

Système ternaire thallium–étain–tellure

I. Triangulation du système ternaire thallium–étain–tellure et étude des coupes isoplèthes $\text{SnTe}-\text{TlTe}$ et $\text{Te}-\text{Tl}_2\text{SnTe}_3$

E. Dichi, G. Kra et R. Eholie

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences et Techniques, Université Nationale de Côte d'Ivoire, 22 B.P., 582 Abidjan 22 (Côte d'Ivoire)

B. Legendre

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté de Pharmacie, Université Paris XI, 5, rue Jean-Baptiste Clément, 92290 Châtenay-Malabry (France)

(Reçu le 23 juillet 1992; sous forme définitive le 20 octobre 1992)

Abstract

The triangulation of the ternary system thallium–tin–tellurium and the phase diagrams of vertical sections $\text{SnTe}-\text{TlTe}$ and $\text{Te}-\text{Tl}_2\text{SnTe}_3$ were established by X-ray powder diffraction, differential thermal analysis and differential scanning calorimetry. The ternary room temperature section contains twelve three-phase regions with five binary phases SnTe , Tl_2Te_3 , TlTe , Tl_5Te_3 , γ and three ternary phases Tl_2SnTe_5 , Tl_2SnTe_3 and Tl_4SnTe_3 . The phase diagrams of the vertical sections $\text{SnTe}-\text{TlTe}$ and $\text{Te}-\text{Tl}_2\text{SnTe}_3$ show that the compound Tl_2SnTe_3 is formed at 364 °C by a binary peritectic reaction of the type p while Tl_2SnTe_5 is formed at 286 °C by a ternary peritectic reaction of the type P. The phase Tl_4SnTe_3 has a congruent melting point at 548 °C.

Résumé

La triangulation du système ternaire thallium–étain–tellure et les diagrammes d'équilibres entre phases des coupes isoplèthes $\text{SnTe}-\text{TlTe}$ et $\text{Te}-\text{Tl}_2\text{SnTe}_3$ ont été établis par la diffraction des rayons X sur poudre, l'analyse thermique différentielle et l'analyse enthalpique différentielle. La triangulation, basée sur cinq composés binaires: SnTe , Tl_2Te_3 , TlTe , Tl_5Te_3 , γ et sur trois composés ternaires Tl_2SnTe_5 , Tl_2SnTe_3 et Tl_4SnTe_3 met en évidence douze triangles secondaires à la température ambiante. Les diagrammes d'équilibres entre phases des coupes isoplèthes $\text{SnTe}-\text{TlTe}$ et $\text{Te}-\text{Tl}_2\text{SnTe}_3$ montrent que les composés Tl_2SnTe_3 et Tl_2SnTe_5 ont respectivement une formation péritectique binaire de type p à 364 °C et une formation péritectique ternaire de type P à 286 °C. Le composé Tl_4SnTe_3 présente une fusion congruente à 548 °C.

1. Introduction

En 1979, Gotuk *et al.* [1] étudient l'ensemble du système ternaire thallium–étain–tellure. Deux composés ternaires sont signalés, Tl_2SnTe_3 à formation péritectique à 370 °C et Tl_4SnTe_3 à fusion congruente à 555 °C. Une solution solide totale est mise en évidence entre Tl_4SnTe_3 et Tl_5Te_3 . De plus, ces auteurs donnent une triangulation de ce système (Fig. 1) et une vue générale des nappes de cristallisation primaire (Fig. 2). Différentes coupes isoplèthes sont décrites dont $\text{SnTe}-\text{TlTe}$. Récemment, Voroshilov *et al.* [2] ont mis en évidence un composé ternaire auquel ils attribuent la composition $\text{Tl}_6\text{Sn}_2\text{Te}_6$.

2. Elaboration des échantillons

L'élaboration des alliages a nécessité l'utilisation des éléments thallium, tellure et étain provenant de la société Prolabo ayant respectivement des puretés garanties de 99,99, 99,999 et 99,9999%. Les cylindres de thallium fournis sont recouverts d'une couche superficielle d'oxyde. Avant toute utilisation, le thallium est découpé en petits morceaux, décapé dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4 , 4 N), rincé à l'eau distillée additionnée d'alcool éthylique puis séché avec du papier Joseph. Les échantillons sont préparés par union directe des éléments pris en proportions stoechiométriques. Les éléments sont pesés puis introduits dans des ampoules de silice préalablement nettoyées et séchées.

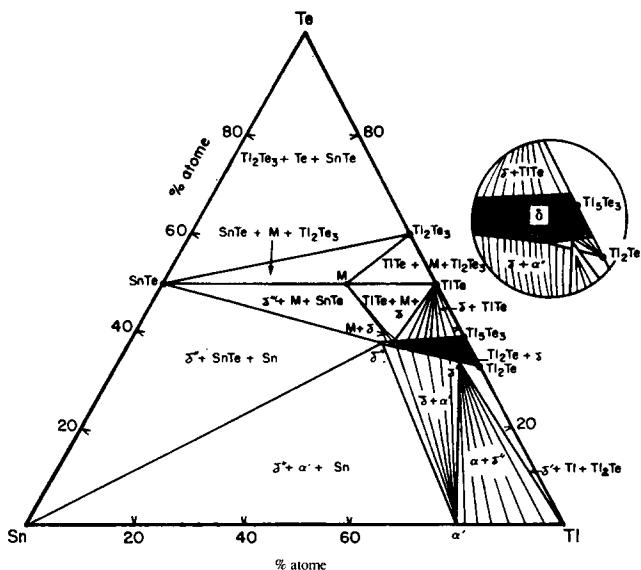


Fig. 1. Triangulation du système ternaire Tl-Sn-Te d'après Gotuk et al. [1]. $M = Tl_2SnTe_3$.

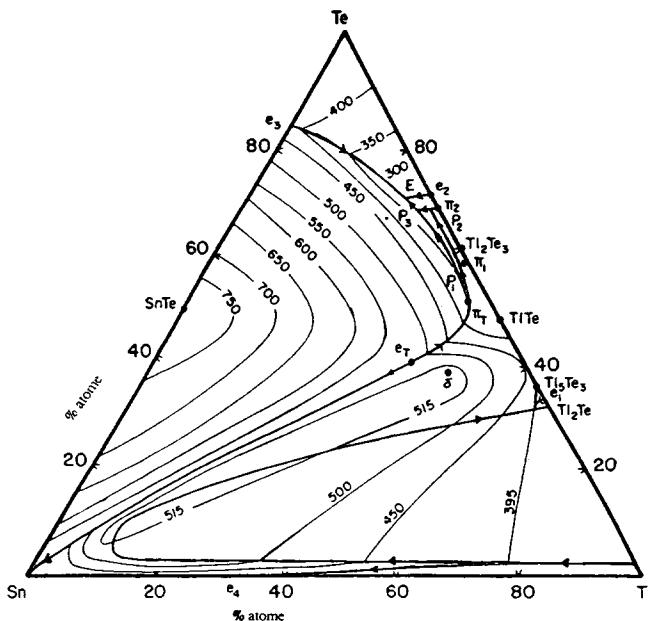


Fig. 2. Vue générale des isothermes et des nappes de cristallisation primaire du système ternaire Tl-Sn-Te d'après Gotuk et al. [1]. — Isothermes; — vallées eutectiques et lignes péritectiques; — limite de la zone de démixtion.

Les ampoules sont ensuite scellées sous un vide de 10^{-3} Torr. Elles sont introduites verticalement dans un four à moufle. Le mélange est fondu puis refroidi très lentement jusqu'à la température de recuit, température inférieure de 50 °C à celle du dernier accident observé à l'analyse thermique. Après un recuit de quinze jours, les échantillons sont trempés. Nous procédons par série de dix à quinze échantillons qui subissent ainsi le même traitement thermique. Les échantillons sont ensuite analysés par différentes techniques ex-

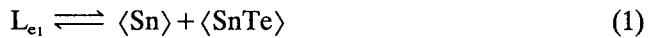
périmentales classiques: la diffraction des rayons X sur poudre (rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre avec un diffractomètre Philips 4025 et un diffractomètre Philips PW 1050), l'analyse thermique différentielle (A.T.D Netzsch 404 S), l'analyse enthalpique différentielle (D.S.C 111 Setaram équipé d'un micro-ordinateur H.P 86A). Nous avons utilisé comme étalon pour l'A.T.D et la D.S.C, les points de fusion des métaux suivants [3]: l'indium (5N) (156,634 °C), l'étain (6N) (231,961 °C), le tellure (5N) (449,57 °C) et l'argent (3N) (961,93 °C).

3. Les systèmes binaires constitutifs

3.1. Le système binaire Sn-Te

La compilation de ce système [4] est en accord avec nos résultats (Fig. 3). Ce système comporte un composé à fusion congruente (801 °C) le tellurure d'étain, qui présente une transition de phases à très basse température. Nous confirmons la température et la composition des deux invariants:

— La composition de l'eutectique dégénéré e_1 sur l'étain ($99,87 \pm 0,06\%$ at Sn) est déterminée par la méthode de Van't Hoff (avec une enthalpie de fusion de l'étain de $6662 \pm 9 \text{ J mol}^{-1}$). L'eutectie e_1 se décompose à la température de 231,5 °C selon la réaction de type e (éq. 1):



— La composition de l'eutectique binaire e_2 est déterminée en traçant la courbe de Tamman (85% at Te). L'eutectie e_2 se décompose à la température de

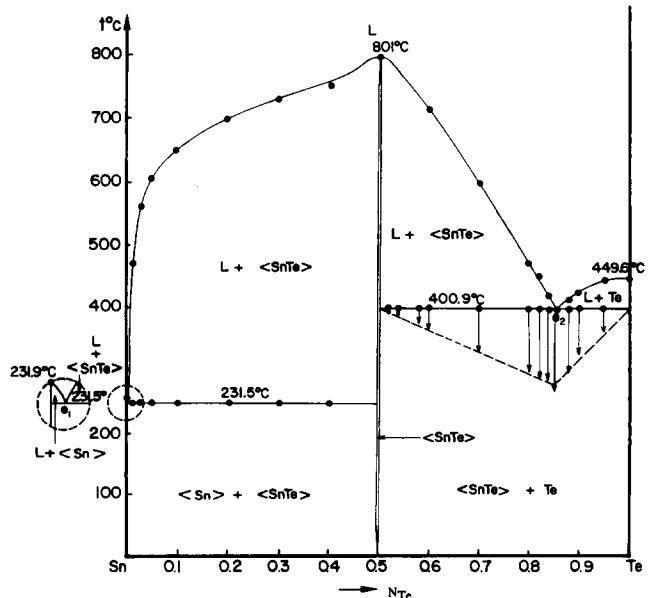


Fig. 3. Diagramme d'équilibres entre phases du système binaire Sn-Te (notre étude). $\square \downarrow \downarrow$ Tracé de la courbe de Tamman. — N_{Te} = atome Te/atome Te + atome Sn.

400,9 °C selon la réaction de type e (éq. 2):



3.2. Le système binaire Tl-Te

Le diagramme d'équilibres entre phases (Fig. 4) que nous retrouvons est en accord avec celui de Rabenau et al. [5] et comporte:

- deux composés Tl_2Te_3 et $TlTe$ dont les températures de formation périclitique sont respectivement de 238,5 et 309,6 °C. Les réactions périclitiques sont les suivantes (éqs. 3 et 4):



- Un composé à fusion congruente Tl_5Te_3 qui fond à la température de 453 °C.

Une solution solide basée sur Tl_5Te_3 s'étend jusqu'à la composition de 67% en atome de thallium. Nous confirmons l'existence de la zone de démixtion à l'état liquide dans la région riche en thallium de 69% à 97% en atome de thallium.

L'eutectique binaire, e_3 , dont la composition (30% at Ti) est déterminée en traçant la courbe de Tammann, cristallise à la température de 223,4 °C selon la réaction suivante (éq. 5):



La composition de l'eutectique e_4 ($99,86 \pm 0,03\%$ at Ti) dégénéré sur le thallium est déterminée par la méthode de Van't Hoff (avec une enthalpie de fusion du thallium de $3962 \pm 3\text{ J mol}^{-1}$). La réaction eutectique à la

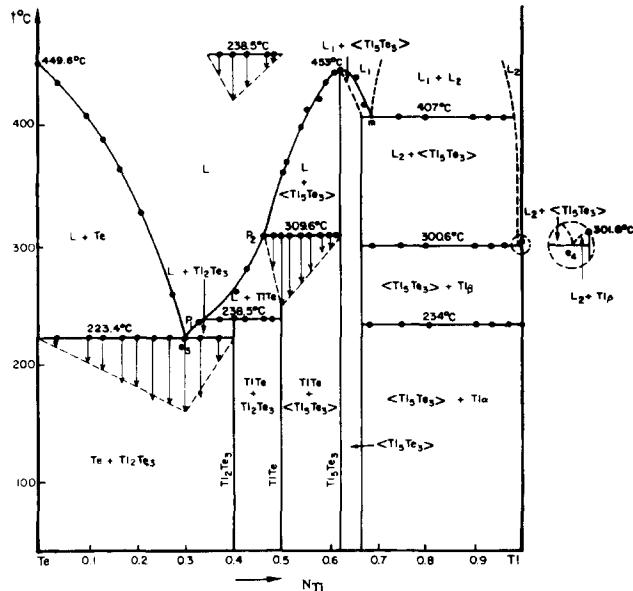


Fig. 4. Diagramme d'équilibres entre phases du système binaire Tl-Te (notre étude). □↓↓ Tracé de la courbe de Tammann. → N_{Ti} = atome Tl/atome Tl + atome Sn.

température de 300,6 °C est la suivante (éq. 6):



3.3. Le système binaire Tl-Sn

Le diagramme d'équilibres entre phases que nous avons obtenu (Fig. 5) est en accord avec celui de Nosato et al. [6]. Nous retrouvons:

- les deux domaines d'homogénéité α_{Ti} et β_{Ti} , basés sur le thallium.
- la solution solide intermédiaire γ qui présente une formation périclitique à 272 °C selon la réaction (éq. 7):



- le composé $TlSn$, stable dans un intervalle de température compris entre 164 et 182 °C, présente une formation périclitique selon la réaction (éq. 8):



Un eutectique e_5 entre $TlSn$ et $\langle Sn \rangle$ dont la composition (70% at Sn) est déterminée par le tracé de Tammann cristallise à 170 °C selon la réaction (éq. 9):



4. Triangulation du système ternaire Tl-Sn-Te

L'élaboration de 430 alliages répartis essentiellement sur vingt cinq coupes isoplèthes (Fig. 6) a permis d'explorer le système ternaire Tl-Sn-Te. La triangulation de ce système (Fig. 7) est obtenue par l'identification des phases par l'analyse radiocristallographique et en utilisant la méthode des croix de Guertler [7] et la règle de Rhines [8]. Nous confirmons la présence des deux composés ternaires Tl_2SnTe_3 et Tl_4SnTe_3 .

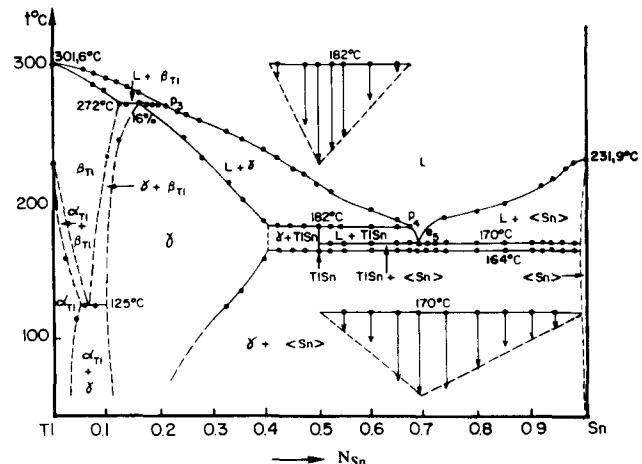


Fig. 5. Diagramme d'équilibres entre phases du système binaire Tl-Sn (notre étude). □↓↓ Tracé de la courbe de Tammann. → N_{Sn} = atome Sn/atome Sn + atome Tl.

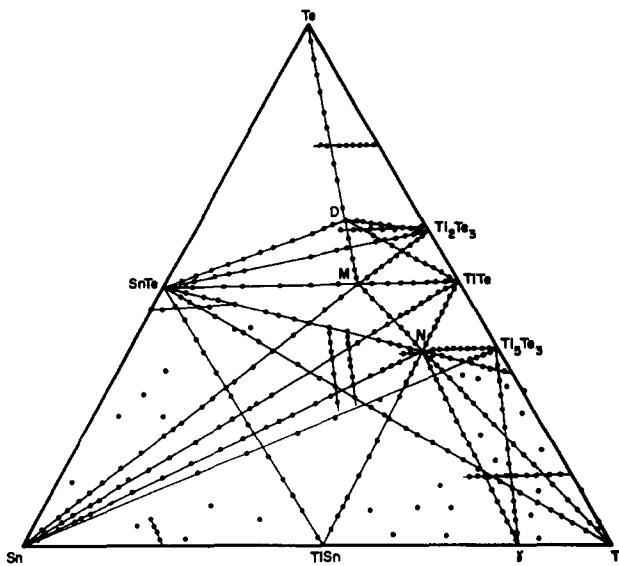


Fig. 6. Préparations effectuées dans le système ternaire Tl-Sn-Te.
D = Tl_2SnTe_5 ; M = Tl_2SnTe_3 ; N = Tl_4SnTe_3 .

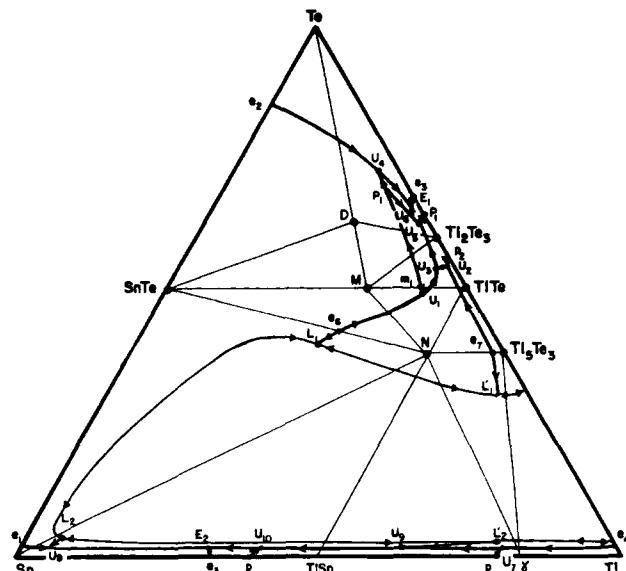


Fig. 8. Tracé des nappes de cristallisation primaire du système ternaire Tl-Sn-Te. — Délimitation des triangles secondaires; → délimitation de la zone de démixtion; → vallées eutectiques et lignes péritectiques. D = Tl_2SnTe_5 ; M = Tl_2SnTe_3 ; N = Tl_4SnTe_3 .

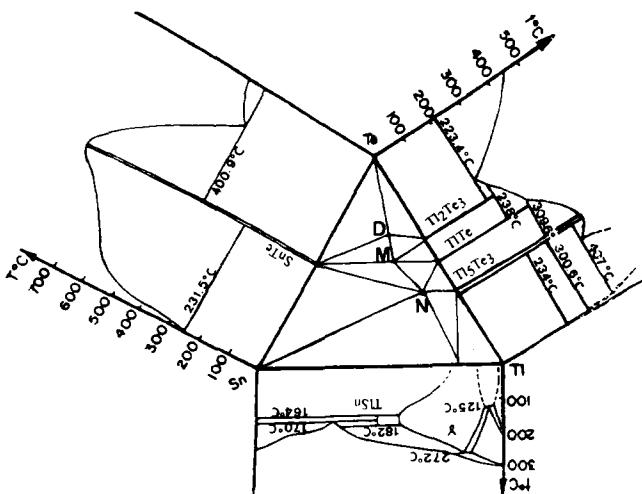


Fig. 7. Triangulation du système ternaire Tl-Sn-Te à la température ambiante (notre étude). D = Tl_2SnTe_5 ; M = Tl_2SnTe_3 ; N = Tl_4SnTe_3 .

Nous infirmons l'existence du composé de formule $Tl_6Sn_2Te_6$, signalé par Voroshilov *et al.* [2], qui se présente d'après le diffractogramme de poudre comme un mélange des deux composés ternaires Tl_2SnTe_3 et Tl_4SnTe_3 . Par ailleurs, nous avons mis en évidence un composé inédit auquel nous avons attribué dans un premier temps la composition Tl_2SnTe_4 [9]. Une étude structurale confirme l'existence de ce composé et précise sa composition Tl_2SnTe_5 [10]. La triangulation (Fig. 7) et la représentation (Fig. 8) des nappes de cristallisation que nous proposons ont été établies à partir des systèmes binaires en accord avec ceux proposés par Sharma et Chang [4] pour le système binaire Sn-Te, Rabenau *et al.* [5] pour le système binaire Tl-Te et Nosato *et al.* [6] pour le système Sn-Tl. La triangulation est donc

basée sur cinq composés binaires: SnTe, Tl_2Te_3 , TlTe, Tl_5Te_3 et γ ($\langle Tl_{84}Sn_{16} \rangle$) (du système binaire Tl-Sn) et sur trois composés ternaires Tl_2SnTe_5 , Tl_2SnTe_3 et Tl_4SnTe_3 . Ainsi, le système ternaire Tl-Sn-Te contient douze triangles secondaires auxquels correspondent douze invariants ternaires à la température ambiante. La triangulation que nous proposons sans tenir compte des domaines d'homogénéité (Fig. 7) est en désaccord avec celle proposée par Gotuk *et al.* [1] (Fig. 1). Cette dernière est basée sur des interprétations différentes de deux systèmes binaires: celles décrites par Elliot [11] pour le système binaire Sn-Tl et par Asadov *et al.* [12] pour le système binaire Tl-Te. Leur découpage repose donc sur cinq composés binaires: SnTe, Tl_2Te_3 , TlTe, Tl_5Te_3 et Tl_2Te et seulement sur deux composés ternaires: Tl_2SnTe_3 et Tl_4SnTe_3 . Gotuk *et al.* [1] ne tiennent pas compte de la solution solide intermédiaire γ du système Tl-Sn, du composé binaire TlSn existant dans un étroit domaine de température et du composé ternaire Tl_2SnTe_5 . Par contre, ils font intervenir le composé binaire métastable Tl_2Te que nous n'avons pu obtenir quelles que soient les conditions de préparation. Ces auteurs signalent l'existence d'une solution solide totale entre les composés Tl_4SnTe_3 et Tl_5Te_3 . La coupe isoplète Tl_4SnTe_3 - Tl_5Te_3 , d'après notre étude présente un eutectique et comporte deux domaines d'homogénéité distincts $\langle Tl_4SnTe_3 \rangle$ et $\langle Tl_5Te_3 \rangle$.

5. Etude de la coupe isoplète SnTe-TlTe

L'analyse d'une quinzaine d'échantillons, définis par le rapport atomique N_{Tl} = atome Tl/atome Tl + atome

Sn avec $0 < N_{Tl} < 1$, fondus à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ et recuits à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant quinze jours a permis l'interprétation du diagramme d'équilibres entre phases de cette coupe.

5.1. Diffractogrammes de poudre

Le diffractogramme de poudre de l'alliage $N_{Tl} = 0,67$ montre des raies de diffraction n'appartenant ni à $SnTe$, ni à $TlTe$, ni à un autre composé binaire. Cet échantillon correspond à la composition d'un composé ternaire de formule Tl_2SnTe_3 . Les diffractogrammes de poudre des échantillons de composition $0 < N_{Tl} < 0,67$ montrent uniquement des raies de diffraction de $\langle SnTe \rangle$ et de Tl_2SnTe_3 , ceux de composition $0,67 < N_{Tl} < 1$ contiennent celles de Tl_2SnTe_3 et de $TlTe$. Cette coupe isoplèthe fait apparaître deux domaines diphasés juxtaposés $\langle SnTe \rangle + Tl_2SnTe_3$ et $Tl_2SnTe_3 + TlTe$.

5.2. Diagramme d'équilibres entre phases

Le diagramme d'équilibres entre phases (Fig. 9) de la coupe isoplèthe $SnTe-TlTe$ confirme l'existence du composé ternaire dont la composition est précisée par le tracé de la courbe de Tammann du palier à $364\text{ }^{\circ}\text{C}$.

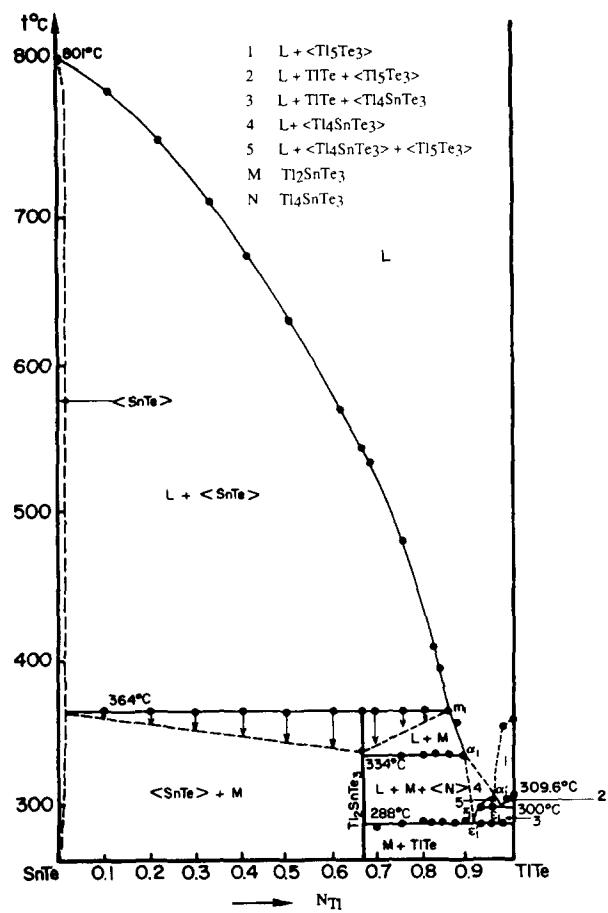
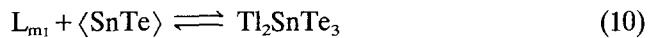


Fig. 9. Diagramme d'équilibres entre phases de la coupe isoplèthe $SnTe-TlTe$ (notre étude). □ Tracé de la courbe de Tammann. → N_{Tl} = atome Tl /atome $Tl + atome Sn$.

Ce palier caractérise la formation péri-tectique binaire de ce composé selon la réaction suivante de type P ($364\text{ }^{\circ}\text{C}$, m_1) (éq. 10):



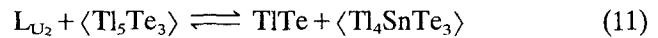
Les trois points m_1 , α_1 et α'_1 correspondent aux passages de lignes péri-tectiques (Fig. 8):

- La ligne péri-tectique joignant les invariants U_1 à $362\text{ }^{\circ}\text{C}$ et P_1 à $286\text{ }^{\circ}\text{C}$ passe par un maximum en m_1 à $364\text{ }^{\circ}\text{C}$, température de formation du composé Tl_2SnTe_3 .

- Le palier à $334\text{ }^{\circ}\text{C}$ caractérise le passage en α_1 de la ligne péri-tectique issue de l'invariant U_1 à $362\text{ }^{\circ}\text{C}$ et se dirigeant vers la péri-tectique transitoire U_3 à $288\text{ }^{\circ}\text{C}$.

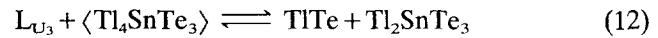
- La vallée issue de l'eutectique binaire e_7 à $435\text{ }^{\circ}\text{C}$ (sur la coupe isoplèthe $Tl_4SnTe_3-Tl_5Te_3$) se dirigeant vers l'invariant U_2 à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ traverse cette coupe en α'_1 à $306\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La péri-tectique transitoire U_2 du triangle secondaire $Tl_4SnTe_3-Tl_5Te_3-TlTe$ se manifeste par un palier étroit à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, température à laquelle la réaction suivante de type transitoire a lieu ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$, U_2) (éq. 11):



Les conodales minimales issues de $\langle Tl_5Te_3 \rangle$ et $\langle Tl_4SnTe_3 \rangle$ et se dirigeant vers l'invariant U_2 croisent la coupe isoplèthe respectivement en ϵ_1 et π_1 .

La péri-tectique U_3 du triangle secondaire $Tl_2SnTe_3-Tl_4SnTe_3-TlTe$ se manifeste par un palier à $288\text{ }^{\circ}\text{C}$, température à laquelle la réaction de type transitoire suivante a lieu ($288\text{ }^{\circ}\text{C}$, U_3) (éq. 12):



Le point ϵ'_1 représente l'intersection de la coupe isoplèthe avec la conodal minimale issue de $\langle Tl_4SnTe_3 \rangle$ et se dirigeant vers cet invariant.

5.3. Etude cristallographique du composé Tl_2SnTe_3

Ce composé cristallise dans une maille orthorhomboïde avec les paramètres $a = 8,408\text{ \AA}$, $b = 22,251\text{ \AA}$, $c = 8,510\text{ \AA}$ ($Z = 8$) et a pour groupe d'espace $Pnma$. Sa masse volumique expérimentale ($\varphi_{exp.}$) est égale à $7,53\text{ g cm}^{-3}$ et celle calculée ($\varphi_{calc.}$) $7,60\text{ g cm}^{-3}$. L'indexation du diffractogramme de poudre est donnée au Tableau 1. Ayant obtenu un monocristal de bonne qualité, l'étude structurale de Tl_2SnTe_3 a été effectuée [13]. Aucune donnée structurale relative à ce composé ternaire n'a été mentionnée auparavant.

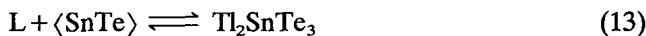
5.4. Comparaison avec les travaux antérieurs

La coupe isoplèthe $SnTe-TlTe$ a été décrite par Gotuk et al. [1]. Leur diagramme d'équilibres entre phases (Fig. 10) diffère de celui que nous proposons sur plusieurs points:

TABLEAU 1. Indexation du diffractogramme de poudre du composé ternaire Tl_2SnTe_3

$h \ k \ l$	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	I/I_0
0 2 0	4,235	4,249	12,7
0 0 6	3,711	3,708	16,6
1 2 2	3,604	3,590	9,7
0 2 4 }	3,378	3,377	18,0
1 2 3 }		3,376	
1 2 4	3,136	3,134	16,7
2 2 0	2,992	2,989	41,9
1 2 5 }	2,882	2,885	21,8
2 2 2 }			
0 2 6	2,794	2,794	100
3 0 2	2,728	2,718	36,2
3 0 3	2,625	2,622	35,2
2 0 7	2,539	2,536	11,6
2 2 5	2,487	2,481	3,4
3 1 4	2,404	2,401	6,6
0 2 8 }	2,328	2,327	10,7
2 2 6 }			
3 2 1			
3 2 2	2,287	2,289	7,5
2 3 3	2,239	2,239	8,7
2 0 9	2,130	2,131	6,5
1 2 9 }	2,070	2,071	7,8
3 2 3 }			
0 4 4 }	1,984	1,985	9,7
1 4 3 }			
2 3 6 }			
3 3 1 }			
0 2 10 }	1,971	1,971	10,3
4 1 3 }		1,970	
2 0 10 }			
4 0 4 }			
2 4 1 }			
2 3 7 }	1,894	1,890	10,0
4 1 5 }	1,836	1,855	47,9
3 0 9 }		1,854	
4 0 6	1,829	1,829	21,1
2 2 10 }			
4 2 4 }	1,785	1,785	18,4
3 3 6	1,756	1,755	7,9
0 5 1	1,694	1,695	8,6
0 5 5	1,592	1,588	7,9
2 5 0 }	1,575	1,575	11,6
4 1 9 }			

— d'après le diagramme d'équilibres entre phases, le composé Tl_2SnTe_3 se forme à 370 °C (au lieu de 364 °C) selon une réaction péritectique binaire (éq. 13):



Cette réaction est en accord avec notre description mais elle est en contradiction avec l'interprétation de la péritexie ternaire Π_T à la même température de 370 °C donnée par ces mêmes auteurs (éq. 14):

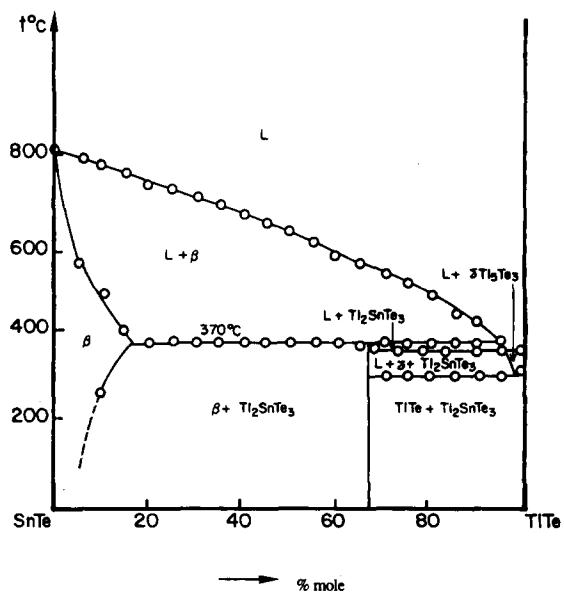


Fig. 10. Diagramme d'équilibres entre phases de la coupe isoplète SnTe-TlTe d'après Gotuk et al. [1].

δ étant la solution solide continue entre Tl_4SnTe_3 et Tl_5Te_3 . Ce dernier équilibre est en accord avec leur tracé des nappes de cristallisation primaire (Fig. 2).

— Par ailleurs, deux passages de vallée à 352 °C (au lieu de 334 °C) et 370 °C (au lieu de 364 °C) sont signalés, celui à 306 °C n'est pas observé.

— l'interprétation du diagramme d'équilibres entre phases dans la région proche de TlTe ne montre qu'un seul invariant ternaire à 295 °C correspondant au quadrilatère $Tl_2SnTe_3-Tl_4SnTe_3-Tl_5Te_3-TlTe$. Par contre, notre interprétation fait intervenir deux invariants transitoires U_2 à 300 °C et U_3 à 288 °C correspondant respectivement aux triangles secondaires $Tl_4SnTe_3-Tl_5Te_3-TlTe$ et $Tl_2SnTe_3-Tl_4SnTe_3-TlTe$.

6. Etude de la coupe isoplète Te-Tl₂SnTe₃

Cette coupe isoplète n'a fait l'objet d'aucune publication à notre connaissance. Une quinzaine d'échantillons préparés à partir des éléments, sont fondus à 650 °C et recuits à 200 °C pendant quinze jours. Les compositions sont définies par le rapport atomique:

$$N'_{Tl} = \frac{\text{atome Tl}}{\text{atome Tl} + \text{atome Te}}$$

6.1. Diffractogrammes de poudre

Les diffractogrammes de poudre des alliages de composition $0,28 < N'_{Tl} < 0,33$ présentent des raies de diffraction ne correspondant ni à celles du tellure ni à aucun composé binaire ou ternaire connue. De ce fait, un composé inédit est mis en évidence auquel nous

avons attribué dans un premier temps la composition de Tl_2SnTe_4 ($N'_{Tl} = 0,33$) [9]. Une étude structurale précise la composition Tl_2SnTe_5 ($N'_{Tl} = 0,29$) [10]. Les diffractogrammes de poudre des alliages de composition $0 < N'_{Tl} < 0,28$ montrent la coexistence des raies de diffraction du tellure et du composé ternaire Tl_2SnTe_5 ; ceux de composition $0,33 < N'_{Tl} < 0,40$ indiquent la présence des raies de diffraction de Tl_2SnTe_3 et Tl_2SnTe_5 . Sur cette coupe isoplète, nous observons la juxtaposition de deux domaines diphasés $Te + Tl_2SnTe_5$ et $Tl_2SnTe_5 + Tl_2SnTe_3$.

6.2. Diagramme d'équilibres entre phases

Le diagramme d'équilibres entre phases (Fig. 11) donne la température et la nature de la formation du composé Tl_2SnTe_5 , le tracé de la courbe de Tammann confirme sa composition. En effet, le palier à 286 °C caractérise la pérítexie ternaire P_1 du triangle secondaire $SnTe-Tl_2SnTe_3-Tl_2SnTe_5$ ainsi que la formation du composé ternaire Tl_2SnTe_5 selon la réaction de type

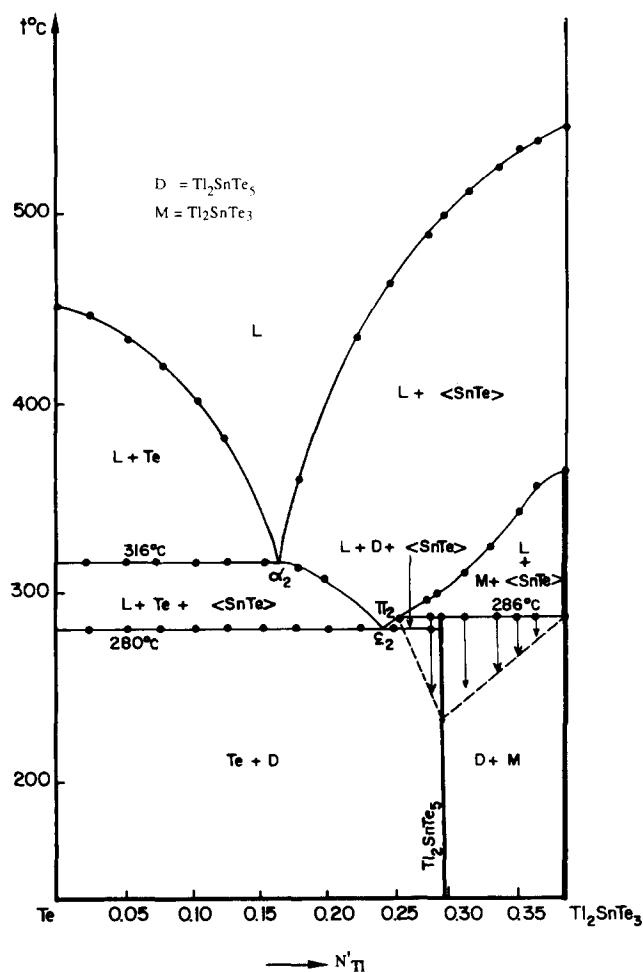
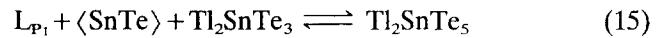


Fig. 11. Diagramme d'équilibres entre phases de la coupe isoplète $Te-Tl_2SnTe_3$. □□□ Tracé de la courbe de Tammann. → N'_{Tl} = atome Tl/atome Tl + atome Te.

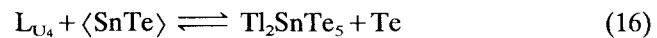
TABLE 2. Indexation du diffractogramme de poudre du composé ternaire Tl_2SnTe_5

$h \ k \ l$	d_{obs} (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_0
0 0 2	7,582	7,580	4,0
1 1 0	5,877	5,873	17,4
2 0 0	4,156	4,153	29,0
0 0 4	3,792	3,790	24,4
2 1 1	3,609	3,608	39,5
1 1 4	3,188	3,185	25,3
2 1 3	2,995	2,993	46,0
2 2 0	2,939	2,937	70,4
2 0 4	2,801	2,800	100,0
3 1 0	2,628	2,627	23,7
0 0 6	2,528	2,527	4,3
2 1 5	2,351	2,349	16,2
2 2 4	2,323	2,321	22,8
3 2 1	2,280	2,278	13,4
3 1 4	2,160	2,159	13,9
3 2 3	2,098	2,096	14,0
4 0 0	2,078	2,076	18,8
4 1 1	1,999	1,997	21,0
3 3 0	1,960	1,958	14,6
3 3 2	1,897	1,896	22,6
4 1 3	1,873	1,871	14,8
4 2 0	1,859	1,857	34,6
4 0 4	1,821	1,823	28,9
3 3 4	1,741	1,739	17,6
2 0 8	1,726	1,724	14,1
4 1 5	1,679	1,678	3,1
4 2 4	1,669	1,668	32,9
4 3 1	1,652	1,651	2,2
5 1 2	1,593	1,594	24,5
4 3 3	1,579	1,578	2,8
3 3 6	1,548	1,547	1,8

P suivante (286 °C, P_1) (éq. 15):



La conodale minimale issue de $\langle SnTe \rangle$ et se dirigeant vers P_1 traverse la coupe isoplète en π_2 . La vallée eutectique (Fig. 8) provenant de l'invariant binaire e_2 à 400,9 °C (sur le système binaire $SnTe-Te$) traverse la coupe isoplète en α_2 à 316 °C et se dirige vers l'invariant U_4 à 280 °C. Cet invariant U_4 (pérítexie transitoire du triangle secondaire $SnTe-Tl_2SnTe_3-Te$) se manifeste par un palier à 280 °C, le long duquel la réaction a lieu (280 °C, U_4) (éq. 16):



Une conodale minimale issue de $\langle SnTe \rangle$ et se dirigeant vers cet invariant rencontre la coupe isoplète en ϵ_2 .

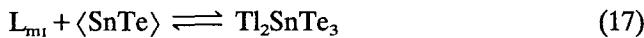
6.3. Etude cristallographique du composé ternaire Tl_2SnTe_5

Nous avons obtenu des monocristaux de bonne qualité du composé inédit Tl_2SnTe_5 qui ont permis de réaliser son étude structurale [10]. Il cristallise dans une maille quadratique avec les paramètres: $a = 8,306 \text{ \AA}$, $c = 15,161$

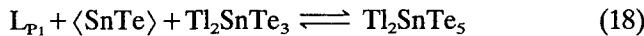
Å ($Z=4$) et pour groupe d'espace $I4/mcm$. Sa masse volumique est égale à: $\varphi_{\text{exp.}} = 7,54 \text{ g cm}^{-3}$ et $\varphi_{\text{calc.}} = 7,40 \text{ g cm}^{-3}$. L'indexation du diffractogramme de poudre est reproduite au Tableau 2.

7. Conclusion

L'interprétation du diagramme d'équilibres entre phases de la coupe isoplète SnTe-TlTe et le tracé des nappes de cristallisation primaire lève l'ambiguité donnée par Gotuk *et al.* [1] sur la nature de la formation du composé Tl_2SnTe_3 : il se forme par une réaction péritectique binaire à 364 °C selon la réaction de type P (éq. 17):



Le diagramme d'équilibres entre phases de la coupe isoplète Te-Tl₂SnTe₃ et le tracé des nappes de cristallisation primaire montrent que le composé inédit Tl₂SnTe₅ se forme selon la réaction péritectique ternaire (286 °C, P₁) (éq. 18):



La triangulation à la température ambiante (Fig. 7) découpe le système ternaire Tl-Sn-Te en douze triangles secondaires dont les invariants sont positionnés sur la Fig. 8. Des publications ultérieures décriront les différentes coupes isoplèthes de ce système ternaire qui ont permis la détermination des nappes de cristallisation

primaire et la mise en évidence d'une large zone de démixtion à l'état liquide dans le pentagone SnTe-Sn-Tl-Tl₅Te₃-Tl₄SnTe₃.

Remarque: Les valeurs des températures des invariants ternaires et des liquidus des échantillons analysés peuvent être demandées au Laboratoire de Chimie Minérale à la Faculté de Pharmacie de l'Université Paris XI.

Bibliographie

- 1 A. A. Gotuk, M. B. Babanly et A. A. Kuliev, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, 15 (1979) 1356.
- 2 Yv. V. Voroshilov, M. V. Potorir et I. P. Prits, *Izv. Vyssh. Uch. Zaved., Khim. Tekhn.*, 29 (1986) 9.
- 3 *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 6 (1986) 602.
- 4 R. C. Sharma et Y. A. Chang, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 7 (1986) 72 et 103.
- 5 A. Rabenau, A. Stegherr et P. Eckermiv, *Z. Metallkd.*, 51 (1960) 295.
- 6 R. Nosato, E. Oshio et H. Hagiwara, *Bull. Univ. Osaka Prefect., Ser. A*, 15 (1986) 137.
- 7 W. Guertler, *Met. Erz*, 8 (1920) 192.
- 8 F. N. Rhines, *Phase diagrams in metallurgy*, McGraw-Hill, New York, 1956.
- 9 E. Dichi, G. Kra et R. Eholie, *16ème journée d'étude des équilibres entre phases*, Marseille, mars 1990.
- 10 V. Agafanov, B. Legendre, N. Rodier, J. M. Cense, E. Dichi et G. Kra, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 47 (1991) 850.
- 11 R. P. Elliot, *Constitution of binary alloy, first supplement*, McGraw Hill, New York, 1965, p. 830.
- 12 M. M. Asadov, M. B. Babanly et A. A. Kuliev, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.*, 13 (1977) 1407.
- 13 V. Agafanov, B. Legendre, N. Rodier, J. M. Cense, E. Dichi et G. Kra, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 47 (1991) 1300.