement notre attention:



$$x = 0,06,$$



$$y = 0,2.$$

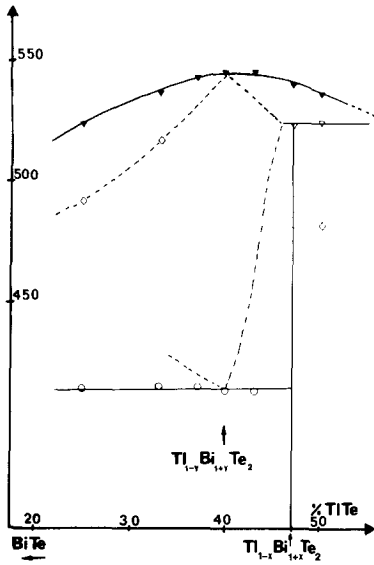


FIG. 1. Diagramme BiTe-TiTe autour de la composition 50% en TiTe.

a. Etude de la composition
 (TiTe)_{0,47}(BiTe)_{0,53}

Après étude aux rayons X, seule cette composition correspond à une phase pure. Le prélèvement d'un monocristal nous a permis d'effectuer une étude en chambre de Weissenberg. Cette phase cristallise dans le système rhomboédrique avec un motif par maille, les groupes d'espace compatibles avec les extinctions observées sont $R\bar{3}m$ ou $P\bar{3}m1$. Le calcul des paramètres effectué dans le système hexagonal a conduit aux valeurs:

$$a_H = 4,512 \pm 0,005 \text{ \AA},$$

$$c_H = 23,068 \pm 0,009 \text{ \AA},$$

$$V = 406,73 \text{ \AA}^3, Z = 3,$$

$$d_x = 8,19 \text{ g cm}^{-3}.$$

La maille rhomboédrique a pour paramètres

$$a_R = 8,118 \text{ \AA}, \quad \alpha_R = 32,27^\circ.$$

Le Tableau I représente l'indexation du diagramme de poudres.

TABLEAU I
 INDEXATION DU DIAGRAMME DE POUFRE
 $Ti_{1-x}Bi_{1+x}Te_2$ ($x = 0,06$) ($\lambda_{Cu} = 1,5405 \text{ \AA}$ CuK α_1)

<i>h k l</i>	<i>d</i> _{calc}	<i>d</i> _{obs}	θ_{calc}	θ_{obs}	<i>I</i> _R
0 0 6	3,845	3,846	11,56	11,55	MF
1 0 2	3,701	3,704	12,01	12,00	tf
1 0 4	3,235	3,236	13,77	13,77	TF
1 0 8	2,320	2,320	19,39	19,39	F
1 1 0	2,256	2,255	19,96	19,97	MF
1 0 10	1,9865	1,9860	22,81	22,82	tf
0 0 12	1,9223	1,9224	23,62	23,62	F
2 0 4	1,8505	1,8510	24,60	24,59	f
2 0 8	1,6175	1,6173	28,44	28,44	MF
1 1 12	1,4632	1,4637	31,76	31,75	MF
2 1 4	1,4308	1,4312	32,57	32,56	f
1 0 16	1,3526	1,3526	34,71	34,71	f

Il semble donc que le composé habituellement identifié sous la formule TiBiTe₂ présente un léger écart à la stoechiométrie. Ce résultat correspond tout à fait à l'étude qu'avait faite Jensen *et al.* (9). Ce dernier avait remarqué qu'il étudiait un produit polyphasé. La composition de la phase majoritaire avait été déterminée en microsonde et elle correspondait à la formule Ti_{0,98}Bi_{1,13}Te₂. Nous observons que cette phase est à fusion non congruente (décomposition à 524 ± 2°C, température du liquidus 536 ± 2°C). Il n'apparaît pas d'accident thermique à 415°C contrairement à ce qui a été affirmé par certains auteurs (10).

Tous ces résultats expliquent les difficultés rencontrées lors de la préparation de TiBiTe₂.

b. Etude de la composition
 (TiTe)_{0,4}(BiTe)_{0,6}

Le diagramme de la Fig. 1 est caractérisé par un maximum de la surface de liquidus pour la composition 40% TiTe. Il apparaît à 415 ± 2°C un invariant présentant un maximum du diagramme de Tamman pour cette même composition. Ces résultats peuvent laisser supposer qu'il existe à cette composition, une phase nouvelle. Cependant,

l'examen aux rayons X révèle la présence de deux phases (BiTe, $Tl_{1-x}Bi_{1+x}Te_2$). Il n'apparaît donc pas à la température ambiante de nouvelle phase pour cette composition. Il faut donc expliquer la nature de l'invariant observé à 415°C. Dans ce but, l'alliage $(TlTe)_{0,4}(BiTe)_{0,6}$ a été trempé à l'azote liquide après avoir été chauffé à une température supérieure de 415°C. Le matériau obtenu a un diagramme de rayons X original et différent de celui de l'alliage $(BiTe, Tl_{1-x}Bi_{1+x}Te_2)$. La phase obtenue est toutefois isotype de $Tl_{1-x}Bi_{1+x}Te_2$. Son diagramme de poudre s'indexe parfaitement avec des paramètres voisins. La maille hexagonale possède les caractéristiques suivantes:

$$a_H = 4,523 \pm 0,005 \text{ \AA}, c_H \\ = 22,90 \pm 0,01 \text{ \AA}, V = 405,7 \pm 0,1 \text{ \AA}^3, \\ Z = 3, d_x = 8,22 \text{ g cm}^{-3}.$$

Les paramètres rhomboédriques sont $a_R = 8,067 \text{ \AA}$, $\alpha_R = 32,55^\circ$ l'indexation du diagramme de poudre est présenté Tableau II. Le produit trempé est une phase unique présentant toujours l'accident à 415°C, en analyse thermique différentielle, celui-ci ne caractérise donc pas une transformation al-

lotropique. Par ailleurs, si nous faisons subir à la phase trempé un revenu à 350°C pendant 48 hr seulement, nous obtenons à nouveau le mélange $BiTe + Tl_{1-x}Bi_{1+x}Te_2$.

Nous pouvons donc émettre les hypothèses suivantes:

Il existe pour la composition $(TlTe)_{0,4}(BiTe)_{0,6}$ une phase stable à haute température ($>415^\circ\text{C}$): $Tl_{1-y}Bi_{1+y}Te_2\alpha$. Celle-ci au refroidissement se décompose en l'alliage $BiTe + Tl_{1-x}Bi_{1+x}Te_2$. Il s'agirait là d'une décomposition eutectoïde caractérisée par l'invariant à 415°C.

Par trempé à l'azote liquide la phase α se transforme en une phase métastable basse température: β . Celle-ci conduit à l'agrégat $BiTe + Tl_{1-x}Bi_{1+x}Te_2$ par revenu.

c. Etude des transformations observées pour la composition $Tl_{1-y}Bi_{1+y}Te_2\alpha$ ($y = 0,2$)

Techniques utilisées. Cette étude a été faite conjointement par métallographie optique, microdureté, diffraction des rayons X et analyse en microsonde de Castaing.

La technique d'étude métallographique que nous avons mise au point est décrite ci-après.

Après découpage et prépolissage des surfaces, le polissage est obtenu par abrasion avec des alumines de granulométrie 5 et 1 μm . Les surfaces ainsi obtenues sont nettoyées, puis attaquées par voie chimique. Le réactif utilisé est le mélange $(\text{HNO}_3 \frac{1}{3}, \text{H}_2\text{O} \frac{2}{3})$.

Les mesures de microdureté ont été faites sur un microduremètre Diatestor en utilisant la méthode Vickers au diamant pyramidal sous une charge de 50 g. Le microscope métallographique utilisé est un microscope Leitz type Metallux II. Les contrôles d'homogénéité des phases et la détermination de leur composition chimique ont été faits sur la microsonde Cameca de l'USTL de Montpellier.

Les conditions dans lesquelles nous

TABLEAU II

INDEXATION DU DIAGRAMME DE POUDRE
 $Tl_{1-y}Bi_{1+y}Te_2$ ($y = 0,2$) ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,5404 \text{ \AA}$ $\text{CuK}\alpha_1$)

hkl	d_{calc}	d_{obs}	θ_{calc}	θ_{obs}	I_R
0 0 6	3,816	3,818	11,64	11,64	tf
1 0 2	3,706	3,705	11,99	12,00	f
1 0 4	3,233	3,236	13,78	13,77	TF
1 0 8	2,311	2,310	19,47	19,48	F
1 1 0	2,262	2,262	19,91	19,91	F
1 1 6	1,9456	1,9465	23,32	23,31	tf
0 0 12	1,9079	1,9087	23,81	23,80	MF
2 0 4	1,8532	1,8538	24,56	24,55	F
2 0 8	1,6164	1,6158	28,46	28,47	F
1 1 12	1,4583	1,4580	31,88	31,89	f
2 1 4	1,4335	1,4331	32,50	32,51	f
1 0 16	1,3441	1,3442	34,96	34,96	tf

avons travaillé en microsonde sont les suivantes:

Le bombardement électronique est obtenu sous 30 kV, le courant électrique est 100 μ A. Il en résulte un volume d'ionisation du matériau assimilable à une poire de 5 μ m. Le courant primaire dans l'échantillon est réglé 100 mA. L'intensité du rayonnement X est mesurée avec un compteur proportionnel et une chaîne électronique.

Les raies utilisés ont été:

$L\alpha_1 = 1,144 \text{ \AA}$ pour le bismuth,

$L\alpha_1 = 1,207 \text{ \AA}$ pour le thallium,

$L\alpha_1 = 3,289 \text{ \AA}$ pour le tellure.

Par suite de la faible différence entre les raies caractéristiques, le bismuth et le thallium ont été analysés avec le même spectromètre et la même chaîne. Les références étaient un échantillon poli de tellure de bismuth (Bi_2Te_3) et un monocristal de Cu_4TlSe_3 . Les signaux relatifs aux trois échantillons ont été enregistrés, échantillon fixe et échantillon mobile.

Une analyse qualitative a d'abord été faite sur chaque échantillon; ceci dans le but d'une étude de la répartition de chaque élément. L'analyse quantitative ponctuelle a été effectuée ensuite sur les zones ainsi sélectionnées.

Les échantillons étudiés en diffraction X sont ceux qui ont été analysés en microscopie et en microsonde, pour cela ils sont nettoyés soigneusement et broyés.

Les études ont porté sur quatre échantillons:

Echantillon B 1 lingot obtenu par voie classique (décrite précédemment).

Echantillon B 2 rondelle découpée à 1 cm de la tête de cristallisation d'un lingot obtenu par la méthode de Bridgman.

Echantillon B 3 découpé dans le lingot précédent et maintenu à 480°C pendant une semaine dans un tube de quartz scellé sous vide puis trempé.

Echantillon B 4 préparé comme le précédent mais le recuit à 480°C a duré trois semaines.

Résultats

Echantillons B 1 et B 2: La coupe de l'échantillon B 1 présente une structure cellulaire alors que celle de B 2 ne présente qu'un seul grain ce qui est dû au mode de fabrication. L'examen métallographique révèle que les grains ne sont pas monocristallins, en effet, on distingue à l'intérieur deux phases. Les clichés de la Fig. 2 présentent l'aspect micrographique de l'échantillon B 2: l'attaque chimique a mis en évidence deux phases. L'une d'elles, minoritaire, est bien visible à fort grossissement et se détache sous forme de batonnets blancs d'épaisseur 1 à 2 μ m. L'autre, majoritaire, présente une texture aciculaire très prononcée: ce type de figure d'attaque est caractéristique d'une symétrie hexagonale.

Les enregistrements des éléments Tl, Bi, Te obtenus par déplacement du faisceau sur la surface de la pastille sont indiqués Fig. 3.

On observe un signal uniforme pour le tellure alors que les répartitions du thallium et du bismuth sont hétérogènes avec des signaux complémentaires (le maximum de l'un correspond au minimum de l'autre). L'analyse ponctuelle effectuée sur deux extrêmes de composition est indiquée Tableau III. La zone correspondant au pourcentage de thallium le plus élevé

TABLEAU III
ANALYSE DES ÉCHANTILLONS EN MICROSONDE DE CASTAING

Echantillons	Pourcentages en poids			Pourcentages molaires		
	Tl	Bi	Te	Tl	Bi	Te
B 2 point n°1	29,0	32,4	38,6	23,5	25,9	50,4
point n°2	23,1	39,9	37,6	19	31,5	49,5
B 4 point n°1	25,1	37,8	37,1	20,6	30,5	48,9
point n°2	25,2	37,6	37,2	20,8	30,2	49
	Valeurs théoriques					
BiTe	0	62,1	37,9	0	50	50
$\text{Tl}_{0,8}\text{Bi}_{1,2}\text{Te}_2$	24,4	37,5	38,1	20	30	50
TlBiTe_2	30,6	31,3	38,1	25	25	50
$\text{Tl}_{0,84}\text{Bi}_{1,06}\text{Te}_2$	28,7	33,1	38,2	23,5	26,5	50

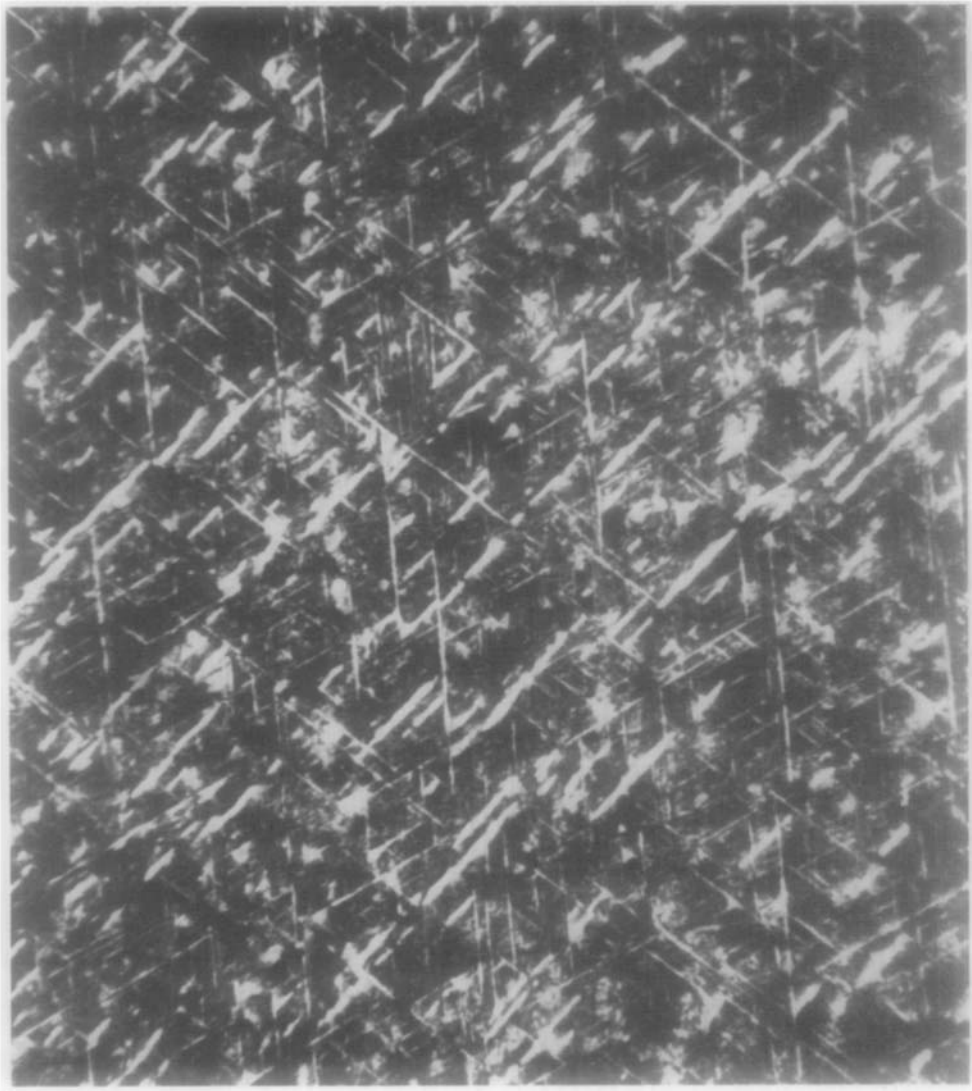


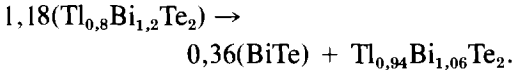
FIG. 2. Micrographie de l'échantillon B2 au grossissement $\times 300$.

correspond à la composition $\text{Tl}_{0,94}\text{Bi}_{1,06}\text{Te}_2$; la zone de faible pourcentage en thallium correspond à la composition $\text{Tl}_{0,8}\text{Bi}_{1,2}\text{Te}_2$ (qui est la composition moyenne de l'alliage). Cette zone de faible pourcentage en thallium correspond à la composition de l'alliage car la poire d'ionisation qui émet le rayonnement X a un diamètre beaucoup plus grand que l'épaisseur de bâtonnets. Il

n'est pas possible de déterminer par ce moyen la composition de la phase minoritaire, mais les résultats obtenus précédemment par diffraction X permettent de trancher en faveur de BiTe .

L'aspect métallographique des échantillons est caractéristique d'un agrégat de nature eutectoïde, celui qui est obtenu par la décomposition à 415°C de la phase haute

température:



L'existence de cette phase haute température a été contrôlée par diffraction X en fonction de la température sur une poudre issue de l'échantillon B 2. Nous avons pu constater qu'au chauffage la réaction commence à 400°C. Par contre au refroidissement la décomposition se fait avec un retard sensible, ce qui avait été remarqué en A.T.D.

Echantillon B 3 (Fig. 4): L'aspect micrographique de cet échantillon est totalement différent de celui des deux échantillons précédents. La structure est multicellulaire, le joint de grain étant nettement révélé, dans chaque grain les figures de corrosion sont très fines et uniformes. Cet échantillon ne présente qu'une seule phase. Sa dureté mesurée est 130 Hv alors que la dureté de l'échantillon B 2 était 75 Hv.

Le diffractogramme X enregistré pour ce matériau est original et caractéristique. La trempe a donc permis d'obtenir une nouvelle phase $\text{Tl}_{1-y}\text{Bi}_{1+y}\text{Te}_2\beta$ ($y = 0,2$). L'étude de l'échantillon en microsonde de Castaing est présentée Fig. 5. La répartition du

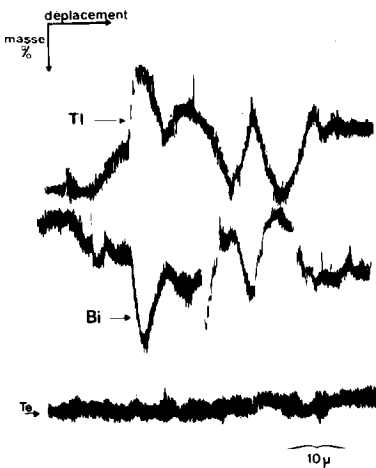


FIG. 3. Analyse en microsonde de Castaing de l'échantillon B2.

tellure est uniforme; celles du thallium et du bismuth présentent quelques fluctuations. Toutefois ces dernières sont plus faibles qu'avec l'échantillon précédent et son probablement dues au fait que le traitement thermique n'a pas été suffisant pour homogénéiser la phase en composition chimique. Cette homogénéisation ne se produit qu'après un recuit avant trempe plus long (échantillon B 4). Dans ce cas (Fig. 6) les signaux relatifs aux trois éléments sont homogènes. La composition de la phase est dès lors uniforme. Les mesures quantitatives en deux points donnent des résultats semblables (Tableau III).

Une étude des diagrammes de rayons X en fonction de la température a été faite pour cette phase. On peut constater que le spectre se transforme dès 300°C et évolue progressivement vers le spectre observé à haute température pour l'échantillon B 2. La phase métastable se transforme donc au chauffage pour donner la phase haute température.

d. Discussion

L'étude du système Tl-Bi-Te que nous avons faite nous a permis de mettre en évidence deux phases non stoechiométriques et très proches l'une de l'autre. Il est intéressant de remarquer que les deux phases parfaitement caractérisées au point de vue cristallographique sont très proches de Bi_2Te_3 et de BiTe (14). Le Tableau IV présente les paramètres de mailles des diverses phases dérivées de Bi_2Te_3 .

Nous voyons que les phases $\text{Tl}_{1-x}\text{Bi}_{1+x}\text{Te}_2$ et $\text{Tl}_{1-y}\text{Bi}_{1+y}\text{Te}_2$ dérivent de BiTe par substitution d'atomes de bismuth par des atomes de thallium. L'étude en cours devrait nous permettre de préciser ce point.

L'existence de deux phases aux caractéristiques différentes pour deux compositions voisines peut paraître surprenant. Cependant l'ensemble de ces phénomènes ne constitue pas quelque chose d'unique. Les systèmes Ag-Sb-X et Ag-Bi-X ($X = \text{Se}$,

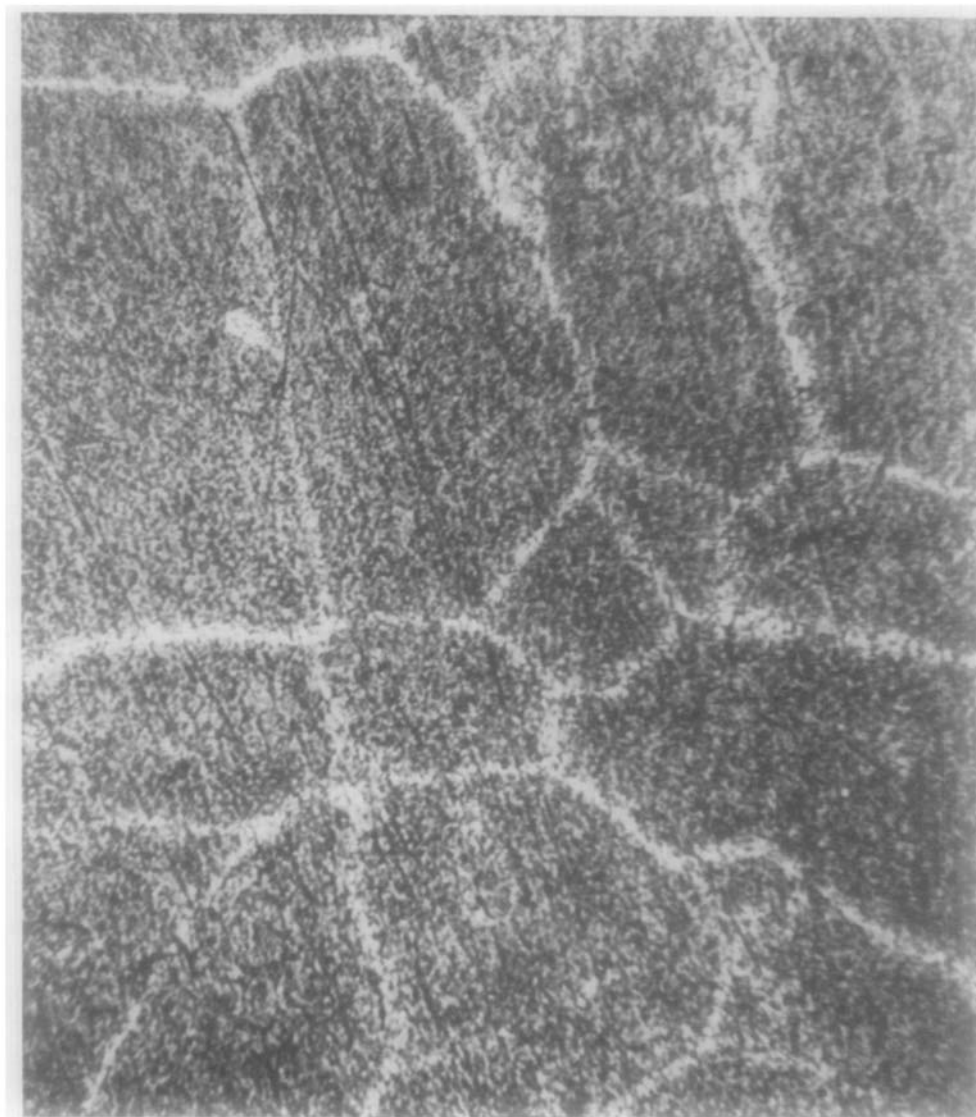


FIG. 4. Micrographie de l'échantillon B3 au grossissement $\times 300$.

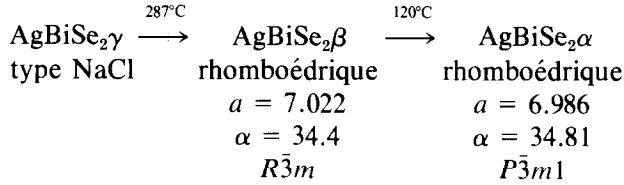
TABLEAU IV

Phase	Bi_2Te_3	BiTe (13)	$\text{Tl}_{1-x}\text{Bi}_{1+x}\text{Te}_2$	$\text{Tl}_{1+y}\text{Bi}_{1+y}\text{Te}_2$	TlBiTe_2 (5)
a_H	4,384	4,423	4,512	4,523	4,510
c_H	30,487	24,002	23,068	22,90	23,127
V	492,7	406,7	406,73	405,7	407,4
Z	3	6	3	3	3

Te) présentent des caractéristiques semblables (12). Ainsi le composé AgBiTe_2 n'existe qu'à haute température. Sa structure serait de type NaCl désordonné. Par refroidissement lent, il se décompose en Bi_2Te_3 et Ag_xTe ; par refroidissement on peut avoir soit la phase haute température,

soit une phase rhomboédrique, ceci étant fonction de la vitesse de refroidissement.

Par ailleurs la phase AgBiSe_2 ne se décompose pas à basse température mais subit des transformations selon le schéma suivant:



Ainsi le remplacement des atomes de tellure (dans AgBiTe_2) par ceux de sélénium a modifié ce qui était une vraie décomposition en simples transformations de phases.

De plus, le remplacement d'atomes de bismuth par quelques atomes d'antimoine dans le composé AgBiSe_2 stabilise la phase haute température de type NaCl désordonné.

Dans le cas de AgBiTe_2 , une faible quantité d'antimoine permet de stabiliser la phase métastable de structure rhomboédrique; une quantité plus importante conduit à la stabilisation de la phase haute température.

Il semble qu'un phénomène similaire se produise avec nos composés. La substitution de quelques atomes de bismuth par du thallium permet d'obtenir une phase stable à l'ambiante (phase $\text{Tl}_{1-x}\text{Bi}_{1+x}\text{Te}_2$ ($x = 0,06$) isotype de la phase métastable ($\text{Tl}_{1-y}\text{Bi}_{1+y}\text{Te}_2\beta$ ($y = 0,2$) obtenue par trempé.

Ainsi les différences de dimensions atomiques ou de nature métallique entre les deux éléments Bi et Tl (ou Sb) modifient la nature des liaisons et les équilibres thermodynamiques même lorsqu'il s'agit de très faibles différences de pourcentages.

La résolution des structures qui nous intéressent pourrait apporter des explications supplémentaires.

Il serait par ailleurs souhaitables d'étudier le ternaire Tl-Bi-Se ainsi que certaines zones du quaternaire Tl-Bi-Te-Se pour mieux comprendre tous ces phénomènes.

III. Propriétés électriques

La caractérisation des matériaux que nous venons de mettre en évidence a été faite par la mesure de la résistivité en fonction de la température selon la méthode de Van der Pauw (15). Les valeurs du coefficient de Seebeck et de la conductivité thermique à température ambiante ont également été obtenues. Les contacts sont réalisés par dépôt d'or (sputtering) puis de laque d'argent.

$$a. \text{Tl}_{1-x}\text{Bi}_{1+x}\text{Te}_2 \quad (X = 0,06)$$

Les mesures ont été réalisées sur un échantillon polycristallin. La Fig. 7 présente la variation de la résistivité en fonction de température entre 83 et 293°K. Cette variation, faible, est caractéristique d'un semiconducteur dégénéré.

A la température ambiante la conductivité électrique vaut $208 (\Omega \text{ cm})^{-1}$, elle est de type *n*. La valeur du coefficient de Seebeck est faible ($73 \mu\text{V } ^\circ\text{K}^{-1}$). La conduc-

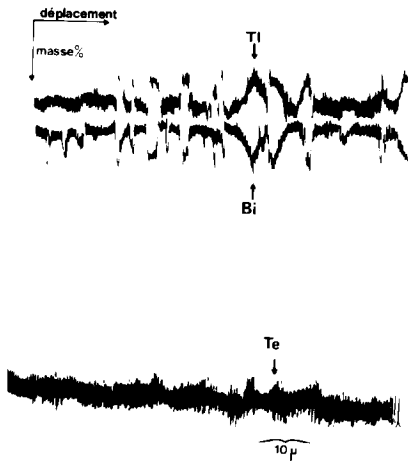


FIG. 5. Analyse en microsonde de l'échantillon B3.

tivité thermique est $K = 0,8 \text{ W m}^{-1} \text{ °K}^{-1}$. La tension de Hall est très faible à la température ambiante pour cet échantillon, le nombre de porteurs est $n = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

b. $Tl_{1-y}Bi_{1+y}Te_2$ ($y = 0,2$)

Deux types d'échantillons ont été mesurés: un échantillon obtenu par tronçonnage d'un lingot préparé selon la méthode de Bridgman (il s'agit donc là d'un matériau biphasé $Tl_{1-x}Bi_{1+x}Te_2 + BiTe$); un échantillon obtenu comme précédemment mais ayant subi un recuit à 480°C et une trempe à l'azote liquide (il s'agit du matériau $Tl_{1-y}Bi_{1+y}Te_2$ polycristallin).

La Fig. 8 présente la variation de la résistivité en fonction de la température entre 83 et 293°K pour les deux types d'échantillons.

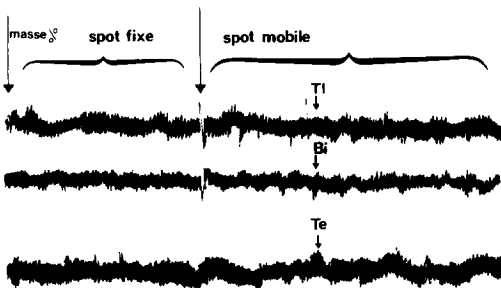


FIG. 6. Analyse en microsonde de l'échantillon B4.

Cette variation est également faible. A la température ambiante, la valeur de la conductivité électrique est

$$\sigma = 780 (\Omega \text{ cm})^{-1}$$

pour le matériau biphasé,

$$\sigma = 1040 (\Omega \text{ cm}^{-1})$$

pour le matériau trempé.

Elles sont sensiblement plus élevées que pour le matériau précédent. Ceci est cohérent avec un plus grand équilibre formel de valences dans $Tl_{0,94}Bi_{1,06}Te_2$ que dans la phase $Tl_{0,8}Bi_{1,2}Te_2$ ou l'alliage $Tl_{0,94}Bi_{1,06}Te_2 + BiTe$. Le coefficient de Hall mesuré dans le cas de l'échantillon trempé donne une valeur du nombre de porteurs plus élevée que pour la phase $Tl_{1-x}Bi_{1+x}Te_2$: $n = 3.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Les mesures de la résistivité pour le matériau biphasé ont été faites entre 373 et 710°K au cours de cycles chauffage-refroidissement. Les résultats sont indiqués Fig. 9. Ces courbes mettent bien en évidence la transformation observée à 415°C (688°K). A partir de 643°K (370°C) la résistivité décroît brusquement et se stabilise à nouveau vers 673°K . Nous sommes alors en présence de la phase $Tl_{1-y}Bi_{1+y}Te_2$. La conductivité électrique est alors de $1200 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Au refroidissement la transformation se fait avec un léger retard (vers 600°K) et les valeurs obtenues sont identiques. Les valeurs du coefficient de Seebeck et de la conductivité pour l'alliage et la phase trempée sont respectivement $S = 58 \mu\text{V } ^\circ\text{K}^{-1}$, $K = 2,5 \text{ W m}^{-1} \text{ °K}^{-1}$ et $S = 25 \mu\text{V } ^\circ\text{K}^{-1}$, $K = 1,7 \text{ W m}^{-1} \text{ °K}^{-1}$.

Conclusion

Ce travail nous a permis de constater qu'une connaissance plus précise des équilibres entre phases était nécessaire pour établir les conditions de fabrication d'un matériau par solidification. Comme nous l'avons vu, l'approche est parfois la-

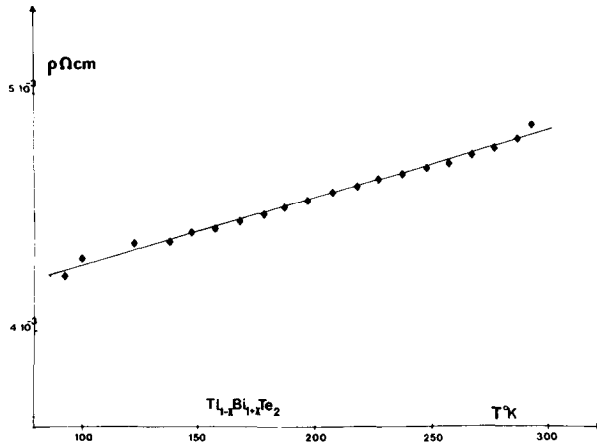


FIG. 7. Dépendance $\rho = \text{fct}(T^\circ\text{K})$ pour $\text{Tl}_{1-x}\text{Bi}_{1+x}\text{Te}_2$.

borieuse et nécessite l'utilisation conjointe de nombreuses techniques.

Les caractéristiques cristallographiques des deux phases que nous avons mises en évidence, nous permettent de faire deux remarques:

—Les résultats obtenus pour $\text{Tl}_{1-x}\text{Bi}_{1+x}\text{Te}_2$ confirment les travaux précédemment publiés par Hockings et White (5);

—il existe une relation structurale très étroite entre les phases $\text{Tl}_{1-y}\text{Bi}_{1+y}\text{Te}_2$ ($y = 0,2$), $\text{Tl}_{1-x}\text{Bi}_{1+x}\text{Te}_2$ ($x = 0,06$) et BiTe . C'est d'ailleurs, nous le pensons, une des raisons

qui a contribué aux confusions qui ont pu être relevées dans les travaux antérieurs.

Les valeurs de la conductivité électrique mesurées à température ambiante par les auteurs antérieurs pour TlBiTe_2 se situent dans l'intervalle $200\text{--}1000 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Ces valeurs limites sont très proches des valeurs obtenues pour nos compositions extrêmes. Il en est de même pour les nombres de porteurs qui se situe entre 2×10^{19} et $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Dans un article récent, Valassiades *et al.* (10) indiquent une transformation de phase

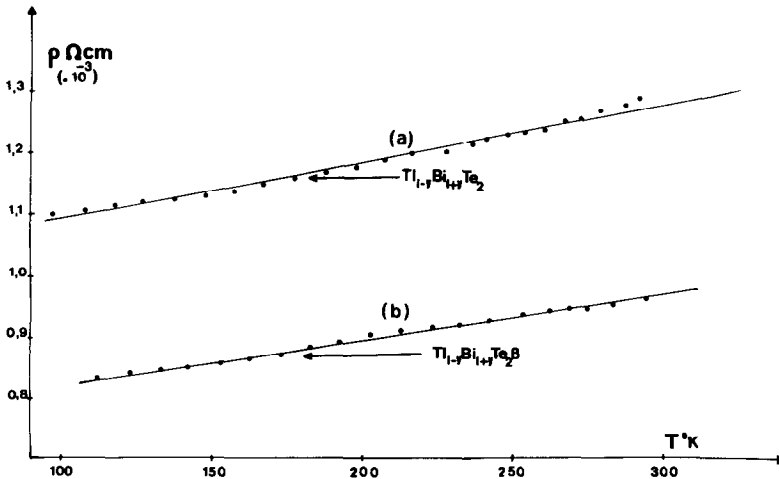


FIG. 8. Dépendance $\rho = \text{fct}(T^\circ\text{K})$ pour $\text{Tl}_{1-y}\text{Bi}_{1+y}\text{Te}_2$; (a) alliage, (b) phase β obtenue par trempe.

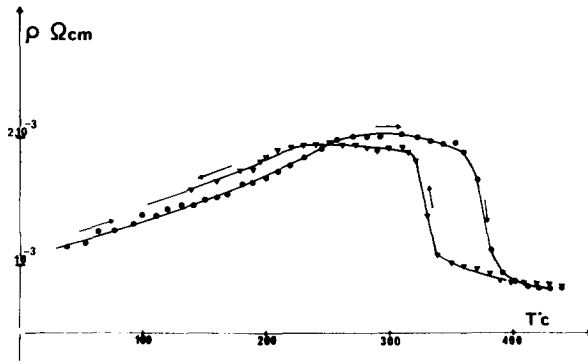


FIG. 9. Mesure de résistivité entre 373 et 710°K pour le matériau biphasé $Tl_{1-y}Bi_{1+y}Te_2$.

de type $D_{3d} \rightarrow O_h$ à 672°K (399°C) pour un monocristal de composition $TlBiTe_2$. Un tel accident n'existe pas pour la phase $Tl_{1-x}Bi_{1+x}Te_2$ ($x = 0,06$). Par contre pour la phase $Tl_{1-y}Bi_{1+y}Te_2$ ($y = 0,2$), il a été mis en évidence en ATD, mesuré en résistivité et étudié par des méthodes métallographiques et correspond à la décomposition d'une phase haute température. Le manque de données ne nous a pas permis de déterminer sa nature cristallographique et rien ne nous permet, à partir du diagramme de poudre enregistré à haute température, de penser qu'elle soit de type NaCl désordonné.

La matériau mesuré par ces auteurs et par les auteurs précédents est donc un mélange où prédomine l'agrégat eutectoïde à côté de $TlTe$ ce qui correspond bien aux conclusions de Jensen *et al.* (9). Ceci se comprend aisément à l'observation du diagramme $TlTe-BiTe$ que nous avons tracé.

Les difficultés rencontrées lors de l'étude de ces phases s'expliquent aisément: elles sont formées d'atomes lourds, de dimensions et de valeurs voisines pouvant donner lieu à des solution solides de substitution, parfois dans un large domaine de composition. Mais par ailleurs, toutes ces caractéristiques peuvent les rendre intéressantes en ce qui concerne leur potentialité thermoélectrique.

Remerciements

Les auteurs remercient M. A. Joullie et M. A. Rossi pour leur aide en microsonde de Castaing et Melle D. Coquillat pour son aide dans les mesures d'effet Seebeck.

Références

1. L. A. BORISSOVA, M. V. EFREMOVA, ET V. V. VLASSOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **149**(1), 117 (1969).
2. L. A. BORISSOVA, M. V. EFREMOVA, ET F. I. AKHMEDOVA, *Russ. J. Inorg. Chem.* **8**(12), 1415 (1963).
3. L. G. BERG ET A. G. ABDULMANOV, *Neorg. Mater.* **6**(12), 2192 (1970).
4. T. A. BITHER, U.S. Patent Off. 2893,831, July 7, 1959.
5. E. F. HOCKINGS ET J. G. WHITE, *Acta Crystallogr.* **14**, 328 (1962).
6. R. MAZELSKY ET M. S. LUBELL, *J. Phys. Chem.* **66**, 1408 (1962).
7. R. A. HEIN ET E. M. SWIGGART, *Phys. Rev. Lett.* **24**(2), 53 (1970).
8. F. I. AKHMEDOVA, I. G. SOROKINA, ET R. S. GINIALUTIN, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Fiz.* **11**, 138 (1968).
9. J. D. JENSEN, J. R. BUTKE, D. W. ERNST, ET R. S. ALLGAIER, *Phys. Rev.* **136**(2), 319 (1972).
10. O. VALASSIADES, E. K. POLYCHRONIADIS, J. STOEMENOS, ET N. A. ECONOMOU, *Phys. Status Solidi a* **65**, 215 (1981).
11. A. PRADEL, Thèse, Montpellier, Novembre 1981.

12. J. H. WERNICK, S. GELLER, ET K. E. BENSON, *J. Phys. Chem. Solids* **7**, 240 (1958).
13. K. YAMANA, K. KIHARA, ET T. MATSUMOTO, *Acta Crystallogr. B* **35**, 147 (1979).
14. A. PRADEL, J. C. TEDENAC, D. COQUILLAT, ET G. BRUN, à paraître.
15. L. S. VAN DER PAUW, *Philos. Res. Rep.* **19**, 1 (1958).