

## Detérmation et caractérisation d'un domaine vitreux dans le système $Tl_2S-Sb_2S_3$ : Spectroscopie Mössbauer comparée de $^{121}Sb$ des phases cristallisées et amorphes

JOSETTE OLIVIER-FOURCADE, JEAN-CLAUDE JUMAS, NADINE REY, ETIENNE PHILIPPOT, ET MAURICE MAURIN

*Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux U.A. 407, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon 34060 Montpellier Cédex, France*

Received November 21, 1984; in revised form February 6, 1985

The study of a glass-forming area in the  $Tl_2S-Sb_2S_3$  system was determined (from 0.6 to 0.95 expressed in molar ratio of  $Sb_2S_3$ ). These glasses were then characterized by measuring their glass transition temperature,  $T_g$ , and by electron microscopy and powder X-ray diffraction. The glass-forming area and its limits are discussed in terms of structural investigation by  $^{121}Sb$  Mössbauer spectroscopy in connexion with the results of corresponding crystallized compounds and their optical transparency.

© 1985 Academic Press, Inc.

### Introduction

Le champ d'application de plus en plus vaste des matériaux semiconducteurs binaires conduit depuis quelques années à envisager l'investigation de systèmes plus complexes cristallisés ou même vitreux.

C'est dans cette optique que nous avons entrepris l'étude de combinaisons ternaires ou quaternaires de chalcogénures ou iodo-chalcogénures d'éléments lourds porteurs d'une paire électronique non liée  $5s^2$  tels l'étain (II) ou l'antimoine (III) en nous proposant de voir quelle influence cette paire peut avoir sur les propriétés de conduction du matériau.

L'étude du système  $Tl_2S-Sb_2S_3$  s'intègre dans ce cadre de recherche. Des travaux antérieurs (1, 2) ont mis en évidence l'exis-

tence de trois nouvelles phases  $Tl_3SbS_3$ ,  $TlSbS_2$ , et  $TlSb_5S_8$ . Parallèlement des études structurales ponctuelles de  $TlSb_3S_5$  (3) et  $TlSb_5S_8$  (4) ont été publiées. L'analyse thermique différentielle et l'analyse radiocristallographique ont permis de compléter ces travaux par la caractérisation des quatre phases de formules  $Tl_3SbS_3$ ,  $TlSbS_2$ ,  $TlSb_3S_5$ , et  $TlSb_5S_8$  (5). Les structures cristallines détaillées de  $TlSbS_2$  et  $Tl_3SbS_3$  ont également été déterminées (6, 7).

La mise en évidence et la caractérisation d'une zone de vitrification dans ce système pour la région riche en élément formateur ( $Sb_2S_3$ ) fait l'objet du travail que nous présentons ici. La comparaison entre les résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer de l'antimoine 121 sur les phases cristallisées de structure connue et dans diverses

compositions du domaine vitreux permet une approche structurale de cette zone de vitrification.

## Partie Experimentale

### 1. Préparation des verres

Les synthèses ont été réalisées par trempe rapide des mélanges fondus. Le four utilisé, conçu au laboratoire à partir d'un enroulement platine, permet de couvrir un domaine de température allant de l'ambiante jusqu'à 1500°C. La partie inférieure du four est munie d'une trappe permettant une sortie rapide de l'échantillon qui conduit à augmenter notablement la vitesse de trempe.

Les sulfures de départ, monosulfure de thallium  $Tl_2S$  et trisulfure d'antimoine  $Sb_2S_3$ , sont obtenus par synthèse directe à partir des éléments (pureté 4N) en tubes scellés sous vide ( $10^{-3}$  Torr). Les températures de traitement thermique sont respectivement de 450 et 600°C.

Différentes compositions ont été préparées à partir de ces sulfures binaires mélangés en quantité stoechiométrique et placés dans des ampoules de quartz scellées sous vide ( $10^{-3}$  Torr). Un recuit préalable d'une semaine à une température de 380°C permet la formation intermédiaire des phases cristallisées. Les échantillons sont alors fondus à des températures variant de 100 en 100°C entre 600 et 1200°C. La température choisie est maintenue pendant une heure afin d'assurer la fusion complète et une bonne homogénéisation du mélange. La trempe est alors réalisée par une chute rapide des ampoules contenant l'échantillon dans un mélange sel-glace assurant une température inférieure à  $-10^\circ C$ . Pour diminuer les tensions créées au cours de la trempe, le solide est ensuite recuit à une température inférieure de 50°C à celle de la transition vitreuse.

### 2. Caractérisations des verres

Les échantillons obtenus après trempe sont finement broyés et étudiés par diffraction des rayons X. Dans le cas d'une vitrification totale les diffractogrammes obtenus ne présentent aucune raie de diffraction propre aux phases cristallisées existant dans le domaine mais seulement des anneaux de diffusion caractéristiques des phases amorphes. Le contrôle de la vitrification a également été suivi par microscopie électronique en fonction de la composition et du traitement thermique à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL ISM 35. Les températures de transition critiques ont été déterminées par analyse thermique différentielle et microcalorimétrie. La caractérisation optique de ces verres a été effectuée par des mesures de transmission optique à l'aide d'un spectromètre Beckmann Acta MIV dans un domaine de longueur d'onde s'étendant de 2500 à 650 nm. Les échantillons sont préparés sous forme de pastilles compactées à froid et réalisées à partir des verres broyés et intimement mélangés à du bromure de potassium avec une concentration en poids de l'ordre de 4%.

### 3. Spectroscopie Mössbauer de l'antimoine 121

Les spectres Mössbauer du noyau  $^{121}Sb$  ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Elscint AME 40. La source de rayons  $\gamma$ , d'activité nominale 0,5 m Ci, est constituée par l'isotope  $^{121m}Sn$  noyé dans une matrice de stannate de baryum  $BaSnO_3$ . Les absorbeurs ont été préparés à partir de poudres, obtenues par broyage des phases polycristallines ou des différentes compositions vitrifiées, mélangées à de la graisse Apiezon avec une concentration en antimoine d'environ 15 mg/cm<sup>2</sup>. Source et échantillon sont refroidis ensemble dans un cryostat à la température de l'hélium liquide pendant 24 heures, temps nécessaire à l'accumulation

d'environ  $10^5$  coups par canal. L'origine des vitesses a été définie par le spectre de InSb à la température de l'azote liquide. L'échelle des vitesses a été calibrée à partir du spectre standard d'un absorbeur de fer métallique en utilisant une source de cobalt 57. L'analyse des spectres a été réalisée à l'aide du programme de calcul décrit par Ruebenbauer et Birchall (8).

## Resultats

### 1. Domaine de vitrification

L'étendue du domaine de vitrification est fonction de la composition pour une vitesse de trempe donnée. L'étude par microscopie électronique montre que les compositions riches en  $Sb_2S_3$  présentent de larges domaines vitreux homogènes alors que celles à plus faible teneur en  $Sb_2S_3$  mettent en évidence des zones de cristallisation impor-

tantes. L'examen d'échantillons recuits après trempe confirme que ce traitement thermique diminue de façon très nette le nombre des cassures dues aux tensions créées par le refroidissement rapide. Nous avons fait varier la vitesse de trempe en modifiant la température à partir de laquelle les échantillons sont trempés. Les résultats obtenus ont permis de délimiter la zone de vitrification (Fig. 1) en fonction de la température à laquelle la trempe a été effectuée. Pour une température de trempe maximum de  $1200^\circ C$  la zone de vitrification s'étend sur un domaine de composition allant de 60 à 90% en moles de  $Sb_2S_3$ . Entre 80 et 90% en moles de  $Sb_2S_3$  la vitrification peut être obtenue pour des trempes effectuées à partir d'une température de traitement de  $800^\circ C$ . Pour les compositions au delà de 95% en moles de  $Sb_2S_3$  l'explosion systématique des tubes de quartz ne nous a pas permis d'étudier ce domaine.

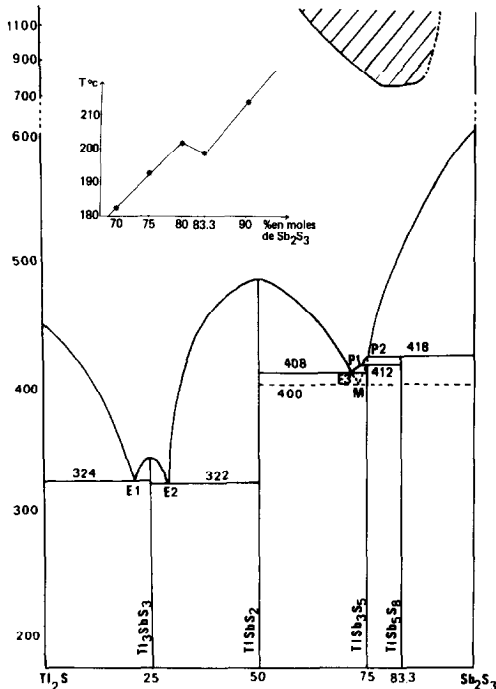


FIG. 1. Diagramme d'équilibre (5) et zone de vitrification (hachurée) dans le système  $Ti_2S-Sb_2S_3$ . Evolution des  $T_g$  en fonction de la composition.

### 2. Températures de transitions critiques et enthalpies de recristallisation

Le Tableau I rassemble les différents paramètres ( $T_g$ ,  $T_c$ , et enthalpies de recristallisation) qui caractérisent ces verres. L'évolution de leurs valeurs montre que la stabilité du verre augmente avec la proportion de  $Sb_2S_3$ . On remarque également

TABLEAU I

TEMPÉRATURES DE TRANSITION CRITIQUE ( $\pm 0,1^\circ C$ ), DE RECRISTALLISATION ( $\pm 0,1^\circ C$ ), ET ENTHALPIES DE RECRISTALLISATION ( $\pm 0,5\%$ ) DES VERRES DU SYSTÈME  $Ti_2S-Sb_2S_3$

Composition % en mole $Sb_2S_3$	Températures de transition critique $T_g$ ( $^\circ C$ )	Températures de recristallisation $T_c$ ( $^\circ C$ )	$T_c - T_g$ ( $^\circ C$ )	Enthalpies de recristallisation (cal/g)
90	214,8	273,8	59	-11,3
83,33	198,7	254,2	55	-10,3
80	202,2	248,1	46	-10
75	193,0	{240,8 206,5}	{48 14}	{-4,8 -1,4}
70	182,5	240,5	58	-2,0

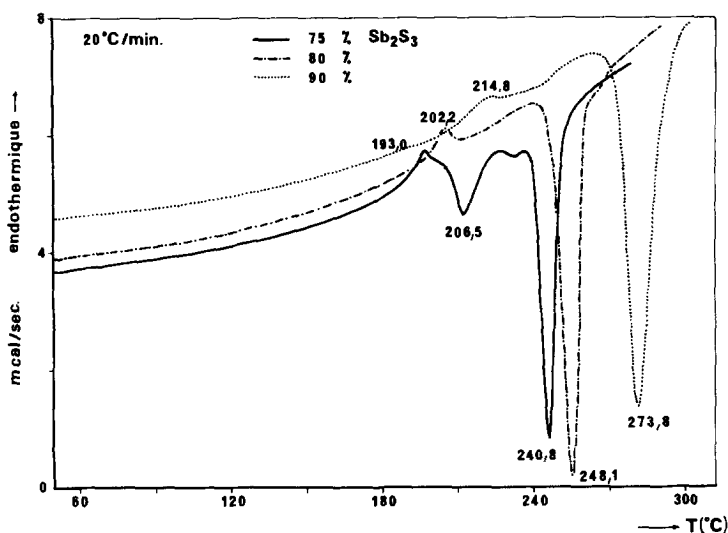


FIG. 2. Courbes obtenues par microcalorimétrie pour les compositions 75, 80, et 90% en moles de  $Sb_2S_3$ .

que l'augmentation des valeurs de  $T_g$  en fonction de la composition du verre présente une double cassure (Fig. 1) au niveau de la composition du composé cristallisé le plus stable dans ce domaine ( $TlSb_5S_8$ ). Pour la composition 75% en moles de  $Sb_2S_3$  deux pics de recristallisation ont été observés (Fig. 2 et Tableau I) et attribués à la recristallisation partielle de la phase  $TlSb_3S_5$  (75%) en général difficile à obtenir et à celle de l'autre phase plus stable  $TlSb_5S_8$  (83,3%).

### 3. Propriétés optiques

Les mesures de transmission optique ont été réalisées sur un grand nombre d'échantillons pour lesquels nous avons fait varier la composition (entre 63 et 90% en moles de  $Sb_2S_3$ ) et la nature des traitements thermiques subis (vitesse de trempe, durée des recuits). La Fig. 3 est représentative des courbes observées pour les échantillons que nous avons étudié. Tous ces verres transmettent dans le domaine de longueur d'onde étudié ( $\lambda < 2,5 \mu m$ ), et présentent un seuil d'absorption optique compris entre

0,6 et  $1 \mu m$ . Pour une même vitesse de trempe les valeurs de  $\lambda_g$  différentes pour les échantillons non recuits s'homogénéisent en fonction du temps de recuit pour atteindre une valeur limite stable (0,74  $\mu m$ ) au bout d'un temps de recuit d'une semaine. Pour une même composition ces valeurs fluctuent également en fonction de la vitesse de trempe.

On peut donc conclure que la composition ne joue que sur la facilité d'obtention du verre. Les propriétés optiques, directement liées à la qualité de l'échantillon, sont uniquement fonction de la nature des traitements thermiques effectués.

Une étude plus complète des propriétés optiques de ces verres et notamment de l'étendue du domaine de transmission est actuellement en cours.

### 4. Spectroscopie Mössbauer de $^{121}Sb$

De précieux renseignements sur l'environnement local des atomes d'antimoine dans ces verres ont été obtenus par spectroscopie Mössbauer de  $^{121}Sb$  par comparaison avec ceux relatifs aux phases cristallisées de structure connue. Tous les spectres

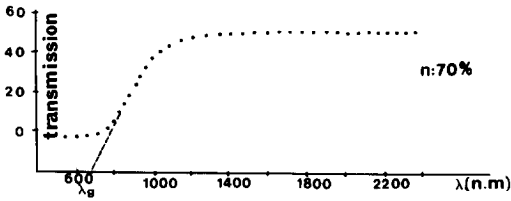


FIG. 3. Transmission optique en fonction de la longueur d'onde à température ambiante pour la composition 83,3% en moles de  $Sb_2S_3$ .

ont été enregistrés à la température de l'hélium liquide pour les quatre phases isolées dans le système  $Tl_2S-Sb_2S_3$  ( $Tl_3SbS_3$ ,  $TlSbS_2$ ,  $TlSb_3S_5$ , et  $TlSb_5S_8$ ) ainsi que pour différentes compositions vitreuses. L'analyse par le calcul a permis d'atteindre les paramètres Mössbauer caractéristiques rassemblés dans le Tableau III. Les spectres se présentent sous forme d'une large bande d'absorption plus ou moins asymétrique qui traduit l'existence d'un gradient de champ électrique conduisant à l'éclatement du pic d'absorption en un diagramme à huit composantes. Comme c'est généralement le cas

TABLEAU II  
DONNÉES MÖSSBAUER DE L'ANTIMOINE - 121 ( $\lambda$  4,2 K) RELATIVES AUX PHASES CRISTALLISÉES ET VITREUSES DU SYSTÈME  $Tl_2S-Sb_2S_3$

Phases	Composition (% en moles de $Sb_2S_3$ )	Sites distincts occupés par l'antimoine	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)
$Tl_3SbS_3$	25	1	-2,95(1)	+10,6(2)	1,19(2)
$TlSbS_2$	50	2	-3,96(1)	+15,5(2)	1,76(2)
$TlSb_3S_5$	75	3 dont 2A et 1B	-5,29(1)	+13,4(2)	1,87(2)
$TlSb_5S_8$	83,33	10 dont 6 A' et 4 B'	-6,25(1)	+12,9(2)	1,76(2)
			-5,14(1)	+8,0(2)	1,54(2)
Verre	70		-7,01(1)	+9,4(2)	1,74(2)
Verre	75		-5,27(5)	+13,1(4)	1,90(2)
Verre	75		-5,36(5)	+12,3(4)	1,85(2)
Verre	80		-5,67(5)	+14,1(4)	1,91(2)
Verre	83,33		-5,45(8)	+12,4(4)	1,60(3)
Verre	90		-5,54(5)	+13,2(4)	1,74(3)

Notes.  $\delta$ , déplacement chimique par rapport au spectre de InSb enregistré à 80 K (-8,733 mm/s par rapport à la source Ba (Sb)  $SnO_3$ );  $\Delta$ , éclatement quadripolaire et  $\Gamma$ , largeur de raie à mi-hauteur. Les écarts-types sont donnés entre parenthèses.

avec l'antimoine les spectres ne sont pas résolus (Fig. 4).

a. *Phases cristallisées.*  $Tl_3SbS_3$ . Le composé  $Tl_3SbS_3$  présente un arrangement tridi-

TABLEAU III

LONGUEURS MOYENNES DES LIAISONS Sb-S ( $\text{Å}$ ) RELATIVES AUX DIVERS ENVIRONNEMENTS DE L'ANTIMOINE DANS LES PHASES DU SYSTÈME  $Tl_2S-Sb_2S_3$

Phase	Sites distincts occupés par l'antimoine	Type d'environnement de l'antimoine par les atomes de soufre	Longueurs moyennes des liaisons Sb-S		
			Courtes	Longues	
$Tl_3SbS_3$	1	[3 + E + 3] (octaèdre monocapé)	2,43	3,60	
$TlSbS_2$	2	[4 + E] + 1 (bipyramide trigonale)	2,60	3,70	
$TlSb_3S_5$	3	2 sites A	[4 + E] + 2 (bipyramide trigonale)	2,64	3,45
		1 site B	[5] + E + 1 (pyramide à base "carrée")	2,72	3,65
$TlSb_5S_8$	10	6 sites A'	[4 + E] + 2 (ou 3) (bipyramide trigonale)	2,64	3,62
		4 sites B'	[5] + E + 1 (ou 2) (pyramide à base "carrée")	2,71	3,62

Notes. Les éléments entre [ ] sont ceux pris en compte dans la dénomination de l'environnement. Cette représentation est celle traditionnellement employée pour les éléments à paire "non liée."

mensionnel ionique constitué d'un empilement hexagonal d'atomes de soufre et de thallium déformé par l'insertion d'atomes d'antimoine (7). Cette structure comporte un seul site d'antimoine dont l'environnement est constitué par 6 atomes de soufre dont 3 sont à des distances de 2,43 Å, les 3 autres étant situés à des distances nettement supérieures de 3,60 Å (Tableau III).

En accord avec la structure cristalline nous avons effectué l'affinement de ce spectre avec un seul site hyperfin pour l'antimoine. Le déplacement chimique faiblement négatif (-2,95 mm/s) et l'éclatement quadripolaire positif et élevé (+10,6 mm/s) confirment l'activité stéréochimique importante de la paire électronique non liée  $5s^2$

(notée E) de l'antimoine dans cette structure.

$TlSbS_2$ . La structure de  $TlSbS_2$  est construite à partir de couches parallèles au plan (0 1 0) formées de polyèdres  $TlS_7$  et renforcées par des chaînes de bipyramides trigonales  $SbS_4E$ . Celles-ci partagent deux arêtes S-S avec deux bipyramides voisines pour former des chaînes infinies  $(SbS_2)_n$  qui se développent parallèlement à la direction [1 0 1]. Cette structure met ainsi en évidence deux sites cristallographiques distincts d'antimoine dont les environnements sont voisins (6).

Chaque atome d'antimoine est environné par cinq atomes de soufre dont quatre sont situés à des distances variant de 2,41 à 2,96 Å, le cinquième étant nettement plus éloigné à 3,70 Å (Tableau III). Chaque site d'antimoine donne naissance à un éclatement quadripolaire à 8 composantes du pic d'absorption que nous avons été dans l'impossibilité de résoudre. Il ne nous a donc pas été possible d'effectuer une analyse détaillée pour chaque site et les valeurs reportées dans le Tableau II représentent des caractéristiques moyennes pour les deux sites d'antimoine.

Le déplacement chimique légèrement plus faible (-3,96 mm/s) indique une augmentation de densité électronique  $s$  au noyau qui va de pair avec l'allongement des liaisons Sb-S présentes dans cette structure. L'éclatement quadripolaire très important et positif (+15,5 mm/s) apporte ici la preuve de l'activité stéréochimique de la paire non liée de l'antimoine. Cependant cette valeur élevée de  $\Delta$  est sans doute artificiellement augmentée par l'approximation que nous avons adoptée en effectuant ce calcul avec un seul site hyperfin pour l'antimoine. Il en est de même pour la largeur de raie (1,76 mm/s).

$TlSb_3S_5$ . La structure de  $TlSb_3S_5$  met en évidence un arrangement tridimensionnel de rubans  $(Sb_2S_4)_n$  et de chaînes de polyèdres  $TlS_8$  (3). Cette structure comporte 3

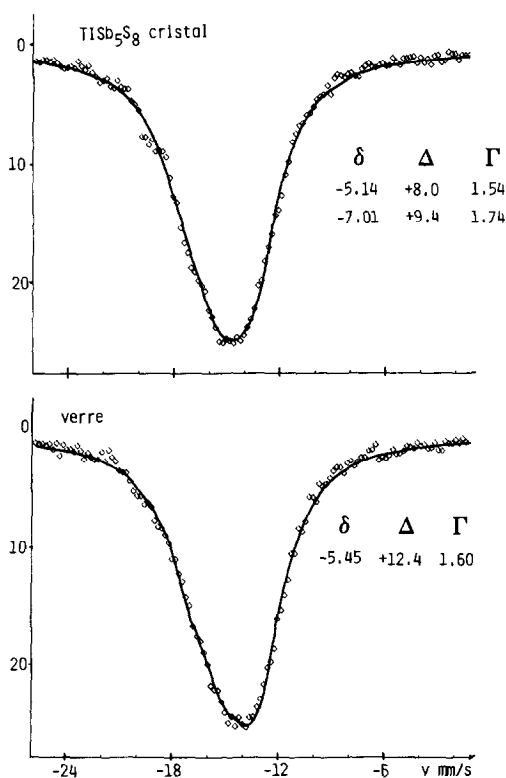


FIG. 4. Spectres Mössbauer de l'antimoine-121 enregistrés à 4,2 K pour une même composition cristallisée et vitreuse (83,3% en moles de  $Sb_2S_3$ ). Le tracé en trait plein représente le spectre calculé et les  $\diamond$  les points expérimentaux.

atomes d'antimoine Sb(1), Sb(2), et Sb(3) cristallographiquement indépendants. Leur environnement global est constitué par 6 atomes de soufre. En ne considérant que les distances les plus courtes, le motif de coordination des atomes Sb(1) et Sb(3) est intermédiaire entre la bipyramide trigonale et la pyramide à base "carrée" alors que celui de Sb(2) peut être directement assimilé à la pyramide à base "carrée" (Tableau III).

Le calcul dans l'hypothèse d'un seul site ne permet pas d'affiner correctement le spectre et nous a donc conduit à envisager une hypothèse plus complexe. Compte tenu des limites du programme de calcul que nous utilisons, qui permet de traiter seulement deux sites hyperfins, nous avons regroupé les atomes Sb(1) et Sb(3) en un site unique A et l'atome Sb(2) en un site différent B. Le calcul a alors été effectué en donnant au site A une participation de 66,67% du spectre total et a conduit aux résultats regroupés dans le Tableau II.

En ce qui concerne le site A, le déplacement chimique de  $-5,29$  mm/s est sensiblement plus faible que celui observé pour  $\text{TlSbS}_2$  où l'antimoine a un environnement comparable. Pour le site B la valeur de  $-6,25$  mm/s, traduisant une augmentation en densité électronique  $s$  au noyau, est en accord avec l'augmentation des longueurs de liaisons courtes (Tableau III). Dans les deux cas, les éclatements quadripolaires importants ( $+13,4$  et  $+12,9$  mm/s) confirment l'activité stéréochimique de la paire non liée de l'antimoine.

Cependant, comme pour  $\text{TlSbS}_2$ , les approximations effectuées concourent également à augmenter les valeurs de  $\Delta$  (Tableau II).

$\text{TlSb}_5\text{S}_8$ . L'ossature de cette structure est constituée de couches plissées formées à partir de rubans  $(\text{Sb}_2\text{S}_4)_n$  reliés entre eux par des atomes d'antimoine non impliqués dans ces rubans (4). Elle est caractérisée par l'existence de 10 atomes d'antimoine, cris-

tallographiquement indépendants, qui présentent des environnements légèrement différents.

L'examen de ces divers environnements a permis de les regrouper selon deux types (Tableau III):

—bipyramide trigonale  $4 + E + 2$  (ou 3) [site A'] pour 6 atomes d'antimoine

—bipyramide à base "carrée"  $5 + E + 1$  (ou 2) [site B'] pour 4 atomes d'antimoine.

L'affinement du spectre a alors été effectué selon cette hypothèse en affectant pour le site A' une participation de 60% du spectre total.

Le déplacement chimique relatif au site A' ( $-5,14$  mm/s) est tout à fait comparable à celui observé pour le site A de  $\text{TlSb}_3\text{S}_5$ . En ce qui concerne le site B', la diminution de  $\delta$  ( $-7,01$  mm/s) est en accord avec l'augmentation des longueurs de liaisons Sb-S (Tableau III). Dans les deux cas, la diminution de l'interaction quadripolaire ( $+8,0$  et  $+9,4$  mm/s) traduit une diminution de l'activité stéréochimique de la paire non liée de l'antimoine III.

Lorsque l'on passe de  $\text{Tl}_3\text{SbS}_3$  à  $\text{TlSb}_5\text{S}_8$  le déplacement chimique diminue ce qui, compte tenu de la valeur négative du terme  $\delta R/R$  pour l'antimoine, traduit une augmentation en densité électronique  $s$  au noyau. Ceci confirme les résultats structuraux et en particulier la diminution de l'activité stéréochimique de la paire non liée de l'antimoine qui est associée à une plus grande condensation des polyèdres de coordination de l'antimoine. La Fig. 5 représente la variation du déplacement chimique en fonction de la longueur moyenne des liaisons courtes. Celle-ci met en évidence la diminution du déplacement chimique quand les longueurs des liaisons Sb-S augmentent. On peut donc en première approximation interpréter ces résultats en considérant que les variations de densité électronique  $s$  au noyau sont directement reliées à la formation de liaisons Sb-S plus ou moins ioniques. Ainsi  $\text{Tl}_3\text{SbS}_3$ , pour lequel les liaisons

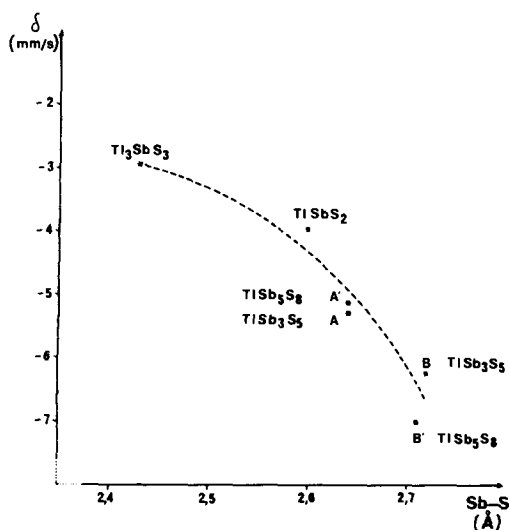


FIG. 5. Variations du déplacement chimique en fonction de la longueur moyenne des liaisons Sb-S courtes pour les phases cristallisées du système  $Tl_2S-Sb_2S_3$ .

Sb-S sont les plus courtes, présente le déplacement chimique le plus grand ( $-2,95$  mm/s) alors que  $TlSb_5S_8$  pour lequel les liaisons Sb-S sont les plus longues a le déplacement chimique de plus petit ( $-7,01$  mm/s). Entre ces valeurs extrêmes se situent les données relatives aux autres composés qui représentent structuralement des cas intermédiaires.

L'évolution de l'éclatement quadripolaire qui traduit l'asymétrie de répartition des charges est beaucoup moins nette. En effet, nous savons que plus l'éclatement quadripolaire est grand ( $>0$ ) plus la paire électronique non liée est active. Ainsi les valeurs élevées que nous avons observées mettent en évidence cette activité stéréochimique. On ne peut raisonnablement donner plus de significations aux valeurs les plus élevées sans doute affectées par nos approximations de calcul. On peut cependant remarquer que leur diminution lorsqu'on passe à  $TlSb_5S_8$  est tout à fait en accord avec la diminution d'activité stéréochimique de la paire non liée de l'antimoine dans ce composé.

*b. Phases vitreuses.* L'affinement des divers spectres a pu être convenablement réalisé en tenant compte dans chaque cas d'un seul site hyperfin pour l'antimoine avec comme largeur de raie des valeurs normales comprises entre 1,60 et 1,91 mm/s (Tableau II).

Les déplacements chimiques tous négatifs et variant de  $-5,27$  à  $-5,67$  mm/s sont caractéristiques de l'antimoine III. Sur l'ensemble du domaine vitreux étudié il faut remarquer que ces valeurs de  $\delta$  ne présentent que des variations très minimes.

On peut donc en conclure que l'environnement des atomes d'antimoine est du même type et par déduction que la structure du verre est quasiment indépendante de sa composition. Par ailleurs, les déplacements chimiques sont tout à fait comparables à ceux caractérisant les sites A et A' des phases cristallisées  $TlSb_3S_5$  (75% en moles de  $Sb_2S_3$ ) et  $TlSb_5S_8$  (83,3% en moles de  $Sb_2S_3$ ). Ceux-ci correspondent aux polyèdres de coordination de type  $4 + E + 2$  (ou 3) intermédiaire entre la bipyramide trigonale ( $4 + E$ ) et la pyramide à base "carrée" ( $5 + E$ ) (Fig. 6).

Les valeurs élevées de l'éclatement quadripolaire comprises entre 12,3 et 14,1 mm/s confirment cette activité stéréochimique importante de la paire E dans la structure vitreuse. Les largeurs de raies plus élevées que pour les phases cristallisées sont également caractéristiques de l'état vitreux.

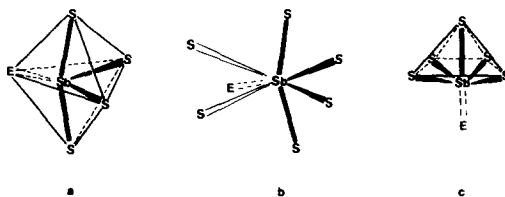


FIG. 6. Environnement schématique des atomes d'antimoine dans la structure vitreuse (b) intermédiaire entre la bipyramide trigonale  $4S + E$  (a) et la pyramide à base "carrée"  $5S + E$  (c) rencontrées par exemple dans les structures de  $TlSbS_2$  (6),  $TlSb_3S_5$  (3), et  $TlSb_5S_8$  (4).



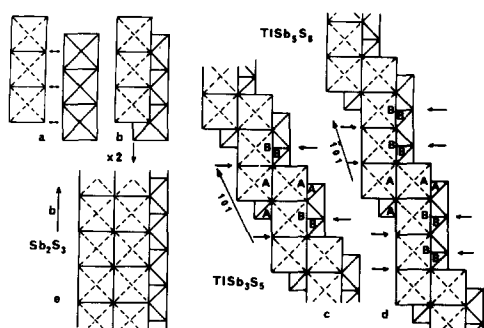


FIG. 7. Schématisation de la formation de la structure vitreuse à partir des enchaînements existants dans les phases cristallisées (5).

Ces constatations permettent de penser que l'ossature de cette structure vitreuse est constituée à partir d'enchaînement de groupements  $SbS_4E$  mettant en jeu des liaisons  $Sb-S$  fortes ( $\approx 2,6 \text{ \AA}$ ) et dans lesquels l'influence stéréochimique de la paire  $E$  est importante. On peut donc proposer un modèle schématique sur la formation de cette structure vitreuse à partir des structures cristallisées de  $TlSb_3S_5$  et  $TlSb_5S_8$  par rupture des rubans  $(Sb_2S_4)_n$  au niveau des sites B (Fig. 7). Ces ruptures semblent facilitées par l'allongement des motifs de répétition des chaînes présentes dans la structure de  $TlSb_5S_8$  et confirment la plus grande facilité de vitrification pour cette composition. Dans le cas de  $Sb_2S_3$  l'arrangement structural (Fig. 7) ne permet pas d'envisager le même processus de rupture et explique sans doute la non existence de verre à cette composition.

## Conclusions

L'ensemble de ces résultats montre que la formation de verres est possible dans le système  $Tl_2S-Sb_2S_3$  sur un large domaine de composition (60 à 90% en moles de  $Sb_2S_3$ ). Leur stabilité est cependant relativement faible ( $T_c - T_g \approx 50^\circ C$ ). On remarque que la partie inférieure de ce domaine qui correspond aux verres les plus stables est située aux environs de  $700^\circ C$  pour une composition voisine de 83,33% en moles de

$Sb_2S_3$ . Celle-ci correspond dans le système cristallisé à la phase  $TlSb_5S_8$  qui présente pour l'antimoine dix environnements distincts peu différents. On peut donc penser que l'existence d'un arrangement bidimensionnel de nombreux polyèdres  $SbS_xE$  ( $4 < x < 5$ ) peu différents entre eux favorise la formation d'un réseau désordonné. Les résultats de la spectroscopie Mössbauer du noyau  $^{121}Sb$  confirment cette hypothèse.

En effet, l'étude comparative entre phases cristallisées et amorphes de même composition, laisse supposer que l'ossature du réseau vitreux est formée à partir d'un ensemble de polyèdres  $SbS_4E$  légèrement différents dans lesquels les liaisons  $Sb-S$  ont un caractère covalent dominant et une paire électronique,  $E$ , stéréochimiquement active.

L'étude des propriétés optiques montre que seuls la vitesse de trempe et les temps de recuit influent sur les caractéristiques de ces verres, la composition n'intervenant qu'au niveau de l'étendue du domaine de formation des verres.

Celui-ci pourra sans doute être étendu en substituant l'antimoine, au caractère métallique non négligeable, par un élément voisin tel l'arsenic ou le phosphore et par l'utilisation de techniques de trempe plus rapides (hypertrempe).

## References

1. P. BOHAC, E. BRONNIMAN, ET A. GAUMANN, *Mater. Res. Bull.* **9**, 1033 (1974).
2. V. BOTGROS, R. ZBIGLI, G. I. STEPANOV, A. V. STANCHU, ET G. D. CHUMAK, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **12**, 1545 (1976).
3. M. GOSTOJIC, W. NOWACKI, ET P. ENGEL, *Z. Kristallogr.* **159**, 217 (1982).
4. P. ENGEL, *Z. Kristallogr.* **151**, 203 (1980).
5. J. C. JUMAS, N. REY, J. OLIVIER-FOURCADE, ET E. PHILIPPOT, en préparation.
6. N. REY, J. C. JUMAS, J. OLIVIER-FOURCADE, ET E. PHILIPPOT, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **39**, 971 (1983).
7. N. REY, J. C. JUMAS, J. OLIVIER-FOURCADE, ET E. PHILIPPOT, *Acta Crystallogr. Sect. C*, sous presse.
8. K. RUEBENBAUER ET T. BIRCHALL, *Hyperfine Interact.* **7**, 125 (1979).