

ACADEMIE DE MONTPELLIER

# UNIVERSITE MONTPELLIER II

... SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC...

## THESE

présentée à l'Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc  
pour obtenir le diplôme de DOCTORAT

**SPECIALITE : CHIMIE DES MATERIAUX**

**Formation Doctorale : Matériaux de l'Electronique et de l'Ionique du Solide**

**Ecole Doctorale : Matière Condensée**

**INFLUENCE DE L'ELEMENT CHALCOGENE SUR LA FORMATION DE  
COMPOSES DEFINIS DANS LES SYSTEMES  $\text{SnX-Bi}_2\text{X}_3$  (X = Te, Se, S).  
CONSEQUENCES SUR LES PROPRIETES ELECTRONIQUES.**

par

**Kopoin ADOUBY**

Soutenu le 30 Avril 1998 devant le Jury composé de :

<b>Mr MAURIN M.</b>	Professeur, Université Montpellier II	Président
<b>Mr ABBA TOURE A.</b>	Maître de Conférences, Université de Cocody (Côte d'Ivoire)	Rapporteur
<b>Mr VERBAERE A.</b>	Professeur, IMN de Nantes	Rapporteur
<b>Mme OLIVIER-FOURCADE J.</b>	Directeur de Recherche CNRS, Université Montpellier II	Examinatrice
<b>Mr BOYER A. R.</b>	Professeur, Université Montpellier II	Examineur
<b>Mr MASCHERPA G.</b>	Professeur, Université Montpellier II	Examineur
<b>Mr TOUBOUL M.</b>	Professeur, Université d'Amiens	Examineur
<b>Mr JUMAS J.C.</b>	Directeur de Recherche CNRS, Université Montpellier II	Directeur de thèse

**A LA MEMOIRE DE MA MERE**

**A LA MEMOIRE DE BRICE PRIVAT**

**A MON PERE**

**A MA FILLE**

**A TOUTE MA FAMILLE**

**A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS.**

## **REMERCIEMENTS**

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physicochimie de la Matière Condensée (UMR 5617) dans le cadre d'un accord de coopération avec le Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université d'Abidjan-Cocody et l'Institut des Matériaux de Nantes.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Michel RIBES, Directeur du Laboratoire de Physicochimie de la Matière Condensée (UMR 5617) pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire.

Je remercie Monsieur le Professeur Maurice MAURIN pour avoir accepté de présider le jury. Avec Madame le Professeur Rose EHOLIE, ils ont su initier et bien mener l'accord de coopération qui m'a permis d'effectuer mes travaux de recherche dans de bonnes conditions. Qu'ils trouvent ici le témoignage de mon profond respect.

Mes remerciements vont à Monsieur le Professeur Alain VERBAERE de l'Institut des Matériaux de Nantes pour avoir accepté de juger ce travail et surtout pour le temps qu'il consacre aux accords de coopération.

Monsieur le Professeur Marcel TOUBOUL, de l'Université d'Amiens, m'a fait l'honneur de bien vouloir participer à ce jury et fait bénéficier de remarques très constructives. Qu'il soit assuré de mon profond respect.

Je tiens à remercier Monsieur Guy MASCHERPA, Professeur à l'Université de Montpellier II pour sa participation à ce jury.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur André BOYER et toute son équipe du Centre d'Electronique et Microelectronique de Montpellier, pour avoir accepté de juger ce travail et pour l'aide lors des mesures physiques.

C'est avec un grand plaisir que j'adresse mes remerciements à Monsieur Abdoulaye Abba TOURE, Maître de Conférences à l'Université d'Abidjan-Cocody, qui m'a initié à la recherche scientifique. Je lui suis particulièrement reconnaissant pour sa participation à ce jury.

Ce travail a été dirigé par Madame Josette OLIVIER-FOURCADE et Monsieur Jean Claude JUMAS, tous deux Directeurs de recherche au CNRS. Je leur suis reconnaissant de m'avoir accueilli dans leur équipe et d'avoir dirigé ce travail avec compétence. Je tiens à leur présenter ma profonde gratitude pour leur aide quotidienne et la gentillesse dont ils

ont fait preuve à mon égard. Leur soutien a été d'une aide très précieuse dans la réalisation de ce travail.

Je tiens à exprimer très sincèrement ma vive reconnaissance à Madame le Professeur Gabrielle KRA, Responsable du Laboratoire de Chimie Minérale pour l'intérêt avec lequel elle a suivi le déroulement de ce travail. Elle n'a pas ménagé son temps pour m'apporter son soutien afin de le mener à bien.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Robert FOURCADE et à son équipe du Laboratoire des Agrégats Moléculaires et des Matériaux Inorganiques de Montpellier pour les mesures de diffraction des rayons X.

Que Monsieur le Professeur QUARTON du Laboratoire de Cristallochimie du Solide de l'Université Pierre et Marie-Curie de Paris soit remercié pour les mesures de diffraction des rayons X à basse température.

Je tiens à remercier le Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation Technologique de Côte d'Ivoire pour son soutien financier.

Ce travail a été effectué en bénéficiant de l'aide de plusieurs personnes :

- Docteur Pierre Emmanuel LIPPENS pour les discussions très constructives que nous avons eues, je le remercie très sincèrement;

- Docteur M. L. ELIDRISSI MOUBTASSIM qui m'a initié aux différentes techniques de caractérisation des composés et pour son aide quotidienne, je lui suis particulièrement reconnaissant;

- Docteur Carlos PEREZ VICENTE , pour la partie structurale de ce travail, qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des personnels du Laboratoire enseignants, chercheurs, techniciens, secrétaires et particulièrement Aly DIALLO, Laurent ALDON, Christelle BOUSQUET, Elodie BROUSSE, Cyril BRANCI, Jérôme CHOUVIN, Rémi DEDRYVERE et Joseph SEI. Leur présence et soutien ont constitué un réconfort moral pour mener à bien ce travail.

Je suis très sensible au soutien de toute l'équipe de mon Laboratoire d'origine en particulier Madame le Professeur Denise HOUPHOUET-BOIGNY, Messieurs J. J. Zah LETHO, Samuel OYETOLA, Grégoire ZEGBE et E. B. KPANGNI le grand.

Enfin, je tiens à remercier toute ma famille pour son soutien permanent.

# SOMMAIRE

INTRODUCTION .....	1
--------------------	---

## PREMIERE PARTIE -RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES -TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.....	6
--	---

I-1 : ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE BISMUTH-ETAIN-TELLURE .....	7
---	---

I-1-1 : Le système binaire Bi-Te .....	7
--	---

a) <i>Diagramme d'équilibres entre phases</i> .....	7
---	---

b) <i>Etude cristallographique de la phase <math>Bi_2Te_3</math></i> .....	9
--	---

I-1-2 : Le système binaire Sn-Te.....	11
---------------------------------------	----

a) <i>Diagramme d'équilibres entre phases</i> .....	11
---	----

b) <i>Etude cristallographique de la phase <math>SnTe</math></i> .....	13
--	----

I-1-3 : Le système binaire Bi-Sn .....	14
--	----

I-1-4 : Etude de la section $SnTe-Bi_2Te_3$ .....	15
---	----

a) <i>Etude de Hirai et al.</i> .....	15
---------------------------------------	----

b) <i>Etude de Reynolds</i> .....	16
-----------------------------------	----

c) <i>Etude de Odin et al.</i> .....	18
--------------------------------------	----

d) <i>Etude de Abikosoov et al.</i> .....	18
---	----

I-2: ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE BISMUTH-ETAIN-SELENIUM .....	20
---	----

I-2-1 : Le système binaire Bi-Se .....	20
--	----

a) <i>Diagramme d'équilibres entre phases</i> .....	20
---	----

b) <i>Etude cristallographique de la phase <math>Bi_2Se_3</math></i> .....	23
--	----

I-2-2 : Le système binaire Sn-Se .....	24
--	----

a) <i>Diagramme d'équilibres entre phases</i> .....	24
---	----

b) <i>Etude cristallographique de la phase <math>SnSe</math></i> .....	26
--	----

I-2-3 : Etude de la section $SnSe-Bi_2Se_3$ .....	28
---	----

a) <i>Etude de Hirai et al.</i> .....	28
---------------------------------------	----

b) <i>Etude de Odin et al.</i> .....	28
--------------------------------------	----

I-3 : ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE BISMUTH-ETAIN-SOUFRE .....	30
--	----

I-3-1 : Le système binaire Bi-S.....	30
a) <i>Diagramme d'équilibres entre phases</i> .....	30
b) <i>Etude cristallographique de la phase Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub></i> .....	31
I-3-2 : Le système binaire Sn-S .....	32
a) <i>Diagramme d'équilibres entre phases</i> .....	32
b) <i>Etude cristallographique de la phase SnS</i> .....	35
I-3-3 : Etude de la section SnS-Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	37
I-4 : QUELQUES NOTIONS DE THERMOELECTRICITE.....	39
I-4-1 : Effets thermoélectriques .....	39
a) <i>Effet Seebeck</i> .....	39
b) <i>Effet Peltier</i> .....	40
c) <i>Pouvoir thermoélectrique</i> .....	40
d) <i>Fonctionnement d'un générateur thermoélectrique</i> .....	41
I-4 -2: Applications des effets thermoélectriques.....	42
I-4 -3: Matériaux thermoélectriques à base Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> et SnTe.....	45
a) <i>Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> et ses alliages</i> .....	45
* <i>Alliage Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub></i> .....	46
* <i>Alliage Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub></i> .....	46
* <i>Alliage Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub></i> .....	46
* <i>Alliage Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-SnTe</i> .....	46
b) <i>SnTe et ses alliages</i> .....	47
I-4 : CONCLUSION SUR LES RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES .....	47
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....	48
II-1 : Préparation des composés.....	49
II-1-1 : Purification du bismuth .....	49
II-1-2 : Purification de l'étain .....	49
II-1-3 : Graphitage des tubes de synthèse.....	50
II-1-4 : Préparation des alliages des différentes sections .....	50
II-2 : DIFFRACTION DES RAYONS X .....	51
II-2-1 : Méthode de production des rayons X .....	51
II-2-2 : Condition de Bragg.....	51
a) <i>Détermination des paramètres de maille</i> .....	53
b) <i>Recherche des positions atomiques</i> <i>ou détermination structurale</i> .....	53

c) <i>Méthode Rietveld</i> .....	54
II-2-3 : Préparation de l'échantillon et principe de mesure.....	56
a) <i>Préparation de l'échantillon</i> .....	56
b) <i>Principe de mesure</i> .....	56
II-3 : CALORIMETRIE.....	57
II-3-1 : Analyse thermique Différentielle .....	58
II-3-2 : Analyse Enthalpique Différentielle.....	61
II-3-3 : Détermination de la température du phénomène thermique.....	61
II-4 : SPECTROMETRIE MÖSSBAUER .....	62
II-4-1 : Paramètres Mössbauer.....	62
a) <i>Le déplacement isomérique</i> .....	63
b) <i>L'éclatement quadripolaire</i> .....	64
c) <i>La largeur à mi-hauteur</i> .....	65
d) <i>Le facteur f</i> .....	65
II-4-2 : Réalisation de la source et de l'absorbeur.....	66
a) <i>Sources</i> .....	66
b) <i>Absorbeur</i> .....	67
* <i>Cas</i> $^{119}\text{Sn}$ .....	67
* <i>Cas</i> $^{125}\text{Te}$ .....	68
II-4-3 : Principe de la mesure et traitement des données .....	70
II-5 : MESURES DE MASSES VOLUMIQUES .....	70
II- 6 : MESURE DU COEFFICIENT DE SEEBECK .....	72
II-7 : CONDUCTIVITE ELECTRIQUE .....	73
II-8 : CONCLUSION .....	76

## DEUXIEME PARTIE RESULTATS EXPERIMENTAUX

CHAPITRE III : DIFFRACTION DES RAYONS X, CALORIMETRIE ET SPECTROMETRIE MÖSSBAUER.....	78
III-1 : ETUDE DU SYSTEME BISMUTH-ETAIN-TELLURE .....	79
III-1-1 : Etude de la section SnTe-Bi .....	80
a) <i>Analyse radiocristallographique</i> .....	81
* <i>Identification des phases en présence</i> .....	81
* <i>Mise en évidence de la solution solide basée sur SnTe</i> .....	82
b) <i>Diagramme d'équilibres entre phases</i> .....	83
c) <i>Spectrométrie Mössbauer</i> .....	85



* Cas de $^{119}\text{Sn}$ .....	85
* Cas de $^{125}\text{Te}$ .....	88
d) Conclusion sur la section SnTe-Bi .....	90
III-1-2 : Etude de la section SnTe-Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> .....	91
a) Analyse radiocristallographique .....	92
* Identification des phases en présence.....	92
* Caractérisation de SnTe.....	92
* Caractérisation de Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> .....	92
* Etude des compositions de la section SnTe-Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> .....	93
* Mise en évidence de la solution solide basée sur SnTe .....	94
* Mise en évidence de la solution solide basée sur Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> .....	95
b) Diagramme d'équilibres entre phases .....	97
c) Spectrométrie Mössbauer .....	99
* Cas de $^{119}\text{Sn}$ .....	99
* Cas de $^{125}\text{Te}$ .....	104
d) Conclusion sur la section SnTe-Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> .....	108
III-2: ETUDE DU SYSTEME BISMUTH-ETAIN-SELENIUM .....	111
III-2-1 : Etude la section SnSe-Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> .....	111
a) Analyse radiocristallographique ... ..	111
* Caractérisation de SnSe.....	111
* Caractérisation de Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> .....	112
* Synthèse des compositions de la section SnSe-Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> .....	113
* Identification des phases en présence.....	114
* Mise en évidence de la solution solide basée sur SnSe .....	118
b) Diagramme d'équilibres entre phases .....	121
c) Spectrométrie Mössbauer $^{119}\text{Sn}$ .....	123
d) Conclusion sur la section SnSe-Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> .....	131
III-3 : ETUDE DU SYSTEME BISMUTH-ETAIN-SOUFRE.....	133
a) Analyse radiocristallographique .....	133
* Caractérisation de SnS .....	133
* Caractérisation de Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	136
* Etude des compositions de la section SnS-Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	138

*Identification des phases en présence .....	139
*Mise en évidence de la solution solide basée sur SnS .....	139
*Mise en évidence de la solution solide basée sur Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> .....	141
b) Diagramme d'équilibres entre phases .....	143
c) Spectrométrie Mössbauer <sup>119</sup> Sn .....	145
III-4 : CONCLUSION SUR LES SECTIONS SnX-Bi <sub>2</sub> X <sub>3</sub> (X =Te, Se, S).....	148
CHAPITRE IV : EVOLUTIONS STRUCTURALES .....	152
IV-1 : POLYMORPHISME DE SnSe (y = 1) .....	153
IV-1-1 : Polymorphisme des phases MX (M = Ge, Sn ; X = S, Se, Te).....	153
IV-1-2 : Etude structurale de la phase α-SnSe.....	157
IV-1-3 : Etude structurale de la phase β-SnSe .....	158
IV-1-4 : Conclusion.....	169
IV-2 : ETUDE DES PHASES TERNAIRES (0,66 < y < 1) .....	169
IV-2-1 : Etude de la phase Sn <sub>4</sub> Bi <sub>2</sub> Se <sub>7</sub> (γ) (y = 0,86) .....	170
a) Diffraction des rayons X .....	170
b) Spectrométrie Mössbauer de <sup>119</sup> Sn .....	173
IV-2-2 : Etude Mössbauer de Sn <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> Se <sub>5</sub> (X) et SnBi <sub>4</sub> Se <sub>7</sub> (Δ) .....	175
a) La phase Sn <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> Se <sub>5</sub> (X) (y = 0,80) .....	176
b) La phase SnBi <sub>4</sub> Se <sub>7</sub> (Δ) (y = 0,70) .....	178
IV-2-3 : Etude structurale de SnBi <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> (y = 0,75) .....	179
a) Diffraction des rayons X .....	180
b) Spectrométrie Mössbauer de <sup>119</sup> Sn .....	184
IV-3 : CONCLUSION SUR LES EVOLUTIONS STRUCTURALES .....	185
CHAPITRE V : QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES .....	188
V-1: LES SEMICONDUCTEURS.....	189
V-2: EFFET THERMOELECTRIQUE .....	191
V-3: ETUDE DES SYSTEMES SnX-Bi <sub>2</sub> X <sub>3</sub> .....	193
v-3-1 : Cas de la section SnTe-Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> .....	194
v-3-2 : Cas de la section SnSe-Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> .....	197
v-3-3 : Cas de la section SnS-Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	199
V-4 : CONCLUSION SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES .....	201
CONCLUSION GENERALE .....	202
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	206

# INTRODUCTION

## ***INTRODUCTION***

Les chalcogénures ternaires des éléments des groupes IV et V du bloc p ont fait l'objet de nombreux travaux de recherches [1]. Ils possèdent une grande diversité de propriétés électroniques liée à l'aptitude des éléments mis en jeu à adapter leur configuration électronique à des coordinations plus ou moins complexes. Cette diversité les différencie des semiconducteurs tétraédriques que sont le Ge, le Si, les composés III-V et II-VI et justifie leur dénomination de "semiconducteurs non conventionnels" [2-4]

Ce travail s'insère dans l'ensemble des recherches entreprises depuis quelques années au sein du groupe "chalcogénure" du Laboratoire de Physicochimie de la Matière Condensée de Montpellier en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Minérale d'Abidjan (Côte d'Ivoire) sur les chalcogénures ternaires de thallium, d'étain et de germanium [5-13].

Ces recherches ont montré que la diversité des environnements pouvait s'accompagner ou non de l'existence de plusieurs états d'oxydation ceci pouvant influencer sur les propriétés de conduction.

Afin d'analyser de quelle manière cette diversité peut modifier les propriétés thermoélectriques. Nous avons entrepris l'étude des systèmes ternaires bismuth-étain-tellure, bismuth-étain-sélénium et bismuth-étain-soufre. /

Les configurations électroniques des éléments étain et bismuth dans leur état fondamental sont respectivement  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$  et  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$ . Dans un composé l'étain peut engager ses quatre électrons de valence ( $5s^2 5p^2$ ) dans les liaisons avec ses premiers voisins. Il est alors dans un état d'oxydation formel (+IV). A l'état

d'oxydation (+II) seuls les deux électrons des orbitales **5p** participent à la formation de liaisons et les deux électrons **5s** appariés et non engagés forment une paire appelée "paire libre" ou "paire E". La "paire E" joue un rôle important dans la géométrie des composés dans lesquels est engagé l'étain (+II), c'est ce qu'il est convenu d'appeler son activité stéréochimique [14]. On définit deux comportements limites : "paire active", quand la paire d'électrons joue le rôle d'électrons liants (atome fictif), et "paire inactive", lorsque sa densité reste sphérique autour du noyau avec un caractère non liant. Une paire active existe pour des nombres de coordinations compris entre 3 et 6 avec une distribution de longueurs de liaison. Elle est d'autant plus active que le motif de coordination est petit avec des liaisons fortement covalentes. La paire est inactive dans les coordinations octaédriques régulières [3-4, 15]. Ces différences d'engagement des électrons s et p, sont-elles importantes au niveau de la conversion thermoélectrique? Nous essayerons de répondre à cette question à partir d'une étude des différents chalcogénures d'étain et de bismuth, et de leurs propriétés.

Nous nous sommes particulièrement intéressés aux sections quasi binaires SnTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, SnTe-Bi, SnSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> et SnS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Elles permettent d'analyser l'influence de la substitution Sn-Bi et de la nature du chalcogène (S, Se, Te) sur la formation de solutions solides primaires et de composés définis. Nous pourrions alors étudier les conséquences sur les propriétés de conductivité et sur le coefficient de Seebeck.

Dans le chapitre I nous faisons un rappel des travaux effectués sur les binaires et une mise au point sur les sections SnTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> et SnTe-Bi, SnSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> et SnS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> des ternaires Bi-Sn-X (X = Te, Se, S). Nous rappellerons l'importance de ces binaires et de leurs alliages dans le domaine de la thermoélectricité. Dans le chapitre II nous décrivons les méthodes de préparation des échantillons ainsi que les techniques expérimentales utilisées, à savoir la diffraction des rayons X, l'analyse thermique différentielle, l'analyse enthalpique différentielle, la spectrométrie Mössbauer de <sup>119</sup>Sn et de <sup>125</sup>Te, la détermination de la masse volumique, du coefficient Seebeck (pouvoir thermoélectrique) et de la conductivité électrique par la méthode des quatre pointes. Ces deux chapitres constituent la première partie de ce mémoire.

La deuxième partie est consacrée à la présentation des résultats expérimentaux et à leurs discussions. Ainsi, le troisième chapitre concerne la présentation des résultats obtenus par diffraction des rayons X, calorimétrie et spectrométrie Mössbauer, et à leur analyse. Dans le chapitre IV nous développerons une étude structurale des phases ternaires isolées. Les résultats des mesures de propriétés physiques (coefficient de Seebeck et conductivité électrique) concernant ces phases seront présentés dans le chapitre V.

# PREMIERE PARTIE

-RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

-TECHNIQUES EXPERIMENTALES

# CHAPITRE I

## RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES



## **CHAPITRE I**

### **RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES**

#### **I-1 : ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE BISMUTH-ÉTAÏN-TELLURE**

Le système ternaire Bi-Sn-Te a longtemps retenu l'attention des chercheurs à cause des propriétés physiques des phases binaires  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et SnTe. De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude du pouvoir thermoélectrique, de la conductivité thermique et de la susceptibilité magnétique du tellure d'étain SnTe [1]. En ce qui concerne le tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ses performances thermoélectriques ne cessent d'être améliorées et il reste, avec ses alliages, parmi les thermoéléments les plus utilisés actuellement.

##### **I-1-1 : Le système binaire Bi-Te**

###### *a ) Diagramme d'équilibres entre phases*

Hansen et Anderko [16] ont reporté les premiers résultats des investigations effectuées au début du siècle sur le système Bi-Te sous la forme d'un diagramme d'équilibres entre phases avec un seul composé,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  qui présente une fusion congruente à 588°C.

Au cours de ces dernières années, l'intérêt croissant suscité par  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  en tant que matériau thermoélectrique a conduit les chercheurs à reprendre l'étude du système Bi-Te qui a ainsi fait l'objet de nombreuses investigations [17-21] utilisant des techniques variées, telles que la diffraction des rayons X, l'analyse thermique différentielle (ATD), l'analyse enthalpique différentielle (DSC) et la métallographie.

Le diagramme d'équilibres entre phases (fig. I-1) proposé par Elliot [17] a été obtenu après un recuit prolongé des échantillons pendant une durée de quatre mois à la température de 250°C. Il indique la présence de quatre composés définis :  $\text{Bi}_{14}\text{Te}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}$ ,  $\text{BiTe}$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Parmi ces phases, seul le composé  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  présente une fusion congruente à 585°C. Il est intéressant de noter que tous les composés identifiés présentent un certain domaine de composition.

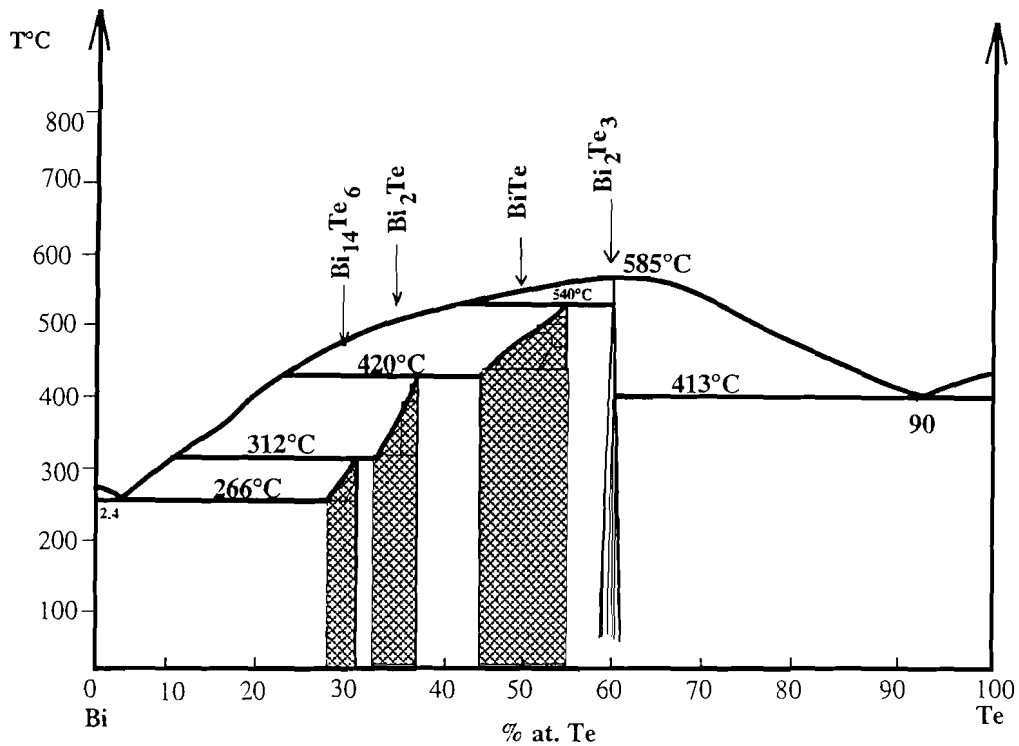
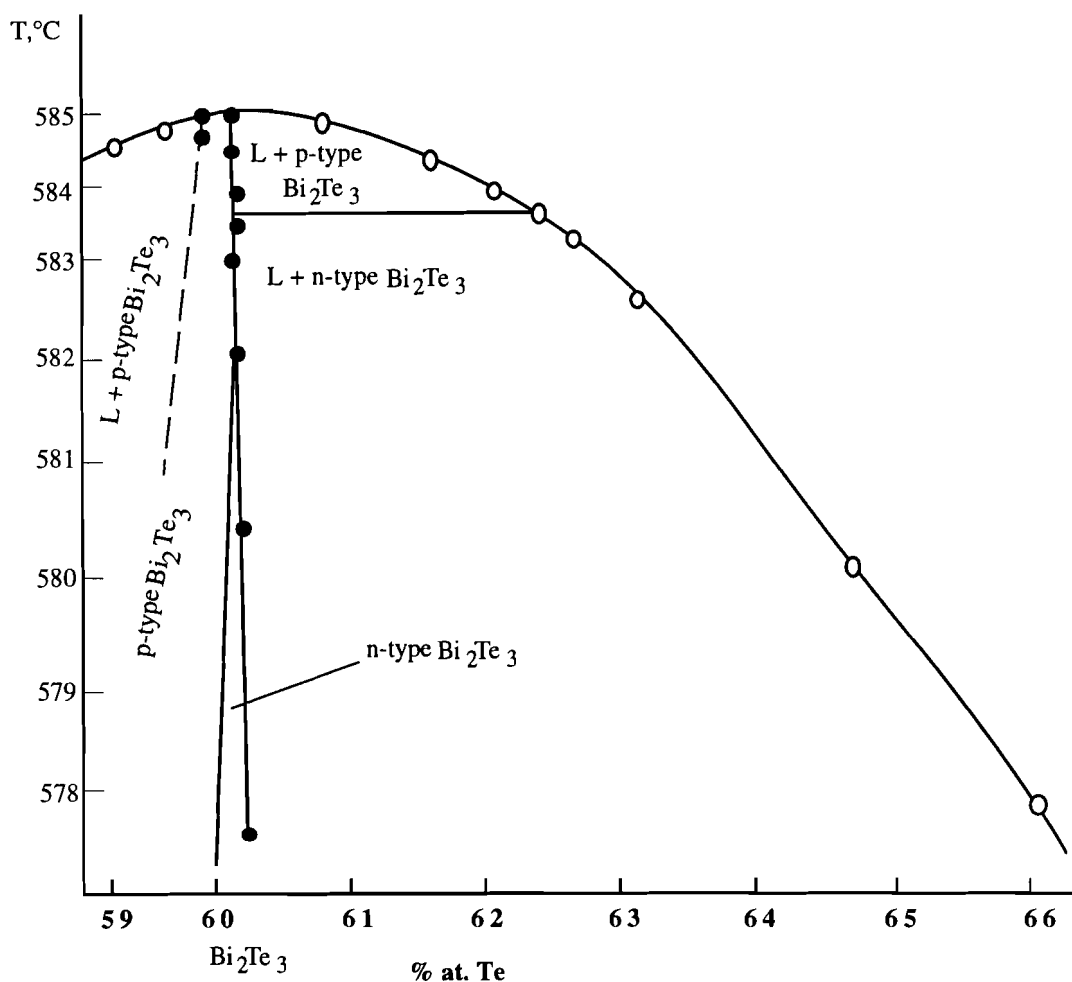


Figure I-1 : Diagramme d'équilibres entre phases du système Bi-Te d'après Elliot [17].

En ce qui concerne le composé  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (non stoechiométrique) une étude de la concentration des porteurs de charge de différents échantillons obtenus par la méthode de Bridgman pour des compositions allant de 59% à 66 % at. Te a montré que lorsque le mélange liquide est cristallisé, les porteurs de charge passent du type p ( $p = 6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) au type n ( $n = 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) ce qui indique une solubilité de 0.5 % at. Bi dans  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [22].

La région du diagramme d'équilibres entre phases proche de la composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  est représentée à une plus grande échelle sur la figure I-2.

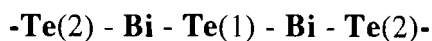


**Figure I-2 :** Région du diagramme proche du composé  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  d'après Satterthwaite [22].

**b) Etude cristallographique de la phase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$**

Le composé  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  cristallise dans le système rhomboédrique avec pour groupe d'espace  $R\bar{3}m$  et pour paramètres :  $a = 10,47 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 24,10^\circ$  [23]. La maille hexagonale correspondante (fig. I-3) a pour paramètres :  $a = 4,38 \text{ \AA}$  et  $c = 30,49 \text{ \AA}$

La structure de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  peut être décrite comme l'empilement compact de plans homoatomiques suivant la séquence :



La maille élémentaire contient trois couches ainsi définies , reliées entre elles par des interactions de type Van der Waals Te(2)...Te(2).

Dans cette structure, tous les atomes ont un environnement octaédrique [24], les atomes étant placés dans des sites de type 3a pour Te(1) et 6c pour Bi et Te(2). Chaque atome de bismuth est entouré par six atomes de tellure : 3 Te (2) à 3,065 Å et 3 Te(1) à 3,258 Å, qui forment ainsi un octaèdre distordu. Chaque atome Te(2) a pour proches voisins 3 Bi à 3,065Å et 3 Te(2) à 3,650Å appartenant à la couche adjacente.

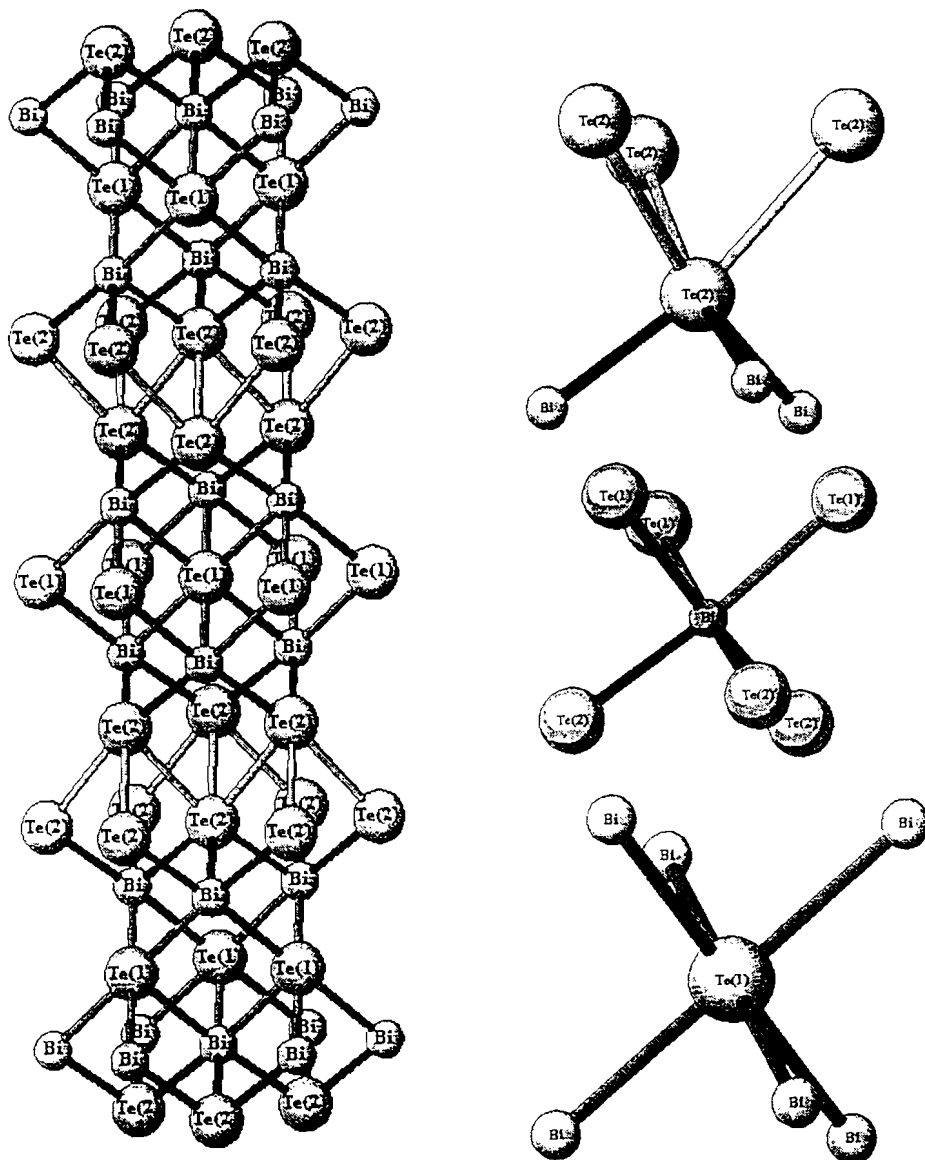


Figure I-3 : Structure de  $Bi_2Te_3$  indiquant les empilements successifs de couches et de polyèdres de coordination des atomes dans la direction [001] du cristal obtenue à partir des résultats de Feutelais et al. [25].

Les atomes Te(1) sont entourés par 6 atomes de bismuth à 3,258Å, ce qui correspond à un environnement octaédrique régulier des atomes Te(1), alors que les atomes Te(2) occupent des sites octaédriques beaucoup plus distordus. Les liaisons Bi-Te(1) présentent un caractère ionique et sont plus faibles que les liaisons Bi-Te(2).

Cette structure présente donc une anisotropie très prononcée entraînant une grande variation des propriétés physiques suivant les différentes directions cristallographiques.

Une étude récente [25] du système binaire Bi-Te par diffraction des rayons X a confirmé les résultats des travaux précédents. L'étude de la structure de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> a été reprise. Un nouveau composé Bi<sub>8</sub>Te<sub>9</sub> a été mis en évidence et sa structure déterminée dans le système hexagonal avec les paramètres  $a = 4,41\text{Å}$  et  $c = 103\text{Å}$ .

## I-1-2 : Le système binaire Sn-Te

### a) *Diagramme d'équilibres entre phases*

Le diagramme d'équilibres entre phases (fig. I-4) publié en 1958 par Hansen et Anderko [30] ne comporte qu'un seul composé, le tellure d'étain SnTe, qui présente une fusion congruente à 790°C. Deux eutectiques sont signalés : l'un, à 232°C, dégénéré sur le sommet Sn et l'autre, à 405°C, pour une composition de 85% en atome de tellure.

Un ensemble de travaux résumés par Abrikosov et al. [1] met en évidence un domaine de solution solide autour du tellure d'étain SnTe, pour un intervalle de composition compris entre 49,2 et 50,8% en atome de tellure selon Elliot [17] et entre 50 et 50,97% selon Sharma et Chang [26] (fig. I-5).

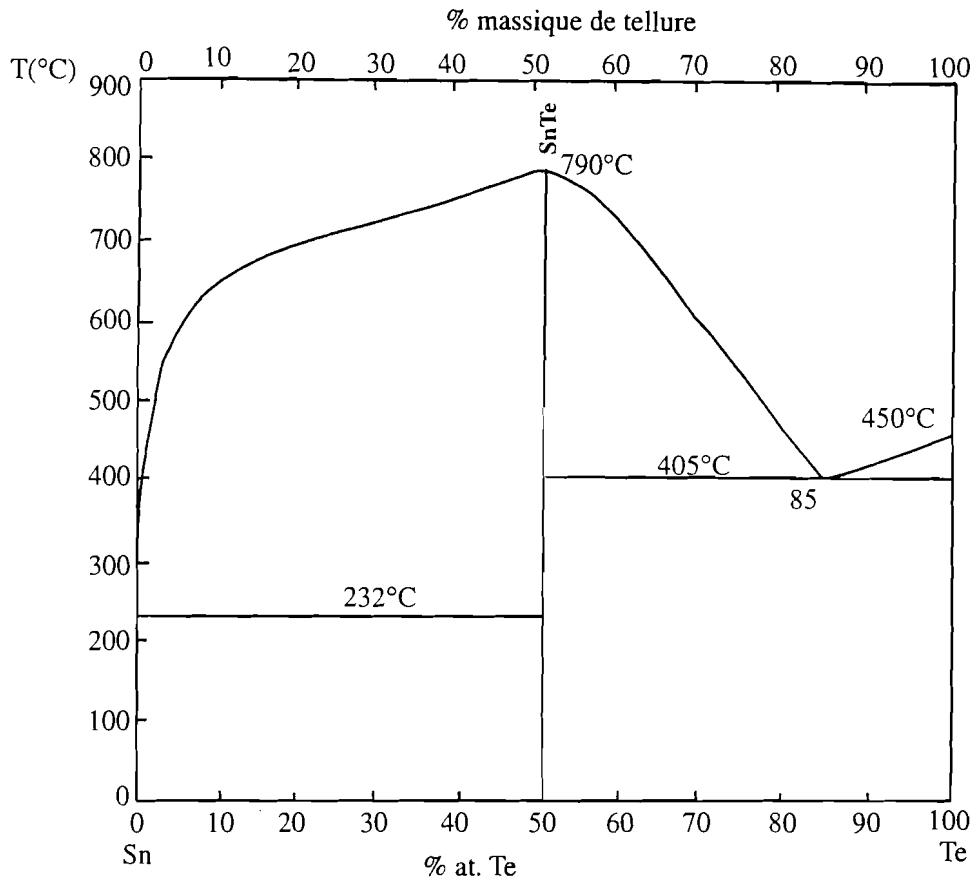


Figure I-4 : Diagramme d'équilibres entre phases du système Sn-Te d'après Hansen et Anderko [30].

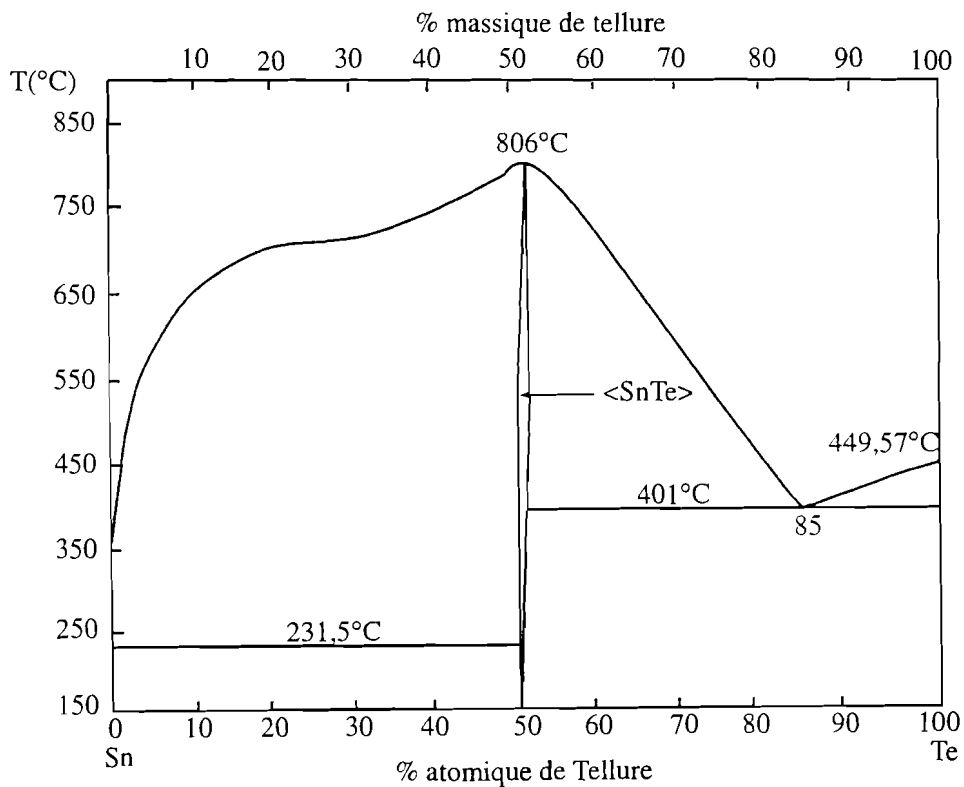


Figure I-5 : Diagramme d'équilibres entre phases du système Sn-Te d'après Sharma et Chang [26].

Le diagramme d'équilibres entre phases que nous prenons comme référence (fig. I-6) a été établi par E. Dichi et al. [27].

Le diagramme d'équilibres entre phases publié par Baldé et al. [28] confirme le domaine de non-stoechiométrie mis en évidence par Dichi et al. [27]. La phase SnTe a une composition de 50,44 % at. Te à l'ambiante, alors qu'à 400°C le domaine varie jusqu'à 51 % at. Te. SnTe présente une transition de phase dans un domaine de températures mal défini. Cependant la structure de la forme basse température reste indéterminée et la transition serait du second ordre [28].

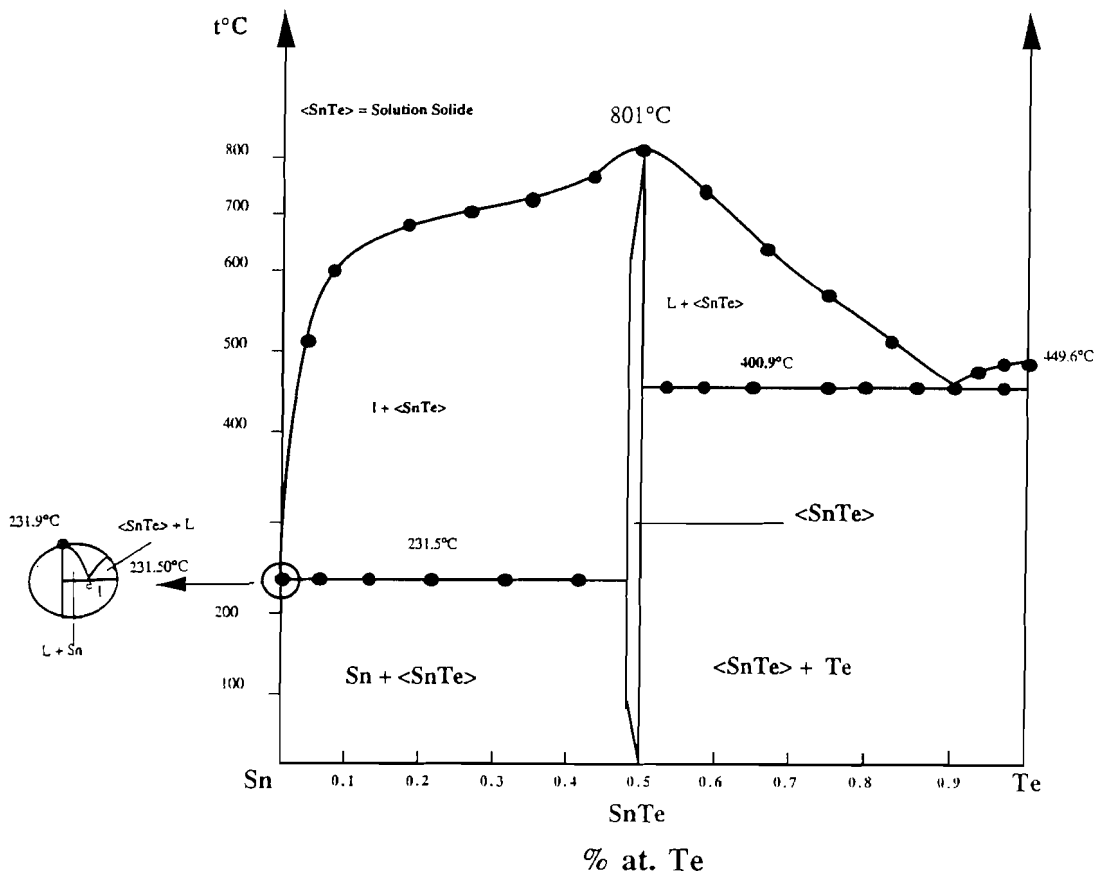


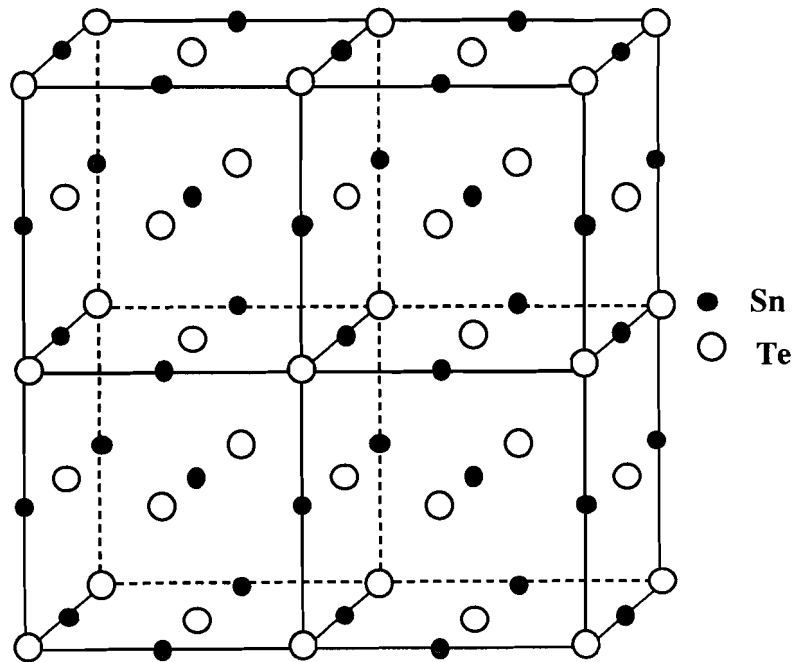
Figure I-6 : Diagramme d'équilibres entre phases du système Sn-Te d'après Dichi et al. [27].

### b) Etude Cristallographique de la phase SnTe

L'étude cristallographique de SnTe a montré qu'à la température ambiante ce composé cristallise dans le système cubique à faces centrées type NaCl (fig. I-7) avec

comme paramètre de maille  $a = 6,302 \text{ \AA}$  (groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ ) [29]. Dans cette structure, chaque atome a un environnement octaédrique régulier. Les atomes de tellure occupent les sommets de la maille cubique et le centre des faces en site 4b. Ils délimitent ainsi le site octaédrique 4a dans lequel se placent les atomes d'étain.

Il existe une forme basse température de SnTe, de symétrie rhomboédrique mais la structure reste à déterminer [28].



**Figure I-7** : Structure type NaCl de SnTe.

### I-1-3 : Le système binaire Bi-Sn

Le diagramme d'équilibres entre phases (fig. I-8) du système Bi-Sn [30] présente deux domaines de solutions solides primaires et un eutectique à 43% at. Bi cristallisant à 139°C. Le diagramme montre qu'il n'existe aucun composé intermédiaire entre le bismuth et l'étain



A 13°C, les auteurs observent un palier dans tout le domaine de composition allant de l'étain à 99% en atome de bismuth. Ce palier est interprété comme étant celui de la transition allotropique de la forme  $\alpha$  à la forme  $\beta$  de l'étain.

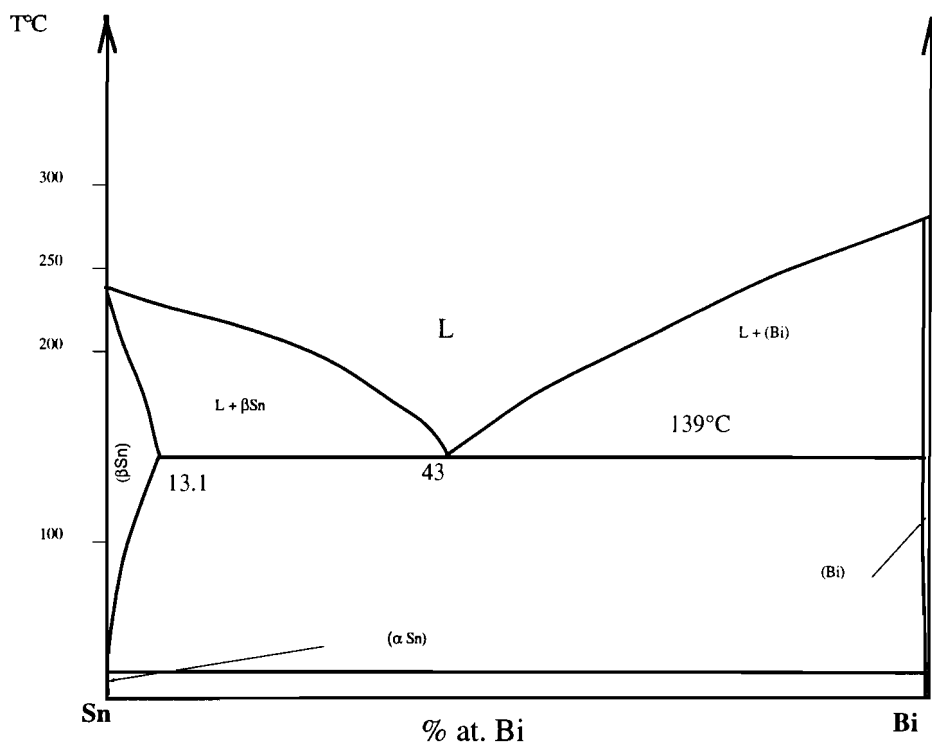


Figure I-8 : Diagramme d'équilibres entre phases du système Sn-Bi d'après Gladkhikh et al.[30].

#### I-1-4 : Etude de la section SnTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

Dans le système ternaire bismuth-étain-tellure, la section SnTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> a fait l'objet de plusieurs études que nous rappelons brièvement.

##### a) Etude de Hirai et al.

Hirai et al. [31] sont les premiers auteurs à avoir proposé un diagramme d'équilibres entre phases de la section SnTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> en 1967. A l'aide de l'analyse thermique différentielle et la diffraction des rayons X, ces auteurs ont établi le diagramme

d'équilibres entre phases représenté sur la figure I-9 qui montre la présence de deux paliers :

- le premier palier, à 595°C, correspond à la formation péritectique d'un composé intermédiaire dont la localisation n'a pas été déterminée avec certitude; elle serait voisine de 40% en mole de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, et aurait comme formule : Sn<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub>Te<sub>9</sub>.

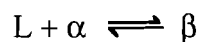
- le deuxième palier, à 570°C, est interprété comme étant celui d'un eutectique. Aucun domaine de solution solide n'a été observé.

### *b) Etude de Reynolds*

Le diagramme d'équilibres entre phases (fig. I-10) publié par Reynolds [32] en 1967, est le résultat d'une étude menée par analyse thermique différentielle (ATD), diffraction des rayons X, microscopie électronique et métallographie.

Reynolds ne mentionne l'existence d'aucun composé intermédiaire. Nous remarquons tout simplement la présence de deux domaines de solutions solides : l'un, basé sur SnTe se limitant à 14% en mole de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, et l'autre, très large basé sur Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, avec un minimum à 581°C pour une composition de 85% en mole de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Le palier à 601°C est interprété comme étant la formation péritectique de la solution solide basée sur Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> selon la réaction :



avec :  $\alpha$  = solution solide basée sur SnTe

$\beta$  = solution solide basée sur Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

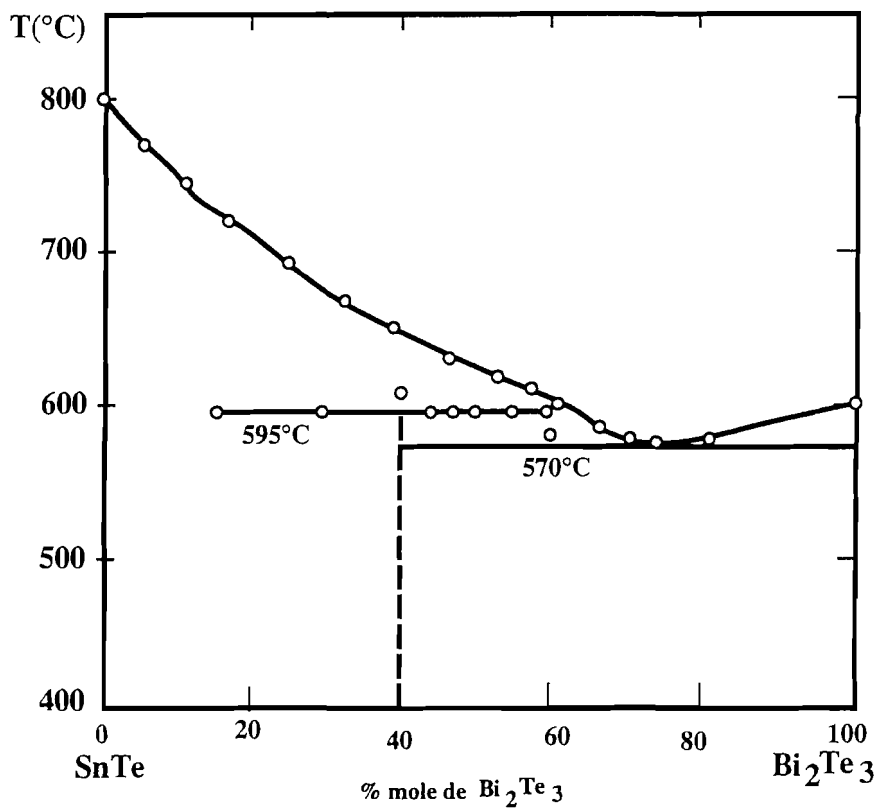


Figure I-9 : Diagramme d'équilibres entre phases de la section SnTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> d'après Hirai et al. [31].

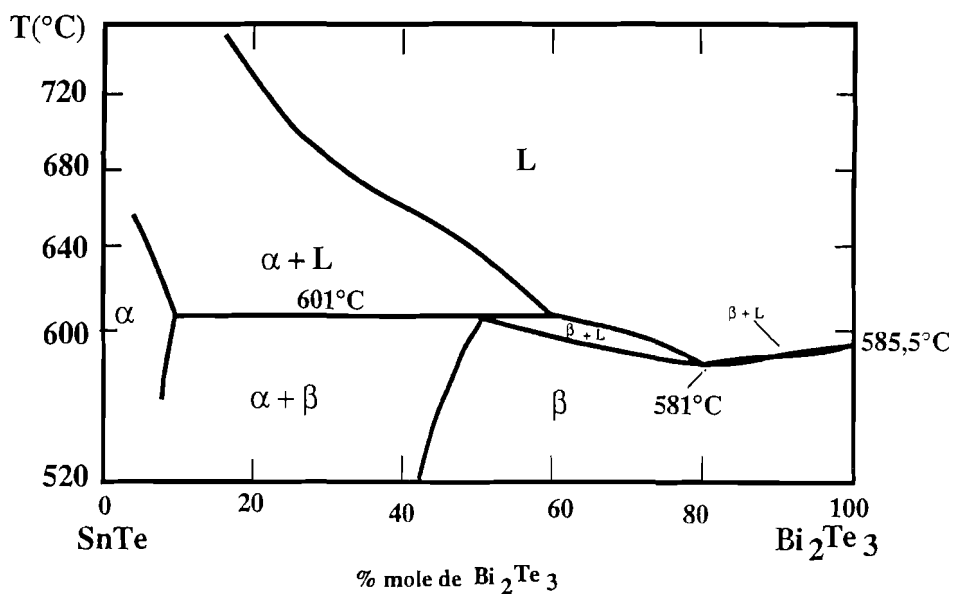
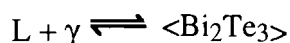


Figure I-10 : Diagramme d'équilibres entre phases de la section SnTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> d'après Reynolds [32].

*c) Etude de Odin et al.*

Le diagramme d'équilibres entre phases établi en 1974 par Odin et al. [33] est proposé à la figure I-11. Les domaines de solution solides primaires sont confirmés et les auteurs admettent l'existence d'un composé intermédiaire qui présente une formation péritectique à  $605 \pm 5^\circ\text{C}$  et un domaine de solution solide intermédiaire allant de 47% à 70% en mole de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (phase  $\gamma$ ).

La solution solide basée sur  $\text{SnTe}$  se limite à  $15 \pm 2 \%$  en mole de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  à  $605^\circ\text{C}$  et à  $12 \pm 2 \%$  en mole de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  à  $450^\circ\text{C}$ . Celle du côté de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  se limite à  $27 \pm 2 \%$  en mole de  $\text{SnTe}$  à  $590^\circ\text{C}$ , température à laquelle cette solution solide subit une décomposition péritectique selon la réaction de type :



En utilisant les méthodes de diffraction des rayons X et d'analyse métallographique, ces auteurs ont mis en évidence un étroit domaine de coexistence de la phase intermédiaire et de la solution solide basée sur  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

*d) Etude de Abrikosov et al.*

En 1975, Abrikosov et al. [34] ont repris l'étude de cette section. Dans le diagramme d'équilibres entre phases publié (fig. I-12), ces auteurs signalent la présence de deux composés définis :  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$  et  $\text{SnBi}_4\text{Te}_7$ . Le premier composé présente une formation péritectique à  $596^\circ\text{C}$ . Le composé  $\text{SnBi}_4\text{Te}_7$  se forme de façon congruente à  $615^\circ\text{C}$ . On note par ailleurs la présence d'un domaine de solution solide continue entre  $\text{SnBi}_4\text{Te}_7$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , ainsi que d'une solution solide basée sur  $\text{SnTe}$  dont la limite serait aux environs de 14% en mole de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Enfin, entre  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$  et  $\text{SnBi}_4\text{Te}_7$ , il existe un eutectique cristallisant à  $570^\circ\text{C}$  pour une composition de 57% en mole de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

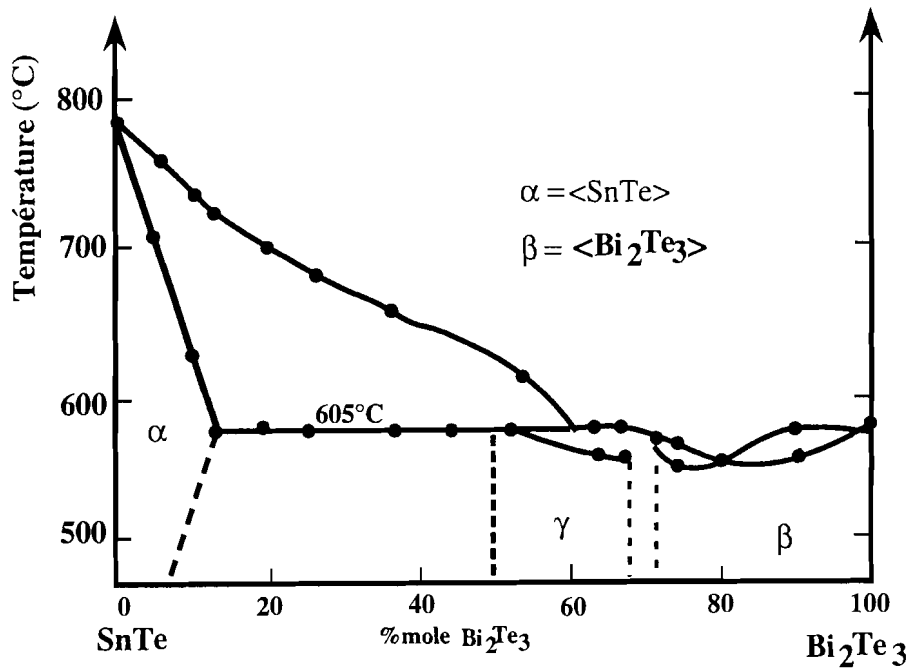


Figure I-11 : Diagramme d'équilibres entre phases de la section SnTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> d'après Odin et al. [33].

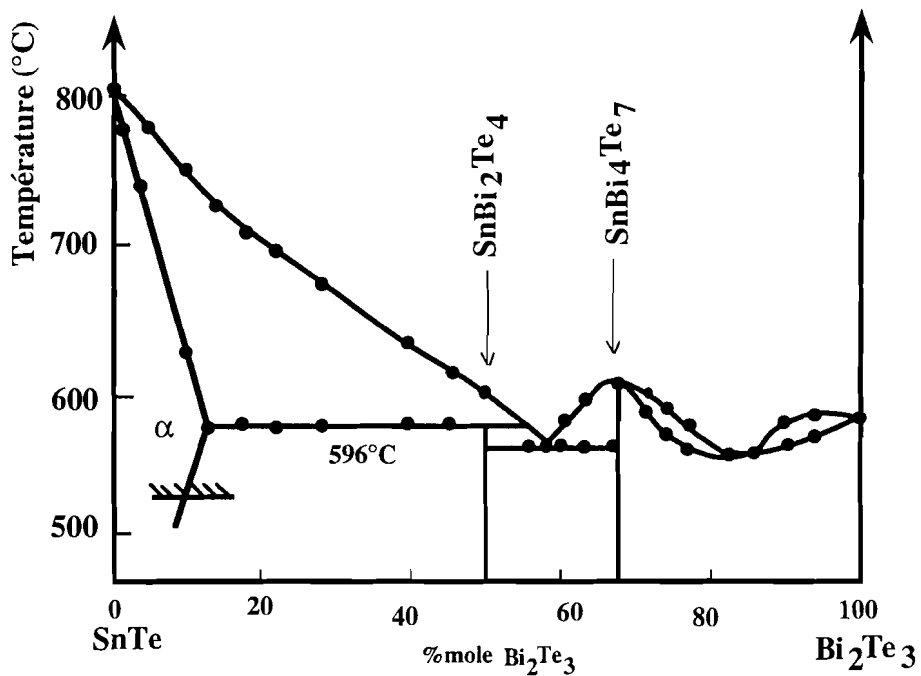


Figure I-12 : Diagramme d'équilibres entre phases de la section SnTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> d'après Abrikosov et al. [34].

Compte tenu de la diversité des résultats publiés et de l'intérêt que présentent ces matériaux dans le domaine de la thermoélectricité, nous avons repris l'étude de cette section. Les résultats de cette étude sont exposés en détail dans la deuxième partie de ce mémoire.

## **I-2 : ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE BISMUTH-ÉTAÏN-SELENIUM**

Dans le ternaire Bi-Sn-Se, les études portant sur les binaires Bi-Se et Sn-Se sont nombreuses et variées [35-41]. Celles-ci ont abouti souvent à des résultats contradictoires mais chacune d'elles a contribué fortement à la compréhension des différents équilibres qui s'y établissent. Plusieurs phases ont été isolées lors de ces études, parmi lesquelles, les séléniures d'étain (SnSe) et de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) ont été largement étudiés à cause de leurs propriétés semiconductrices.

### **I-2-1 Le système binaire Bi-Se**

De nombreux travaux consacrés à l'étude de ce système ont été résumés par Gardes et al. [41].

#### *a) Diagramme d'équilibres entre phases*

Le diagramme d'équilibres entre phases de la figure I-13, obtenu par Abrikosov et al. [35] en 1970, présente trois composés intermédiaires, deux eutectiques dont un est dégénéré sur le sommet du bismuth et un domaine de non miscibilité à l'état liquide entre 72,3% et 97,8% at. Bi. La réaction monotectique correspondante a lieu à 618°C.

Le composé  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  fond de façon congruente à 706°C. La phase BiSe présente un large domaine de solution solide et une formation péritectique à 607°C. Enfin, le composé  $\text{Bi}_2\text{Se}$  se forme par une réaction péritectique à 468°C.

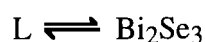
Selon Sher et al. [40], BiSe présente un domaine de solution solide entre 42,5% et 54,5% at. Se. Dans cet intervalle de composition plusieurs stoechiométries ont été identifiées et analysées, à savoir :  $\text{Bi}_6\text{Se}_7$ ,  $\text{Bi}_8\text{Se}_9$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_2$ ,  $\text{Bi}_6\text{Se}_5$  et  $\text{Bi}_4\text{Se}_3$ .

Le diagramme d'équilibres entre phases (fig. I-14) obtenu avec des échantillons recuits pendant trois mois à des températures allant de 200°C à 300°C suivant les

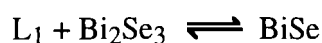
compositions, publié par Gardes et al. [41], ne mentionne pas ce domaine de solution solide intermédiaire.

Bien que les différents tracés [35, 40-41] présentent la même allure, l'interprétation proposée par Gardes et al. [41] diffère de celles déjà publiées. Ce diagramme présente trois phases définies à savoir : BiSe, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> et Bi<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>, et cinq paliers à 217°C, 270°C, 467°C, 610°C et 619°C.

Des trois phases définies, seule Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> cristallise de façon congruente à 706°C :



BiSe présente une formation péritectique à 610°C selon la réaction :



Finalement, la formation péritectique de Bi<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> se produit à 467°C selon la réaction :



Les invariants à 217°C et à 270°C sont ceux des eutectiques dégénérés sur les points de fusion du sélénium et du bismuth respectivement. Par ailleurs ces auteurs [41] signalent une démixtion à l'état liquide entre 70 % et 97,8% at. Se. La réaction monotectique correspondante se produit à 619°C selon :



Les travaux de Gardes et al. [27], ne confirment ni l'existence de la phase Bi<sub>2</sub>Se qui se formerait de façon péritectique à 468°C selon Abrikosov et al. [35], ni celles des phases Bi<sub>6</sub>Se<sub>7</sub>, Bi<sub>8</sub>Se<sub>9</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>9</sub>, Bi<sub>6</sub>Se<sub>5</sub> et Bi<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>.

Pour la suite de ce travail le diagramme d'équilibres entre phases représenté sur la figure I-14 sera pris comme référence.

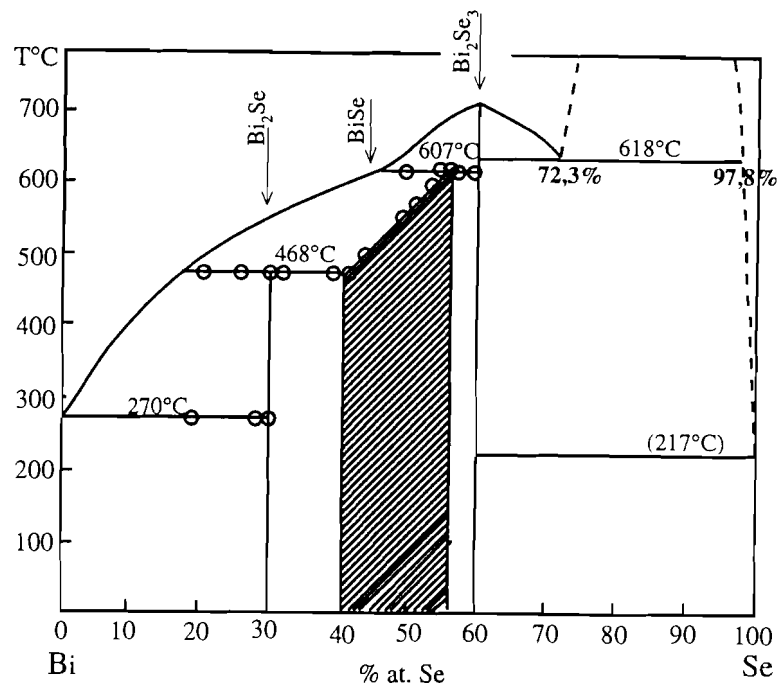


Figure I-13 : Diagramme d'équilibres entre phases du système Bi-Se d'après Abrikosov et al. [35].

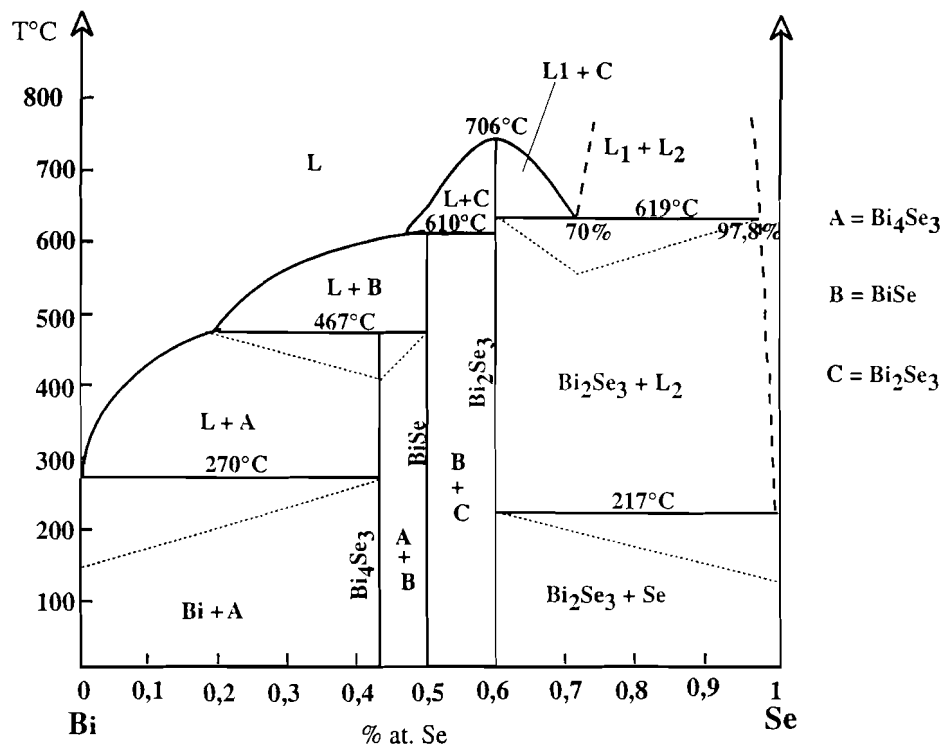
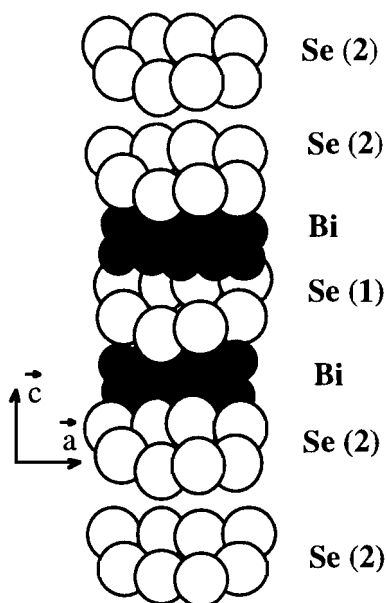


Figure I-14 : Diagramme d'équilibres entre phases du système Bi-Se d'après Gardes et al. [41].



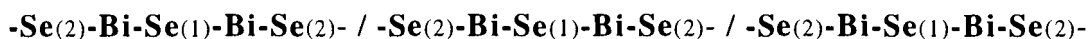
*b) Etude cristallographique de la phase  $Bi_2Se_3$*

$Bi_2Se_3$  cristallise dans le réseau rhomboédrique (groupe d'espace  $R\bar{3}m$ ). Les paramètres de la maille hexagonale correspondante et les différentes longueurs de liaisons dans  $Bi_2Se_3$  sont résumés dans le tableau I-1. La structure lamellaire (fig.I-15) est constituée d'un empilement compact de couches homoatomiques de bismuth et de sélénium. Dans cette structure, la maille élémentaire est formée de 9 couches de sélénium et de 6 couches de bismuth.



**Figure I-15** : *Projection de la structure de  $Bi_2Se_3$  montrant les empilements de plans atomiques de bismuth et de sélénium [42].*

L'empilement des atomes de sélénium fait apparaître des sites octaédriques dont les 2/3 sont occupés par les atomes de bismuth. La structure peut être décrite par la succession des séquences suivantes :



Les deux atomes de bismuth sont cristallographiquement identiques et occupent des sites octaédriques légèrement distordus. Les atomes Se(2) et Se(1) sont liés aux atomes

Bi par deux types de liaisons. D'une couche à la couche adjacente les interactions Se(2)...Se(2) sont de type Van Der Waals.

**Tableau I-1** : *Données cristallographiques relatives au composé Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>* :

Paramètres de maille		Distances interatomiques (Å)			
a (Å)	c (Å)	Bi-Se(2)	Bi-Se(1)	Se(2)...Se(2)	Réf.
		2,99	3,07	3,30	[21]
		2,99	3,05	3,31	[42]
4,15	28,90	3,00	3,08	3,31	[23]
4,13	28,7				[43]

### **I-2-2 Le système binaire Sn-Se**

Les premiers travaux consacrés à l'étude du diagramme d'équilibres entre phases du système Sn-Se datent de 1958 [16]. Ils indiquent la présence de deux composés intermédiaires : SnSe et SnSe<sub>2</sub>. Bien avant ces travaux, Biltz et Macklenburg [44] ont obtenu par analyse thermique le composé Sn<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, qui présenterait une formation péritectique à 650°C. Ces résultats ont été confirmés par les travaux de Palatnik et Levitin [45].

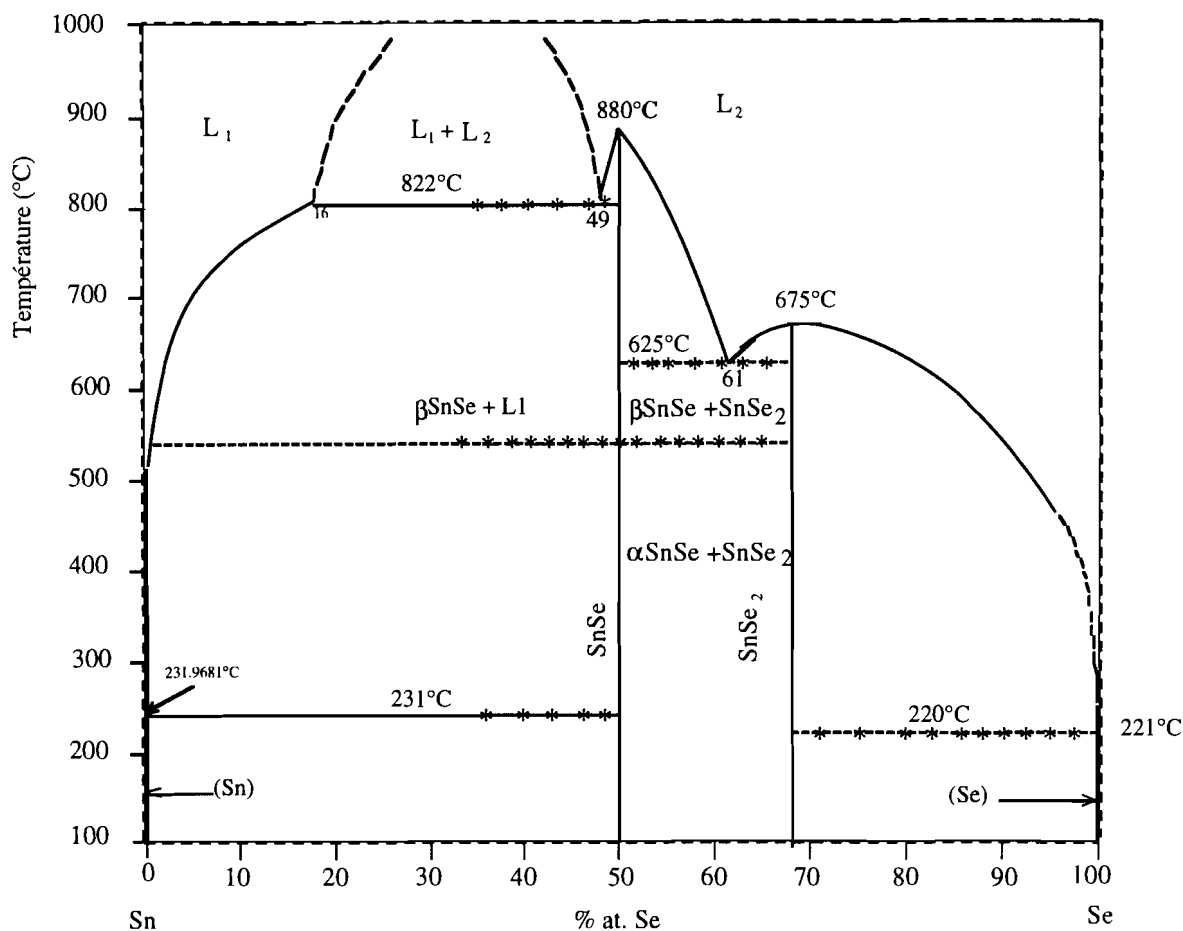
#### **a) Diagramme d'équilibres entre phases**

Le diagramme d'équilibres entre phases de la figure I-16, publié par Abrikosov al.[1] est le résumé de l'ensemble des investigations portées sur le binaire Sn-Se [44-46].

Il présente :

- deux composé définis : SnSe et SnSe<sub>2</sub> ;
- un eutectique cristallisant à 625°C qui se situe à 61% at. Se ;
- un domaine de non miscibilité à l'état liquide entre 16% et 49% at. Se ;
- deux eutectiques dégénérés sur les sommets de l'étain et du bismuth.

Les composés définis SnSe et SnSe<sub>2</sub> se forment de façon congruente à 880°C et 675°C respectivement.



**Figure I-16 :** Diagramme d'équilibres entre phases du système Sn-Se d'après Abrikosov et al.[1].

Le composé SnSe présente une transition de phase [47-50] dont la température se situe autour de 530°C. Dal Corso [51] a rassemblé un certain nombre de données de la littérature se rapportant sur la divergence relative au point de fusion de SnSe et de SnSe<sub>2</sub> et aux températures des réactions eutectique et monotectique.

*b) Etude cristallographique de la phase SnSe*

Le séléniure d'étain SnSe présente deux variétés polymorphiques, cristallisant toutes deux dans le système orthorhombique. La structure de la forme basse température ( $\alpha$ -SnSe) a été déterminée par Avilov et al. [52] dans le groupe d'espace Pnma. La variation des paramètres de maille en fonction de la température a été étudiée par Von Schnering et Wiedemeier [48]. Dans cette structure, tous les atomes occupent des sites 4c (x, 1/4, z), avec x = 0,119 pour l'étain et 0,855 pour Se et z = 0,896 pour Sn et 0,518 pour Se. Les données cristallographiques sont résumées dans le tableau I-2 :

**Tableau I-2 : Données cristallographiques relatives à SnSe**

Paramètres de maille	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Ref.
Forme basse température	11,42	4,19	4,46	[52]
	4,44	11,50	4,15	[48-49]
Forme haute température	4,31	11,71	4,32	[48]

Dans la structure de la forme basse température de SnSe, les atomes d'étain et de sélénium forment des couches perpendiculaires à l'axe [001]. Cette structure peut-être décrite comme étant de type NaCl fortement déformé dans lequel chaque atome a un environnement octaédrique très distordu.

La distorsion du site octaédrique de l'atome d'étain entraîne un déplacement de ce dernier vers l'une des faces de l'octaèdre. Chaque atome d'étain possède trois proches voisins appartenant à la même couche et trois autres voisins dont deux appartiennent à la même couche et le dernier à la couche adjacente. Ainsi l'atome d'étain forme avec ses six premiers voisins sélénium ( $d_{Sn-Se} < 3,50 \text{ \AA}$ ) deux types de liaisons, trois liaisons courtes et trois autres relativement longues. Un septième voisin est présent avec une distance plus longue de 4,147 Å. La figure I-17 représente la structure  $\alpha$ -SnSe (a) montrant les couches et (b) un polyèdre de coordination indiquant les différentes longueurs de liaisons Sn-Se.

L'étude structurale de la forme haute température ( $\beta$ -SnSe) a été reprise au cours de ce travail.

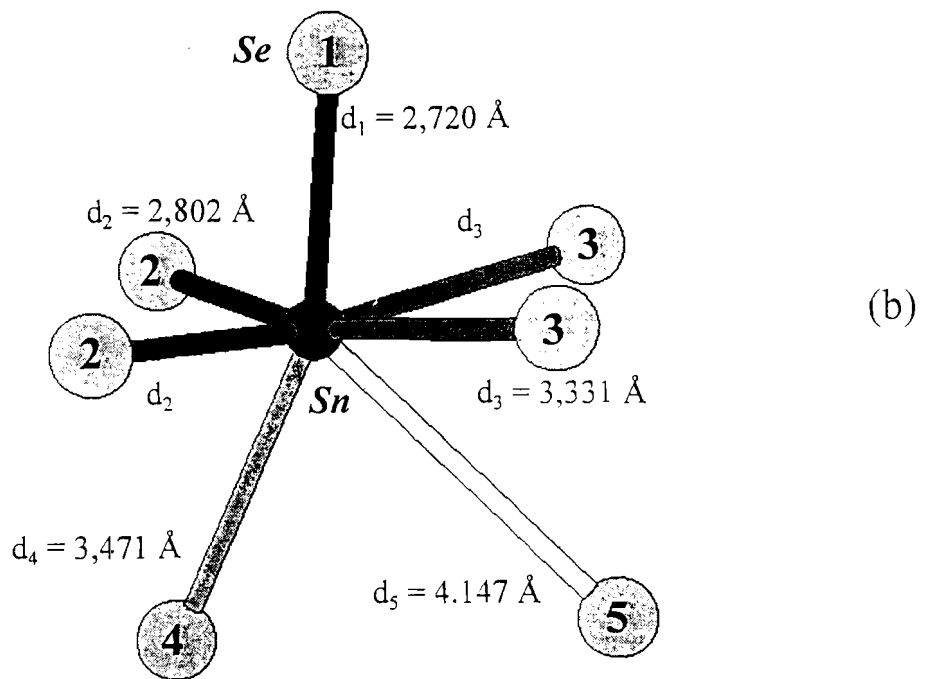
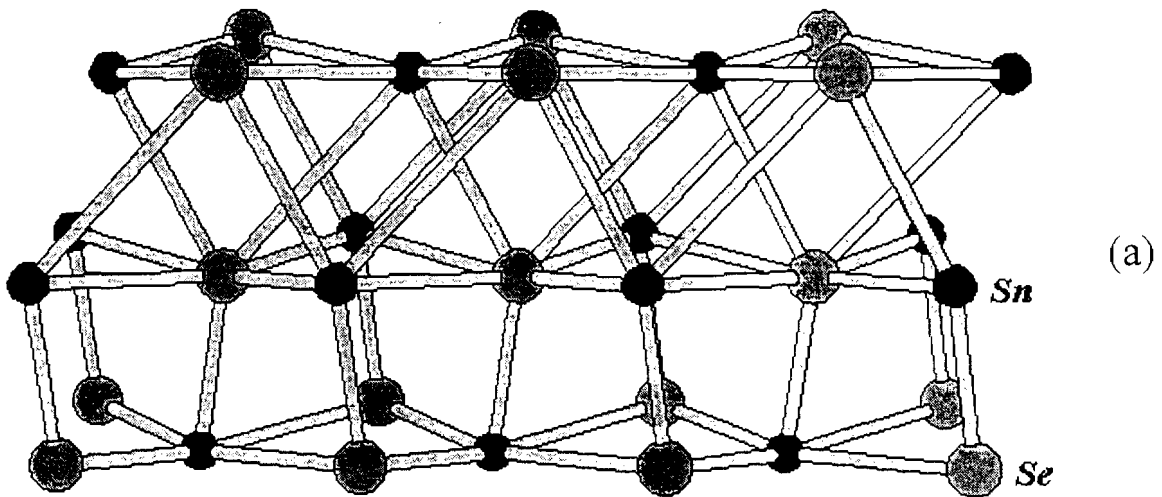


Figure I-17 : Structure de  $\alpha$ -SnSe : (a) projection des couches dans la direction  $[010]$  et (b) un polyèdre de coordination indiquant les différentes longueurs de liaisons Sn-Se.

### **I-2-3 : Etude de la section SnSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>**

L'étude de cette section a fait l'objet de plusieurs travaux [31, 33] dont nous allons résumer.

#### ***a) Etude de Hirai et al.***

La première description de la section a été faite en 1967 par Hirai et al. [31]. Le diagramme d'équilibres entre phases proposé (fig. I-18) montre que les deux composés sont miscibles à l'état solide en toutes proportions. Par contre ce travail ne mentionne pas la transition de phase de SnSe.

#### ***b) Etude de Odin et al***

Le diagramme d'équilibres entre phases (fig.I-19), établi en 1974 par Odin et al.[33], présente deux solutions solides primaires et une phase intermédiaire ( $\gamma$ ) possédant un large domaine de solution solide allant de 45 à 70% en mole de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. La formation de la phase  $\gamma$  se fait de façon péritectique à différentes températures selon la composition : à  $660 \pm 5^\circ\text{C}$  pour le côté riche en Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> et à  $670 \pm 5^\circ\text{C}$  du côté de SnSe. La limite de la solution solide basée sur Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> est à  $18 \pm 3\%$  en mole SnSe à  $600^\circ\text{C}$  et décroît jusqu'à  $7 \pm 2\%$  mole SnSe à  $450^\circ\text{C}$ .

La solubilité de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> dans la forme haute température ( $\beta$ -SnSe) est de  $35 \pm 3\%$  mole Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> à  $670^\circ\text{C}$  et celle dans la forme basse température ( $\alpha$ -SnSe) est de  $12 \pm 2\%$  mole Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> à  $450^\circ\text{C}$ .

La température de la transition de phase de SnSe se situe à  $535 \pm 5^\circ\text{C}$ . Dans la solution solide <SnSe>, cette température diminue lorsque la proportion en mole de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> augmente.

A cause de la controverse des deux travaux publiés sur la section SnSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> et surtout du fait des propriétés semiconductrices des deux binaires de base, nous avons

repris l'étude de cette section en vue de mettre en évidence de nouvelles phases ternaires et d'étudier leur structure et leurs propriétés physiques.

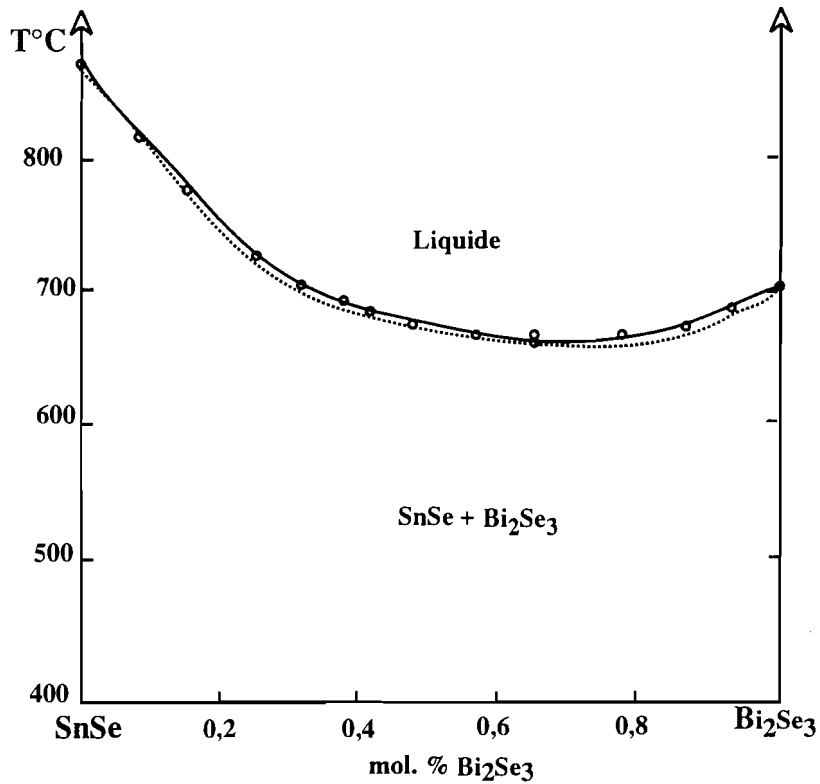


Figure I-18 : Diagramme d'équilibres entre phases de la section SnSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> d'après Hirai et al. [31].

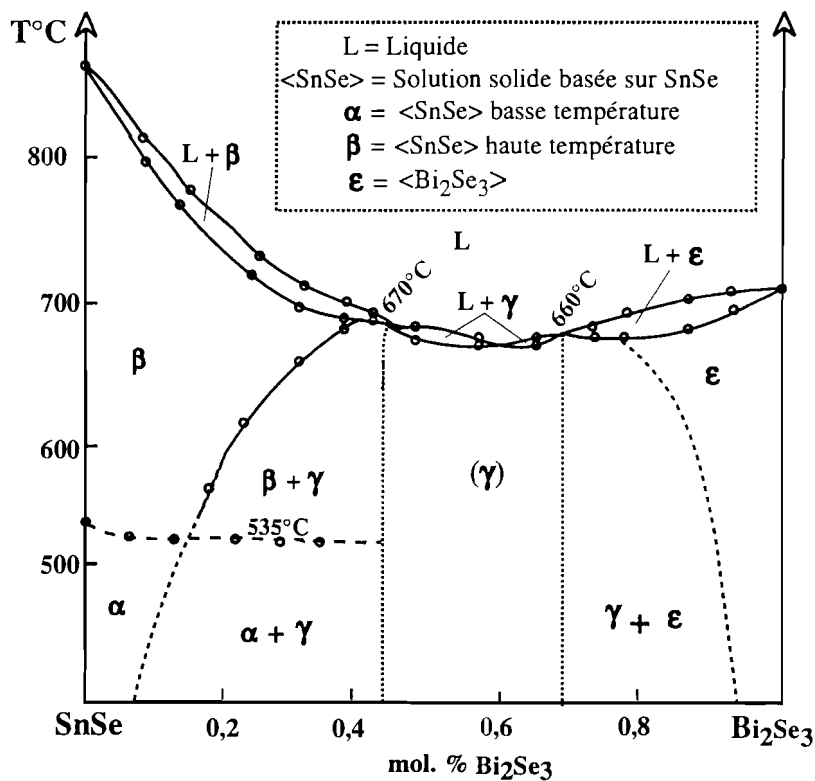


Figure I-19 : Diagramme d'équilibres entre phases de la section SnSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> d'après Odin et al. [33].

I-3 : ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE BISMUTH ETAIN-SOUFRE

Des nombreuses investigations ont porté sur les binaires Sn-S et Bi-S, mais le système Bi-Sn-S et la section SnS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ont fait l'objet de très peu d'études [53-55].

I-3-1 : Le système binaire Bi-S

a) Diagramme d'équilibres entre phases

L'étude du système binaire Bi-S (fig. I-20) [26] a permis de mettre en évidence un seul composé défini Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, à fusion congruente à 775°C, deux eutectiques dégénérés sur les sommets Bi et S et un domaine de démixtion à l'état liquide. Aucune solution solide n'a été observée.

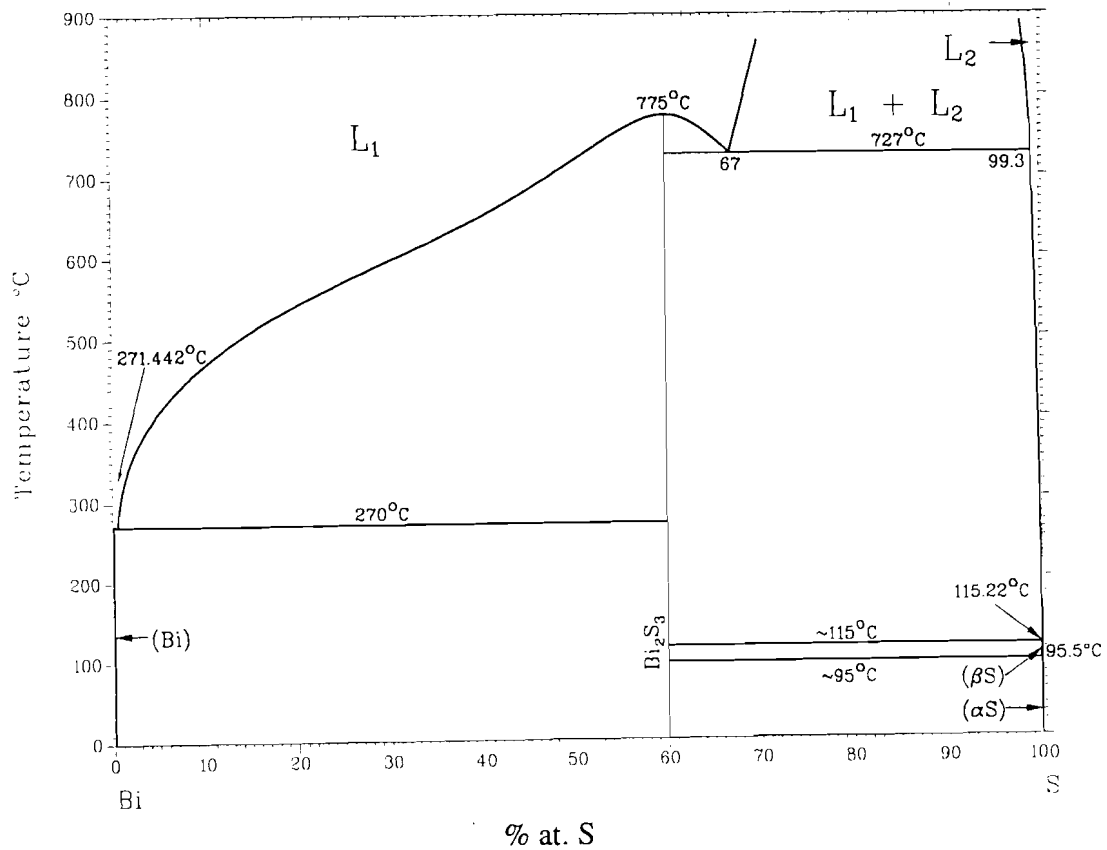


Figure I-20 : Diagramme d'équilibres entre phases du système Bi-S d'après Sharma et Chang [26].





L'environnement de l'atome Bi(1) est pyramidal à base trigonale tandis que celui de l'atome Bi(2) est pyramidal à base carrée. Les différentes longueurs de liaisons sont résumées dans le tableau I-3 :

**Tableau I-3 : Données relatives aux longueurs de liaisons de  $Bi_2S_3$  [58]**

2 sites distincts pour les atomes Bi :

Bi(1)	2S(2)	2,670 Å	Bi(2)	S(1)	2,560 Å
	S(3)	2,697 Å		2S(3)	2,740 Å
	S(2)	3,022 Å		2S(1)	2,961 Å
	2S(1)	3,046 Å		2S(2)	3,293 Å
	S(3)	3,368 Å			

3 sites distincts pour les atomes S :

S(1)	Bi(2)	2,560 Å	S(2)	2Bi(1)	2,670 Å	S(3)	Bi(1)	2,697 Å
	2Bi(2)	2,961 Å		Bi(1)	3,022 Å		2Bi(2)	2,740 Å
	2Bi(1)	3,046 Å		2Bi(2)	3,293 Å		Bi(1)	3,368 Å

Les liaisons les plus longues entre bandes  $(Bi_4S_6)_n$  contribuent aux forces de cohésion du cristal.

### I-3-2 : Le système binaire Sn-S

#### a) Diagramme d'équilibres entre phases

La description du système Sn-S date de 1909 [60-61]. Par la suite, plusieurs autres études ont été effectuées sur ce système. Le diagramme d'équilibres entre phases de la figure I-22 proposé par Abrikosov et al. [1] est le résumé de plusieurs travaux précédents [62-66]. On y observe quatre composés définis à savoir : SnS,  $Sn_3S_4$ ,  $Sn_2S_3$  et  $SnS_2$  et huit paliers invariants. Les composés  $SnS_2$  et SnS se forment par fusion congruente à  $870 \pm 2^\circ C$  et  $881 \pm 2^\circ C$  respectivement. Les deux autres composés

présentent chacun une formation péritectique à  $710 \pm 2^\circ\text{C}$  pour  $\text{Sn}_3\text{S}_4$  et à  $745 \pm 2^\circ\text{C}$  dans le cas de  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ .

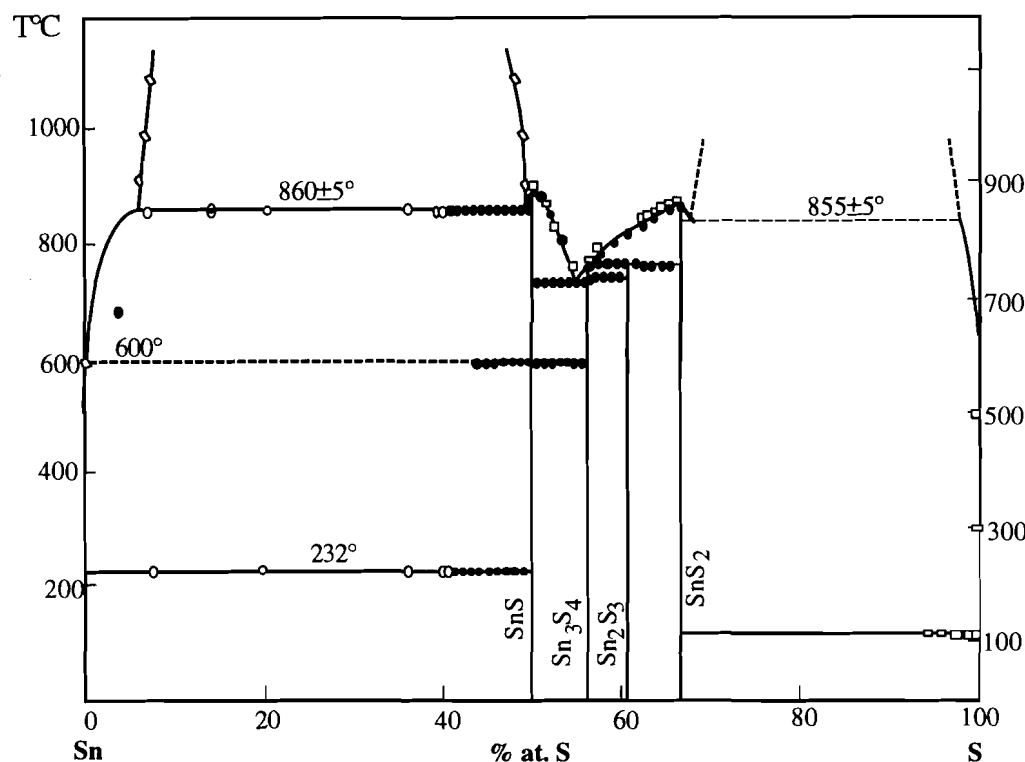
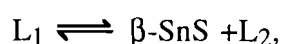


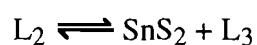
Figure I-22 : Diagramme d'équilibres entre phases du système Sn-S d'après Abrikosov et al. [1].

Le diagramme d'équilibres entre phases présente également trois eutectiques et deux domaines de non miscibilité à l'état liquide. L'eutectique situé à 55 % at. S cristallise à  $740 \pm 2,5^\circ\text{C}$  et les deux autres sont dégénérés sur les sommets de l'étain et du soufre.

Entre 10% et 48% at. S s'étale une lacune de miscibilité en phase liquide dont la température de réaction monotectique se situe à  $860 \pm 5^\circ\text{C}$  :



et entre 68 et 95% at. S une autre lacune dont la température monotectique est à  $855 \pm 5^\circ\text{C}$  :



Le monosulfure d'étain présente une transition de phase à  $600^\circ\text{C}$ .

Selon Abrikosov et al. [1], seules les phases SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et SnS<sub>2</sub> sont susceptibles de se former et Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub> serait un mélange de SnS et Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Le diagramme d'équilibres entre phases de la figure I-23 publié par Sharma et Chang [53] confirme l'existence des trois composés, chacun présentant une transition de phase. Les deux domaines de démixtion en phase liquide sont confirmés.

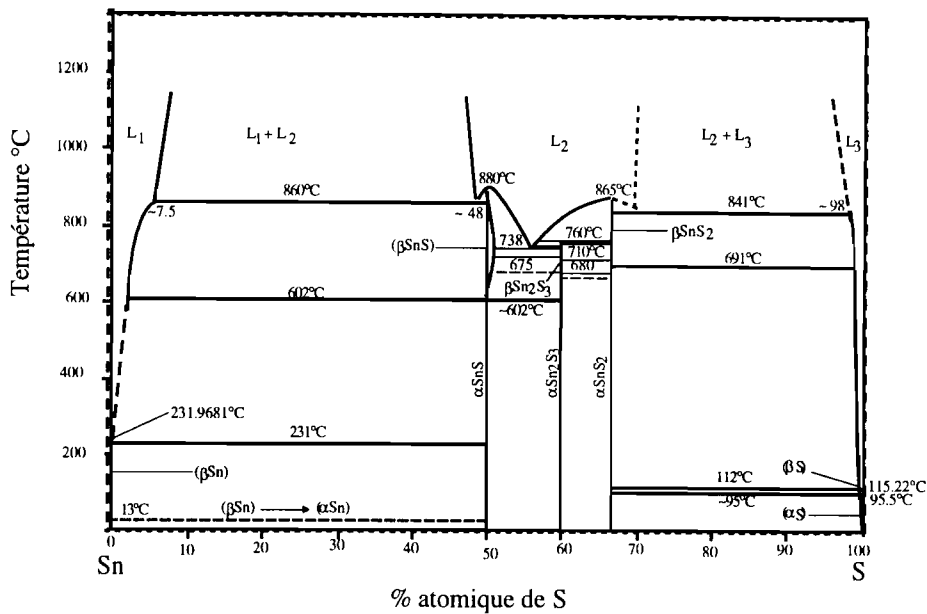


Figure I-23 : Diagramme d'équilibres entre phases du système Sn-S d'après Sharma et Chang [26].

La portion SnS-SnS<sub>2</sub> du système binaire Sn-S a été précisée par Ajavon [67]. Le diagramme d'équilibres entre phases (fig. I-24) établi par cet auteur met en évidence la présence de la phase Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Il indique une transition de phase de Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> à 711°C. Cette température est interprétée dans les travaux de Karakhanova et al.[45], comme celle de la formation péritectique du composé Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub>. La transition de phase du composé SnS est observée à 580 ± 5°C.

Les travaux de Ajavon [67] ne signalent pas l'existence de la phase Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub> [67]. Ils confirment les travaux de Sharma et Chang [26], à savoir l'absence de la phase Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub> dans le système Sn-S.

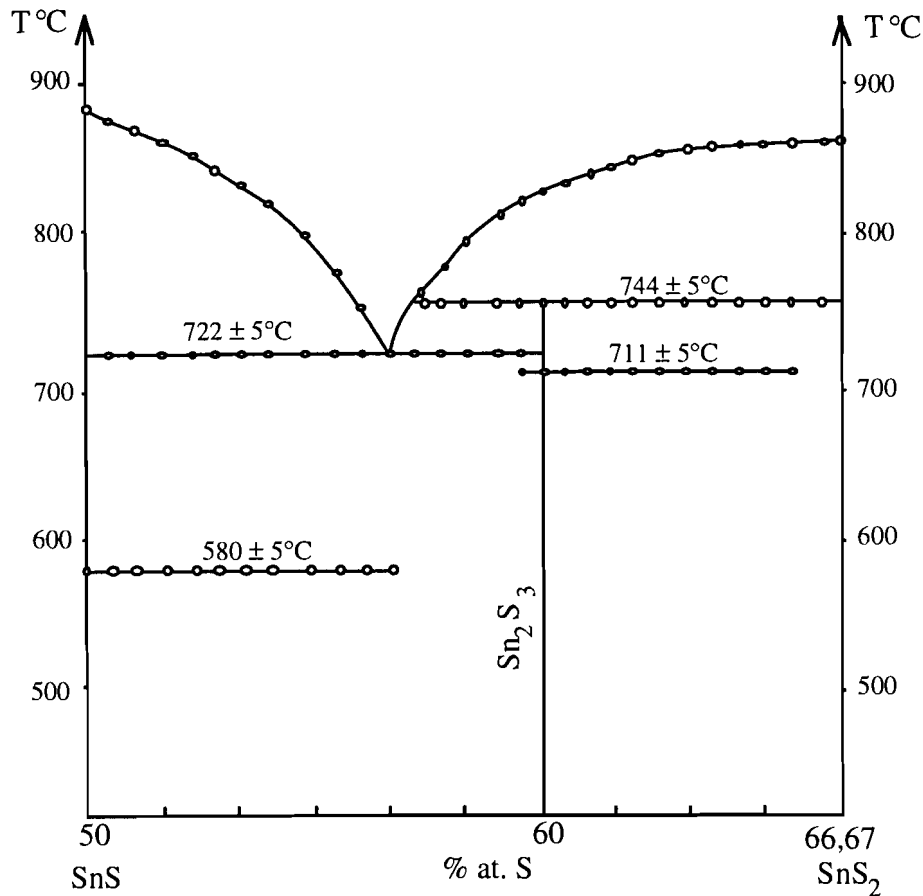


Figure I-24 : Diagramme d'équilibres entre phases de la région SnS-SnS<sub>2</sub> du système Sn-S d'après Ajavon [67].

a) Etude cristallographique de la phase SnS

Le monosulfure d'étain SnS présente un polymorphisme. La forme basse température possède une structure en feuillet ou couches (fig. I-25) isotype de celle de la forme basse température du monoséléniure d'étain SnSe (orthorhombique, Pnma) [50]. Dans une couche, chaque atome d'étain a un environnement octaédrique fortement distordu. Chaque atome occupe un site de type 4c ( $x, y, 1/4$ ) avec  $x = 0,1198$  pour l'étain et  $0,4793$  pour le soufre,  $y = 0,1194$  pour Sn et  $0,8508$  pour S. L'atome d'étain forme avec ses six premiers voisins soufre deux types de liaisons, trois liaisons courtes et trois liaisons relativement longues [58]. Cette différence des liaisons crée une distorsion du site de chaque atome. Dans cette structure l'activité stéréochimique des deux électrons 5s ou

paire non liée de l'étain [69-70] est très marquée. La structure du composé SnS met ainsi en évidence des liaisons Sn-S à caractère covalent marqué dans le cas des trois liaisons courtes et une activité stéréochimique importante de la paire électronique non liée de l'étain.

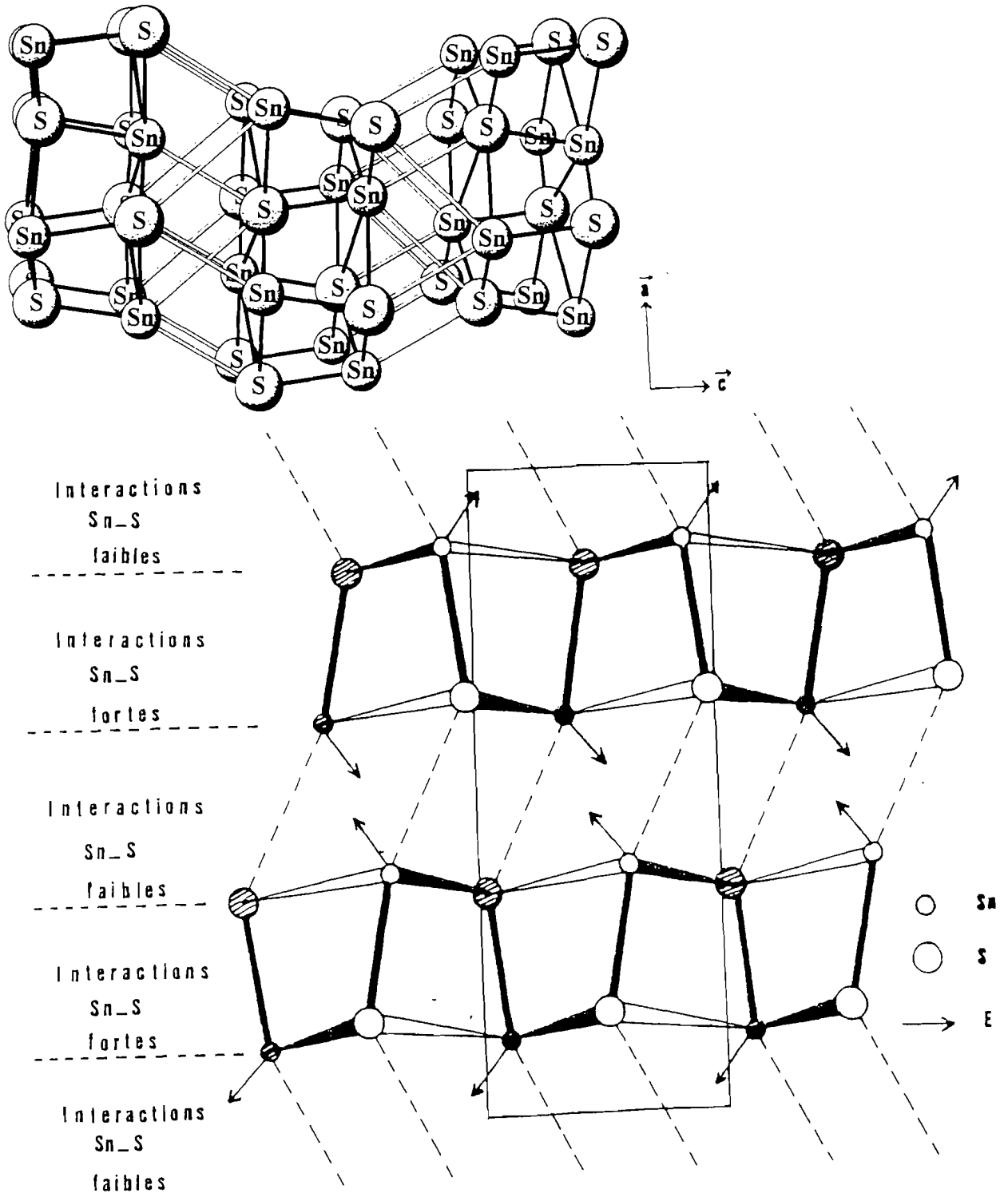


Figure I-25 : Projection de la structure de SnS sur le plan (010) [68].

### I-3-3 : Etude de la section SnS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Très peu de travaux ont été consacrés à l'étude de la section SnS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. A notre connaissance, la seule étude de la section SnS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> date de 1971 et a été réalisée par Gospodinov et al.[53].

Le diagramme d'équilibres entre phases de la figure I-26 que ces auteurs ont obtenu présente deux solutions solides primaires et deux invariants thermiques.

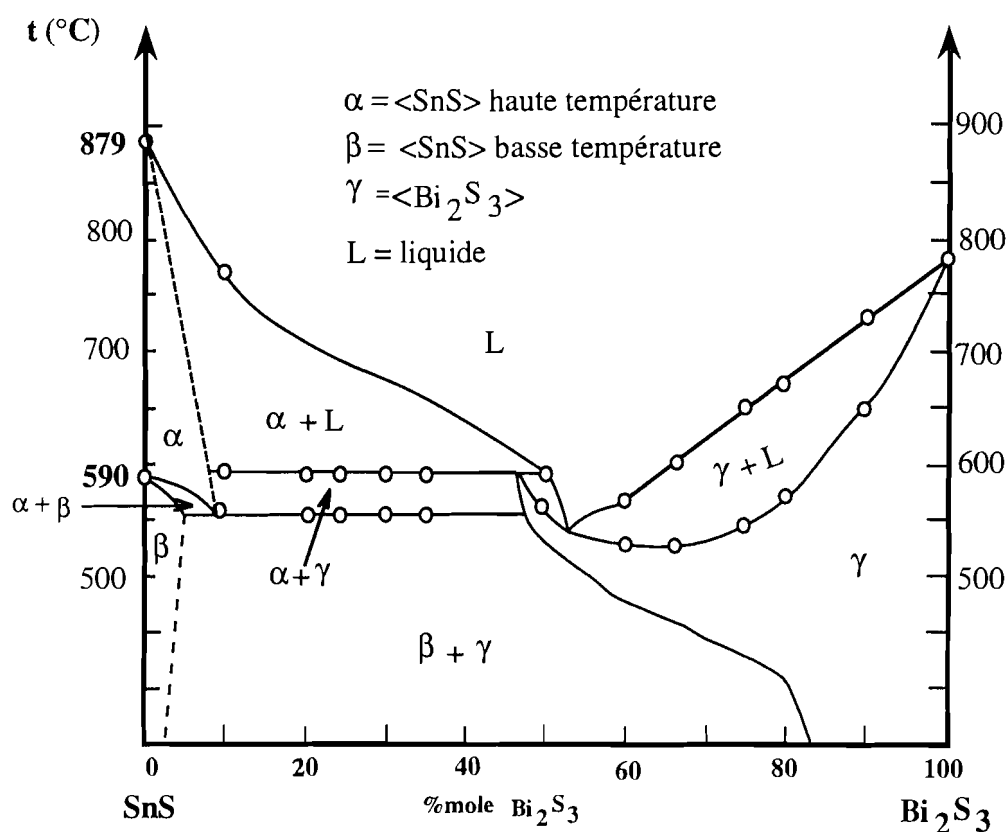


Figure I-26 : Diagramme d'équilibres entre phases de la section SnS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> d'après Gospodinov et al. [53].

Les solutions solides basées sur les deux formes polymorphiques de SnS contiennent moins de 10% en mole de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Les analyses microstructurale et de diffraction des rayons X ont montré que la limite de cette solution solide est de 5 % en

mole  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  à  $400^\circ\text{C}$ . La température de la transition  $\alpha \rightarrow \beta$  de SnS décroît de  $590 \pm 5^\circ\text{C}$  pour le composé pur jusqu'à  $560 \pm 5^\circ\text{C}$  pour la limite de la solution solide.

Du côté de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , la solution solide contient jusqu'à 53 % en mole de SnS. Son étendue décroît avec la température, jusqu'à 20% en mole de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  à  $400^\circ\text{C}$ .

L'étude de la section SnS- $\text{Bi}_2\text{S}_3$  n'a révélé l'existence d'aucun composé intermédiaire. Seules deux solutions solides primaires sont signalées. Nous avons repris l'étude de cette section afin d'apporter des informations qui compléteront les résultats de Gospodinov et al. d'une part, et d'autre part nous permettra de faire une comparaison entre les trois sections  $\text{SnX-Bi}_2\text{X}_3$  ( $\text{X} = \text{Te}, \text{Se}, \text{S}$ ).



#### I-4. : QUELQUES NOTIONS DE THERMOELECTRICITE

Avant d'aborder l'étude des propriétés thermoélectriques des phases obtenues et des alliages à base des six binaires qui nous intéressent dans ce travail, nous présentons quelques généralités sur la thermoélectricité. L'étude de la thermoélectricité, c'est-à-dire la conversion de l'énergie thermique en énergie électrique et réciproquement a connu un développement spectaculaire depuis la découverte par le physicien Seebeck en 1822 de l'effet qui porte son nom [71].

##### I-4.1 : Effets thermoélectriques

Les phénomènes observés en thermoélectricité sont essentiellement régis par deux effets : l'effet Seebeck et l'effet Peltier.

###### a) Effet Seebeck

Seebeck réalise l'expérience suivante : deux fils conducteurs homogènes A et B, métalliques ou non, mais de natures différentes, sont soudés à leurs extrémités  $S_1$  et  $S_2$ . Les soudures  $S_1$  et  $S_2$  sont soumises aux températures  $T_1$  et  $T_2$  respectivement. La figure I-27 montre le schéma du montage expérimental.

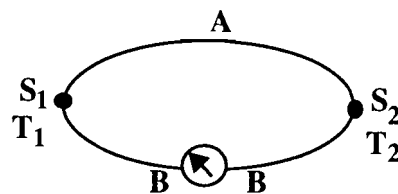


Figure I-27 : Expérience de l'effet Seebeck.

Il observe alors les phénomènes suivants :

- lorsque les températures  $T_1$  et  $T_2$  sont égales, aucun courant électrique n'est détecté ;

## Chapitre I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

- lorsque  $T_1$  est différente de  $T_2$ , il apparaît un courant électrique dans le circuit ;
- l'inversion des températures entraîne le changement du sens du courant.

Le circuit ainsi constitué est donc le siège d'une force électromotrice (f.e.m.).

### b) Effet Peltier

Douze ans après les travaux de Seebeck, Peltier a découvert un autre effet qui porte son nom . Le dispositif expérimental est schématisée sur la figure I-28 :

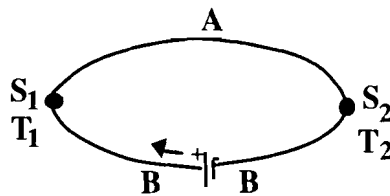


Figure I-28 : *Expérience de l'effet Peltier.*

Comme dans le cas de l'expérience de Seebeck, Peltier prend deux fils conducteurs A et B soudés à leurs extrémités  $S_1$  et  $S_2$ . En faisant passer un courant électrique il observe :

- une absorption de chaleur à la soudure  $S_1$
- un dégagement de chaleur à la soudure  $S_2$
- le changement du sens du courant entraîne l'inversion de l'effet calorifique.

### c) Pouvoir thermoélectrique

Les deux expériences précédentes montrent que lorsque les soudures  $S_1$  et  $S_2$  sont à des températures différentes  $T_1$  et  $T_2$  , il apparaît dans le circuit un courant électrique c'est-à-dire une f.e.m. qui est fonction des températures  $T_1$  et  $T_2$  , notée  $V_{AB}(T_1-T_2)$  . On définit le pouvoir thermoélectrique ou coefficient Seebeck  $S_{AB}$  par :

$$S_{AB} = \frac{dV_{AB}(T_1-T_2)}{dT}$$

## Chapitre I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

$S_{AB}$  est le coefficient de Seebeck ; il est défini pour les deux conducteurs A et B. On peut définir un coefficient relatif à chaque conducteur :  $S_A$  le pouvoir thermoélectrique absolu du conducteur A, et  $S_B$  le pouvoir thermoélectrique absolu du conducteur B.

De la même façon que l'on a défini le coefficient de Seebeck, on définit un coefficient de Peltier en considérant le flux d'électricité ( $\vec{J}$ ) qui traverse la soudure  $S_2$  (figure I-28) et le flux d'énergie ( $\vec{J}_Q$ ) dégagée à cette même soudure par :

$$\vec{J}_Q = \Pi_{AB} \vec{J}$$

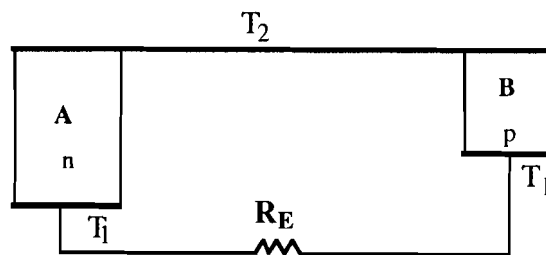
$\Pi_{AB}$  est appelé coefficient de Peltier pour le couple de conducteurs A et B,  $\Pi_A$  est le coefficient de Peltier relatif au conducteur A et  $\Pi_B$  est celui du conducteur B.

Par application des lois de la thermodynamique statistique, la relation de Kelvin permet de relier les coefficients de Seebeck et de Peltier par :

$$\Pi_{AB} = S_{AB} \cdot T, \quad T \text{ (K)}$$

### *d) Fonctionnement d'un générateur thermoélectrique*

Considérons le générateur représenté sur la figure I-29. Le principe de fonctionnement d'un tel générateur est basé sur l'effet Seebeck.



**Figure I-29 :** Schéma d'un dispositif thermoélectrique.

Les matériaux A et B sont des semiconducteurs de types n et p respectivement. Ils sont caractérisés par leur coefficient de Seebeck ( $S_n$  et  $S_p$ ), leur résistivité ( $\rho_n$  et  $\rho_p$ ), leur conductivité thermique ( $K_e$  et  $K_f$ ), leur longueur ( $l_n$  et  $l_p$ ) et leur section ( $s_n$  et  $s_p$ ). Ils sont

## Chapitre I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

reliés par l'intermédiaire d'une jonction en plaque de cuivre. Les deux autres extrémités sont reliées par une résistance externe  $R_E$ . La jonction est à la température  $T_2$  et les deux extrémités sont soumises à une température  $T_1$ , telle que  $T_1 < T_2$ .

D'après l'expérience de Seebeck, un courant électrique  $I$  circule dans le matériau de type p, de la zone chaude vers la zone froide. Si la différence  $\Delta T = T_2 - T_1$  n'est pas assez élevée, la f.e.m. de Seebeck est donnée par :

$$V = (S_p - S_n)\Delta T = S_{pn}\Delta T$$

Puisque le circuit est le siège d'une f.e.m., le courant électrique qui le traverse est donné par la loi d'Ohm :

$$I = \frac{V}{R_E + R} = \frac{S_{pn}\Delta T}{R_E + R}$$

$R$  est la résistance interne du générateur qui est donnée par :  $R = \rho_n \frac{l_n}{s_n} + \rho_p \frac{l_p}{s_p}$

A l'effet Seebeck s'ajoute l'effet Peltier puisqu'un courant traverse le circuit. A ces deux effets se superposent aussi l'effet Joule et la conduction thermique. Ainsi le bilan calorifique du générateur est le suivant :

$$Q = \Pi_{pn}I - \frac{1}{2}RI^2 + K.\Delta T$$

$Q$  = quantité de chaleur absorbée à la jonction froide

$\Pi_{pn}I$  = la quantité de chaleur absorbée à la jonction froide par effet Peltier

$\frac{1}{2}RI^2$  = quantité de chaleur perdue par effet Joule

$K.\Delta T$  = est la quantité de chaleur évacuée de la jonction chaude vers la jonction froide.

### I-4-2 : Applications des effets thermoélectriques

A l'origine, les travaux de Seebeck et Peltier ont surtout servi à la réalisation de thermocouples pour les mesures de température. Mais, depuis la découverte des matériaux semiconducteurs, la thermoélectricité connaît un intérêt croissant du fait de

## Chapitre I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

l'application de ces matériaux dans la conversion de l'énergie électrique en énergie thermique et vis versa.

Actuellement, les applications pratiques des effets thermoélectriques concernent principalement la génération d'un courant électrique à partir d'une source chaude, qui utilise l'effet Seebeck, et la réfrigération, qui est basée sur l'effet Peltier [72].

Le critère qui permet de juger les qualités thermoélectriques d'un matériau a été établi par Ioffé [73]. Il s'agit du facteur de mérite  $Z$  dont la définition peut être étendue, au cas d'un matériau isolé :

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{K}$$

Le facteur de mérite ne dépend que des propriétés intrinsèques du matériau considéré et les meilleures performances sont rencontrées pour de fortes valeurs de  $Z$ . Les trois paramètres qui entrent dans le calcul du facteur de mérite dépendent de la concentration en porteurs et de leur mobilité.

\* Le pouvoir thermoélectrique  $S$  présente des valeurs élevées pour de faibles concentrations en porteurs et décroît jusqu'à s'annuler au fur et à mesure que cette concentration augmente.

\* La conductivité électrique  $\sigma$  varie comme une fonction croissante pratiquement linéaire de la concentration en porteurs.

\* La conductivité thermique  $K$  est la somme de deux contributions :

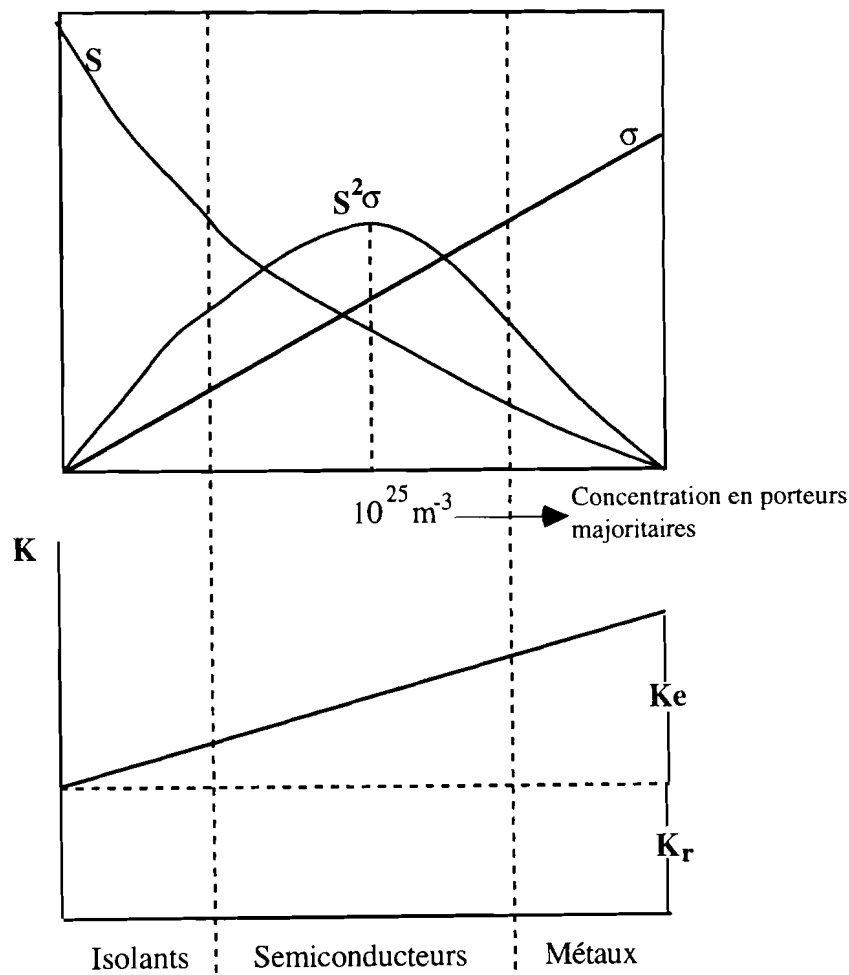
$$K = K_r + K_e$$

$K_r$  est la contribution due à la conduction thermique assurée par le réseau cristallin conséquence de la propagation des modes de vibration que sont les phonons. Elle est indépendante de la concentration en porteurs.

$K_e$  est la conductivité thermique électronique; le transfert de chaleur est alors assuré par les porteurs de charge. On peut considérer en première approximation que cette composante est proportionnelle à la concentration en porteurs.

## Chapitre I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Dans le but de définir le type de matériau le mieux adapté aux applications thermoélectriques, Ioffé [73] a étudié la représentation graphique des évolutions de chacun des trois paramètres  $S$ ,  $\sigma$  et  $K$  en fonction de la concentration en porteurs. Les courbes de la figure I-30 montrent que la quantité  $S^2\sigma$  dans l'expression du facteur de mérite présente un maximum pour une concentration en porteurs de l'ordre de  $10^{25}\text{m}^{-3}$ , soit une valeur presque mille fois plus faible que la concentration en électrons libres dans les métaux.



**Figure I-30 :** Courbes de variations des caractéristiques thermoélectriques. En haut :  $S$ ,  $\sigma$  et le produit  $S^2\sigma$ ; en bas  $K_e$  et  $K_r$ .

Cette concentration optimale est caractéristique d'un matériau semiconducteur. Pour ces niveaux de dopage, la contribution de la conductivité thermique électronique est relativement faible vis à vis de la contribution du réseau. L'optimum du facteur de mérite

n'est donc que légèrement déplacé par rapport à celui de  $S^2\sigma$  vers les plus faibles concentrations en porteurs.

Ces considérations qualitatives expliquent le faible intérêt porté aux matériaux isolants, qui montrent de très basses conductivités électriques, et justifient les très faibles performances thermoélectriques des couples métalliques du fait de la faiblesse des valeurs du coefficient Seebeck. La solution consiste donc à utiliser pour chacune des branches d'un dispositif thermoélectrique des matériaux semiconducteurs appropriés qui seront adaptés par dopage de manière à optimiser leur concentration en porteurs.

### **I-4-3 : Matériaux thermoélectriques à base de $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ et de $\text{SnTe}$**

#### ***a) $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ et ses alliages***

L'importance de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  dans le domaine de la thermoélectricité n'est plus à prouver. La recherche de nouveaux alliages tels que  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  ou  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-SnTe}$  a permis d'obtenir des matériaux encore plus performants.

En 1954, Goldmid et Douglas [74] ont rapporté l'intérêt que présentait  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  pour ses propriétés thermoélectriques. Le composé convenablement dopé, par introduction d'impuretés, peut présenter des conductivités de type p ou de type n. Il peut donc convenir pour la réalisation de branches n et p nécessaires à la confection d'un dispositif thermoélectrique. Yim et Rosi [75] donnent pour le tellure de bismuth des valeurs du facteur de mérite :

$$- Z = 2,2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \text{ pour un dopage de type p ;}$$

$$- Z = 2,6 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \text{ pour un dopage type n.}$$

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  a un comportement optimal au voisinage de la température ambiante ; ce matériau est donc généralement utilisé pour la réfrigération, basée sur l'effet Peltier.

Le tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et ses alliages, à base d'antimoine et de sélénium sont produits à l'échelle industrielle et représentent une part importante des applications commerciales de la thermoélectricité.

Les alliages permettent d'obtenir des matériaux encore plus performants :

**\* Alliage  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$**

L'effet de solution solide [76] permet une réduction sensible de la contribution du réseau à la conductivité thermique. Cet effet est maximal pour une concentration molaire en  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  de l'ordre de 70%. L'amélioration des caractéristiques par effet d'alliage est important et les meilleures valeurs du facteur de mérite reportées dans la littérature sont de l'ordre de  $3,2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Les alliages non dopés de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  sont de type p et la concentration en porteurs augmente lors de déplacements vers les zones riches en  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

**\* Alliage  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$**

L'introduction d'une certaine quantité de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  dans  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  conduit également à une réduction de la conductivité thermique. Convenablement dopés par des impuretés agissant en tant que donneurs d'électrons, des alliages de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  fournissent des matériaux de type n amélioré.

**\* Alliage  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$**

Le séléniure d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , qui possède une structure orthorhombique, forme avec  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  des solutions solides sur un large domaine de composition. Le gap optique de ces composés est supérieur aux valeurs associées à  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ; pour cette raison l'addition dans une proportion limitée à 5% de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  permet, selon Rosi et Yim [75] une amélioration des propriétés thermoélectriques.

**\* Alliage  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-SnTe}$**

Les recherches thermoélectriques effectuées sur cet alliage sont peu nombreuses. La dernière à notre connaissance date de 1966 et a été entreprise par Reynolds[32]. Les résultats obtenus semblent intéressants et dans le cadre de ce travail nous nous proposons d'approfondir la recherche dans ce domaine. De ce point de vue, l'étude du ternaire Bi-Sn-Te peut s'avérer intéressante.



### *b) SnTe et ses alliages*

Le composé SnTe présente un caractère métallique (faible gap,  $E_g = 0.18$  eV à 300K), conséquence de sa forte conductivité électrique, les solutions solides illimitées formées avec la plupart des composés binaires de formule générale MX (M = métal et X = chalcogène), (PbTe [76-85] et GeTe [86]) présentent de bonnes applications dans le domaine de la thermoélectricité.

En effet dans la solution solide de type  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ , pour des faibles valeurs de x, la nature des porteurs majoritaires change [87]. Ceci permet l'utilisation de deux compositions de cette solution solide dans la réalisation d'un générateur thermoélectrique.

## **I-5: CONCLUSION SUR LES RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES**

L'étude structurale des binaires SnX (X = S, Se, Te) a montré que leur structure passe de l'orthorhombique (SnSe, SnS) au cubique type NaCl (SnTe) [87]. Quant aux binaires  $Bi_2X_3$  (X = Te, Se, S), leur structure évolue avec la nature de l'atome X, rhomboédrique pour le tellure et le sélénium et orthorhombique pour le soufre. Ces évolutions structurales entraînent nécessairement une modification des propriétés physiques de ces matériaux en fonction de X et sont certainement à l'origine de la diversité des résultats publiés concernant les études des quasi-binaires SnX- $Bi_2X_3$ .

Le comportement structural des composés binaires SnX et  $Bi_2X_3$  en fonction de l'élément X et la performance thermoélectrique de leurs alliages sont à l'origine de l'idée que les interactions SnX- $Bi_2X_3$  conduiraient à la formation de nouvelles phases susceptibles d'avoir une structure originale et d'améliorer les propriétés thermoélectriques des binaires de base.



# CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES



## **CHAPITRE II**

### **TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

#### **II-1 : PREPARATION DES COMPOSES**

Pour les sections  $\text{SnX-Bi}_2\text{X}_3$ , les échantillons ont été obtenus à partir des composés binaires de base. Ces derniers ont été synthétisés à partir des éléments bismuth purifié ou étain décapé et de la poudre commerciale de X (X = tellure, sélénium, soufre) mélangés en proportions stoechiométriques puis introduits dans des ampoules de silice préalablement graphitées par cracking d'acétone (cas des tellures) et scellées sous vide secondaire ( $10^{-5}$  torr). Les éléments tellure, sélénium et soufre utilisés sont de pureté commerciale garantie à 99,999%.

##### **II-1-1: Purification du bismuth**

La poudre de bismuth commerciale est purifiée par fusion suivie d'un refroidissement lent. Elle est placée dans une ampoule de silice de diamètre extérieur de 18 mm scellée sous vide secondaire ( $10^{-5}$  torr). Celle-ci est portée à une température supérieure de  $100^\circ\text{C}$  à la température de fusion du bismuth ( $272^\circ\text{C}$ ) pendant 12 heures puis refroidie lentement. Après refroidissement les traces d'oxydes concentrés au-dessus du lingot sont éliminées. Le bas du lingot de couleur métallique est alors utilisé pour la synthèse des échantillons.

##### **II-1-2 : Purification de l'étain**

La purification de l'étain se fait par décapage dans une solution fluorochromique préparée à partir de 100g de  $\text{CrO}_3$ , 115 ml d'une solution d'acide fluorhydrique (32%), le

mélange étant dilué dans 226 ml d'eau distillée. L'étain en barreau, découpé en petits morceaux ou en granulé est décapé puis rincé une première fois à l'eau distillée ensuite à l'alcool éthylique et finalement séché sous vide.

### II-1-3 : Graphitage des tubes de synthèse

Le graphitage d'un tube de silice consiste à revêtir l'intérieur de celui-ci d'une couche mince de carbone par cracking d'acétone. Une faible quantité d'acétone est introduite dans le tube puis la partie du tube à graphiter est chauffée uniformément au chalumeau jusqu'à combustion complète de l'acétone. A la fin de l'opération, le tube est refroidi puis rincé rapidement à l'acétone et séché à l'étuve.

Cette opération permet d'éviter l'attaque de la silice par le produit fondu. L'opération de graphitage est nécessaire lorsque les produits de départ contiennent l'élément tellure. Dans les cas des alliages soufrés et séléniés cette opération n'est pas indispensable.

### II-1-4 : Préparation des alliages des différentes sections

La préparation des différentes compositions de chaque section a été effectuée à partir des binaires dont les proportions sont définies en pourcentage molaire ( $\rho$ ) du composé de formule  $\text{Bi}_2\text{X}_3$  ( $\text{X} = \text{Te}, \text{Se}, \text{S}$ ) :

$$\rho = \frac{\text{mole Bi}_2\text{X}_3 \cdot 100}{\text{mole SnX} + \text{mole Bi}_2\text{X}_3}$$

Pour la section SnTe-Bi, les échantillons ont été préparés à partir des éléments dont les compositions sont définies en pourcentage atomique de Bi ( $\rho$ ) :

$$\rho = \frac{\text{at.Bi} \cdot 100}{\text{at.Sn} + \text{at.Bi}}$$

Les protocoles de synthèse sont exposés au début de l'étude de chaque système.

Après le traitement thermique les échantillons sont finement broyés puis caractérisés par diffraction des rayons X, analyses thermique et enthalpique différentielles

## Chapitre II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

(ATD, DSC), spectrométrie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  et  $^{125}\text{Te}$  et mesure de masses volumiques (cas des phases définies). L'étude structurale des phases ternaires a été réalisée par diffraction des rayons X sur poudre et l'affinement des paramètres structuraux a été effectué par la méthode Rietveld. Les mesures du pouvoir thermoélectrique (coefficient Seebeck) et de conductivité électrique (résistivité) ont permis la caractérisation des propriétés physiques des échantillons.

### II-2 : DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffraction des rayons X est basée sur la diffusion en phase d'un rayonnement de rayons X par l'ensemble des plans atomiques (nœuds) d'un réseau dans une direction donnée.

#### II-2-1 Méthode de production des rayons X

Le rayonnement est produit par le bombardement électronique d'une cible appelée anticathode (Cu, Mo, Fe, Co, Cr) dans une enceinte à vide élevé. Le spectre des rayons X émis est formé par la superposition de deux types d'émission : un fond continu de rayonnement polychromatique (rayonnement blanc) et un spectre de raies caractéristiques ( $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$ ,  $K\beta$ , etc...). Il est nécessaire de disposer d'un rayonnement monochromatique, formé d'une seule raie spectrale. Pour cela, on utilise deux méthodes, l'une approchée (filtre), et l'autre rigoureuse (monochromateur).

L'utilisation d'un filtre présente une légère difficulté. Le filtre évite le passage des radiations différentes de  $K\alpha$  et le rayonnement blanc, mais ne permet pas la séparation des raies  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ .

#### II-2-2 Condition de Bragg

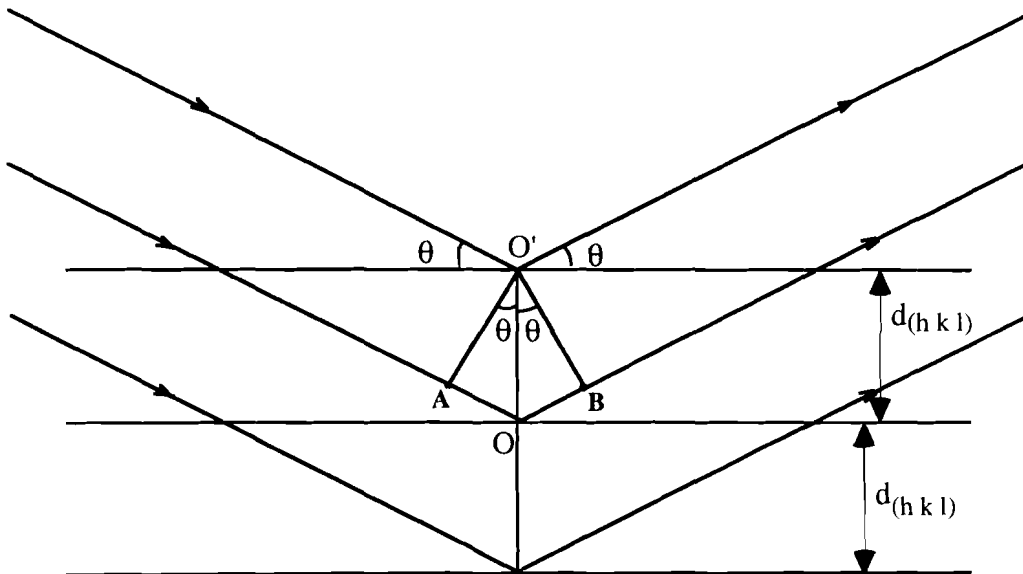
Considérons une famille de plans atomiques (h k l) d'équidistance  $d_{(h\ k\ l)}$  (distance interréticulaire) (fig. II-1). La condition de Bragg exige que la différence de

marche  $\delta$  entre deux points diffusants quelconques situés dans deux plans consécutifs soit égale à la longueur d'onde du rayonnement incident. Cette condition est exprimée par la relation suivante :

$$\delta = \overline{AO} + \overline{OB} = 2d \sin\theta = \lambda$$

où la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement est fixée. La figure II-1 illustre cette relation mathématique. On mesure alors le nombre de photons diffractés par unité de temps. La technique de mesure dépend de la nature de l'échantillon (monocristal, poudre).

Quand l'angle  $\theta$  est égal à l'angle de Bragg pour une famille de plans réticulaires (h k l), le détecteur enregistre un signal proportionnel à l'intensité du faisceau diffracté.



**Figure II-1 :** Diffraction de rayons X incidents par les plans réticulaires hkl d'un réseau solide ordonné.

Le signal diffracté est amplifié puis intégré pour conduire à un diagramme (diffractogramme)  $I = f(\theta)$ .

La diffraction des rayons X permet par la mesure des positions et des intensités des raies :

- d'identifier une phase ;
- de déterminer les paramètres de maille d'une phase ;



- de déterminer la structure complète d'une phase.

L'identification d'une phase s'effectue par comparaison de son diffractogramme à ceux des composés connus.

### *a) Détermination des paramètres de maille*

La longueur d'onde étant connue (fixée), la condition de Bragg permet à partir du diffractogramme de calculer les distances interréticulaires  $d$  par simple mesure de l'angle de diffraction  $\theta$ . A chaque  $d$  il faut trouver l'orientation (hkl) de la famille de plan correspondant : c'est l'indexation du diffractogramme. La résolution de l'équation de la forme quadratique permet de déterminer les paramètres ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) de la maille. L'équation à résoudre est la suivante :

$$h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* + 2klb^*c^*\cos\alpha^* + 2lc^*a^*\cos\beta^* = \frac{1}{\lambda^2} 4 \sin^2\theta$$

où  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ ,  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$  sont les paramètres du réseau réciproque.

A partir de l'indexation du diffractogramme du composé et en tenant compte des conditions d'existence des raies, on peut déterminer le groupe de symétrie auquel appartient le composé.

### *b) Recherche des positions atomiques ou détermination structurale*

La recherche de la structure consiste à la détermination des coordonnées  $x$ ,  $y$ ,  $z$  de chaque atome du composé considéré dans son réseau. La comparaison des intensités mesurées  $I_m(hkl)$  aux intensités calculées  $I_c(hkl)$  permet d'atteindre les coordonnées des atomes. Cela consiste à résoudre l'équation suivante :

$$I_c(hkl) \propto |F(hkl)|^2$$

$F(hkl)$  est le facteur de structure

$$|F(hkl)|^2 = \left\{ \sum_j f_j^x(hkl) \exp \left[ -\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] \exp [2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \right\}^2$$

Dans notre cas la méthode Rietveld a été utilisée pour affiner les paramètres structuraux.

### c) Méthode Rietveld

La méthode Rietveld permet d'affiner les paramètres structuraux d'un composé à partir de l'affinement de son diffractogramme de poudre obtenu par diffraction des rayons X ou de neutrons [88]. Elle est basée sur la méthode des moindres carrés non linéaires dont le calcul prend en compte l'intensité de tous les points expérimentaux du diagramme complet de diffraction des rayons X sur poudre.

L'affinement des paramètres se fait jusqu'à obtention d'un meilleur accord entre les diffractogrammes expérimental et affiné. L'opération consiste à minimiser la fonction résiduelle  $S_y$  :

$$S_y = \sum_i w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{cal})]^2$$

$w_i$  est le poids statistique du point  $i$  ( $w_i = \frac{1}{y_i}$  dans notre cas)

$y_i(\text{obs})$  et  $y_i(\text{cal})$  sont les intensités observées et calculées du point  $i$  du diagramme.

La minimisation de la fonction résiduelle  $S_y$  permet d'affiner des paramètres expérimentaux (décalage, profil instrumental, asymétrie, bruit de fond) et structuraux de l'échantillon (paramètres de maille, coordonnées des atomes, taux d'occupation, facteurs thermiques, orientation préférentielle et texture).

L'intensité au point  $i$  du diagramme est la somme du bruit de fond ( $y_{b,i}$ ) et la contribution de chaque raie ( $y_{hkl,i}$ ) à ce point :

$$y_i = y_{b,i} + \sum_{hkl} y_{hkl,i}$$

## Chapitre II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La contribution de chaque raie à l'intensité du point  $i$  du diagramme est fonction du facteur de Lorentz et de polarisation ( $L_{hkl}$ ), du facteur de structure (position des atomes, taux d'occupation et facteurs thermiques) ( $F_{hkl}$ ), du profil des raies (taille des particules, microtensions et profil instrumental) ( $\phi(\theta)$ ), de l'orientation préférentielle ( $P_{hkl}$ ) et de l'absorption ( $A$ ) :

$$y_{hkl} = L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \phi(\theta) P_{hkl} A$$

La qualité de l'affinement est contrôlée par les facteurs de corrélation tels que :

-  $R_{wp}$ , qui tient compte du diagramme complet et du poids statistique

$$R_{wp} = \left[ \frac{S_y}{\sum w_i y_i^2(\text{obs})} \right]^{1/2}$$

On peut aussi définir la valeur théorique attendue de  $R_{wp}$  comme :

$$R_{\text{attendu}} = \left[ \frac{\text{degrés de liberté}}{\sum w_i y_{i, \text{obs}}^2} \right]^{1/2}$$

Le rapport  $\frac{R_{wp}}{R_{\text{attendu}}}$  donne  $S = \left[ \frac{S_y}{\text{degrés de liberté}} \right]^{1/2}$

Pour une valeur de  $S$  comprise entre 1 et 1,5, les paramètres affinés peuvent être considérés comme proches de la solution de minimisation de la fonction résiduelle  $S_y$ .

Un autre paramètre de corrélation intéressant est :

-  $R$  de Bragg défini par :

$$R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum |I_{hkl}(\text{obs}) - I_{hkl}(\text{cal})|}{\sum I_{hkl}(\text{obs})}$$

Le facteur  $R$  de Bragg tient compte uniquement des intensités de raies et ne prend pas en compte le bruit de fond. Ce dernier paramètre permet une comparaison directe des résultats avec ceux classiquement obtenus par diffraction sur monocristal (facteur de fiabilité).

### II-2-3 Préparation de l'échantillon et principe de mesure

#### a) Préparation de l'échantillon

Pour la méthode des poudres, l'échantillon est finement broyé (si possible tamisé). Le mode de préparation de la plaquette est fonction du type d'analyse. Pour une simple reconnaissance, la poudre est tassée sur une plaquette de verre dont une partie a été évidée de sorte que le plan de l'échantillon soit dans le plan de la surface de la plaquette. Pour une détermination de paramètres de maille et de structure, la poudre est tamisée directement sur la plaquette sur laquelle est étalé un agglutinant (graisse Apiezon).

#### b) Principe de mesure

Un rayonnement monochromatique de rayons X converge sur l'échantillon, le détecteur et l'échantillon sont en rotation autour de l'axe d'un goniomètre qui passe par le plan de l'échantillon (fig. II-2).

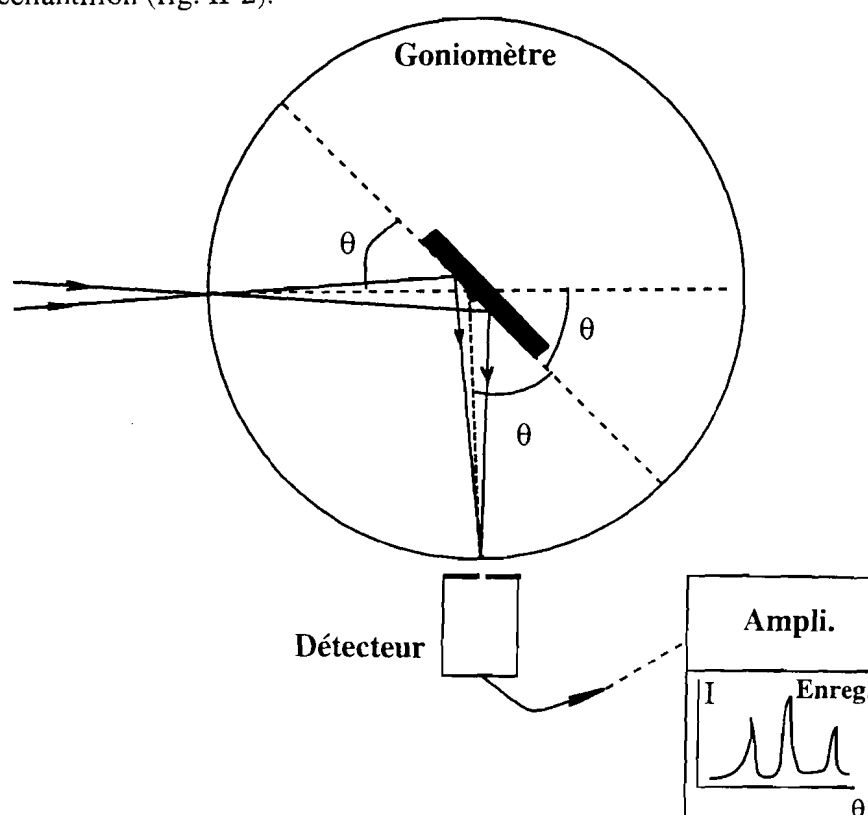


Figure II-2 : Principe de la diffraction des rayons X sur poudre.

## Chapitre II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le système mécanique est tel que, lorsque l'échantillon tourne d'un angle  $\theta$ , le détecteur tourne de  $2\theta$ . Les conditions d'enregistrement et le nombre d'accumulations sont fonction de la nature de la mesure. Pour une simple identification de phase, le domaine angulaire est  $3 \leq \theta \leq 35^\circ$  avec 0,02 comme pas et 5 passages et 0,5 s par pas, tandis que pour des déterminations de paramètres et de structure, l'angle  $\theta$  est compris entre  $3^\circ$  et  $60^\circ$  avec un pas de 0,02 et un seul passage, avec un temps de mesure de 30 s par pas.

Les diffractogrammes obtenus sont traités par un programme informatique (Rayon) mis au point par l'équipe du Professeur Fourcade [89].

### II-3 : CALORIMETRIE

Le diagramme d'équilibres entre phases est une représentation graphique des données limites d'existence de phases en fonction de la température ou de la composition et de la pression. Il joue un rôle très important en chimie des solides. Il existe essentiellement deux méthodes pour étudier les diagrammes (systèmes binaires) : celles à température constante (méthodes isothermiques) et celles à composition fixe (méthodes isopléthiques)[90]. Dans tous les cas, l'étude est basée sur la loi des phases de Gibbs [91] :

$$v = c + 2 - \varphi$$

$c$  et  $\varphi$  sont respectivement le nombre de constituants indépendants et de phases mis en jeu et  $v$  la variance.

En général, pour représenter un diagramme d'équilibres entre phases la loi de Palatnik et Landau ou loi d'association des domaines de phases est utilisée. Cette loi stipule que deux domaines contigus ont au moins une phase commune et chaque domaine possède la dimension du diagramme dans lequel il s'insère. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$D_F = D - P \geq 0$$

$D_F$  est la dimension de la frontière entre deux domaines contigus

$D$  est la dimension de la représentation géométrique

$P$  est le nombre de phases apparaissant ou disparaissant quand on passe d'un domaine au domaine suivant.

Pour  $D_F = 0, 1$  on a respectivement un point et une droite dans l'espace.  $D_F$  caractérise les phénomènes invariants qui s'établissent à la frontière de deux domaines contigus. L'établissement d'un diagramme d'équilibres entre phases consiste à rechercher ces invariants donc à préciser la composition des phases en équilibre. La méthode isopléthique et particulièrement les analyses thermique et enthalpique différentielles sont indiquées pour cette recherche.

### II-3-1: Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une technique qui permet de mettre en évidence les phénomènes thermiques (accidents thermiques) observés au cours d'une transformation physicochimique d'une substance soumise à un traitement thermique. Elle permet d'analyser le comportement d'un matériau vis à vis de la variation de la température (méthode isopléthique).

Ce comportement est obtenu à partir de la mesure de 3 températures,  $T_P$  (température programmée),  $T_R$  (température de la référence) et  $T_E$  (température de l'échantillon). En général ces 3 températures sont différentes (fig. II-3). Les températures de l'échantillon et de la référence diffèrent de la température programmée de  $\tau$ .

Lorsque les trois températures sont identiques, on a un régime isothermique et  $T_E - T_R$  est nulle. Cependant il existe un écart  $\Delta T$  dû à l'inertie du four dont la représentation en fonction du temps donne la ligne de base statique.

Dans le cas d'un régime programmé (cas de ce travail), ces températures sont différentes :

- si l'échantillon ne subit pas de transformation :  $\frac{dT_P}{dt} = \frac{T_R}{dt} = \frac{T_E}{dt}$ , la différence  $T_E - T_R$  correspond à la ligne de base dynamique

$T_R$  correspond à la ligne de base dynamique

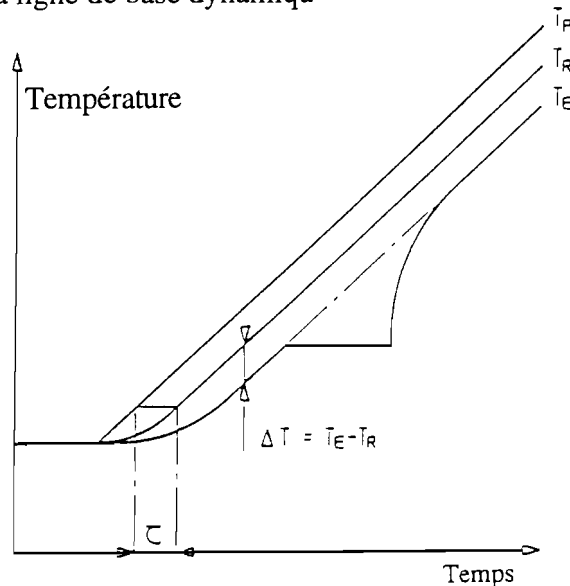


Figure II-3 : Principe de mesure thermique.

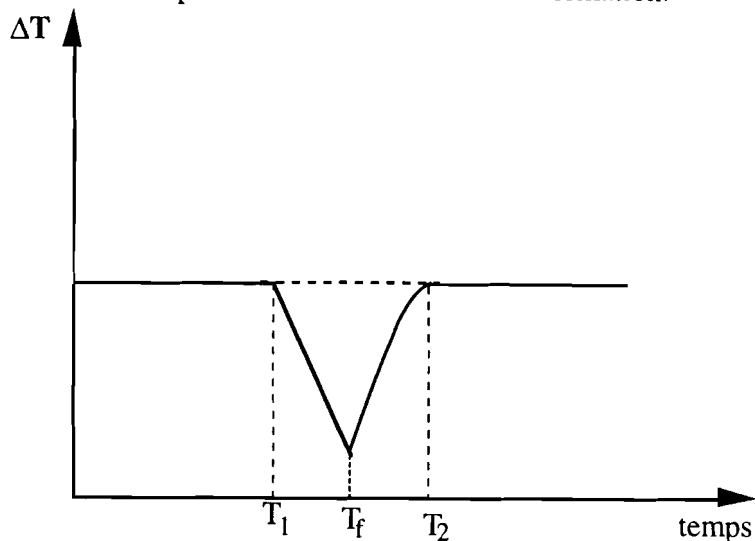
- lorsque l'échantillon subit une transformation,  $\frac{dT_P}{dt} = \frac{T_R}{dt} \neq \frac{T_E}{dt}$ , la différence de température  $\Delta T = T_E - T_R$  est non nulle.

En effet, au cours d'un changement de phase d'un corps pur, sa température reste "constante" tant que la transformation a lieu. Le principe de l'ATD consiste à suivre l'évolution de la différence de température ( $\Delta T$ ) entre l'échantillon étudié et une référence inerte dans l'intervalle de température d'étude. L'échantillon et la référence étant placés côte à côte dans une même enceinte, ils subissent le même traitement thermique. S'il se produit une transformation physicochimique (par exemple une fusion) de la substance étudiée, sa température reste "constante" pendant toute la durée du changement de phase, tandis que celle de la référence varie linéairement en fonction du temps. A la fin de la transformation, l'échantillon reprend progressivement la température de la référence (celle de l'enceinte), ainsi la différence de température ( $\Delta T$ ) s'annule lentement suivant les propriétés physicochimiques (capacité calorifique, conductibilité thermique...) de la substance étudiée.

Les phénomènes thermiques se signalent par des pics de formes variables qui sont dus à la différence de température ( $\Delta T$ ).

Dans le cas d'un composé pur, la représentation de  $\Delta T$  en fonction du temps est illustrée par la figure II-4.

La surface du pic est proportionnelle à la quantité de chaleur absorbée (phénomène endothermique) ou dégagée (phénomène exothermique). Pour un invariant, la mesure de cette surface et sa représentation en fonction de la composition (courbe de Tammann) permet de déterminer la composition maximale de la transformation.



**Figure II-4 :** Variation de  $\Delta T$  en fonction du temps au cours de l'échauffement (cas d'un composé pur).

Le traitement thermique auquel sont soumis la référence et l'échantillon est le plus souvent une montée en température suivie d'un refroidissement programmés. L'expérience a montré qu'au cours de l'échauffement les transformations se manifestent sans retard car les températures mesurées sont indépendantes de la vitesse de chauffe. Au contraire, au refroidissement des retards sont observés.

Ainsi avons-nous pris en compte les courbes d'échauffement pour évaluer les températures des transformations (accidents thermiques) des échantillons.

L'appareil que nous avons utilisé est un analyseur thermique différentiel (ATD) de type SETARAM (Société d'Etudes d'Automatisation et de Régulation d'Appareil de Mesures) rendu entièrement automatique par pilotage informatique, capable de fonctionner entre la température ambiante et 1500°C maximum. Les thermogrammes obtenus ont été traités par le Logiciel TGDTA92 de SETARAM.



### II-3-2 : Analyse enthalpique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle ou DSC (Differential Scanning Calorimetry), est la mesure en fonction du temps (ou de la température) de la différence de puissance ou du flux d'énergie entre l'échantillon et un témoin inerte, soumis à la même variation linéaire de température.

Le principe de la DSC est basé sur la compensation de puissance (énergie) nécessaire pour annuler la différence de température entre l'échantillon et le témoin. En DSC l'échantillon et le témoin sont maintenus à la même température ; ici comme en ATD, au cours d'une transformation de phase l'échantillon absorbe (accident endothermique) de la chaleur à l'échauffement ou dégage (accident exothermique) de la chaleur au refroidissement. Le rôle de l'analyseur est de mesurer l'énergie (puissance) nécessaire pour compenser le gain ou la perte de chaleur  $\Delta T$  de sorte à annuler la différence de température entre l'échantillon et le témoin.

L'appareil utilisé est un DSC 121 SETARAM qui peut fonctionner dans un domaine de températures allant de l'ambiante à 820°C maximum. L'analyseur est un microcalorimètre enthalpique capable de détecter des phénomènes thermiques de très faible intensité qui, en général, ne sont pas observés en ATD ; ainsi l'analyse enthalpique différentielle présente l'avantage d'être plus sensible que l'ATD.

Les thermogrammes obtenus sont traités par un programme informatique DSC 121 SETARAM.

### II-3-3 : Détermination de la température du phénomène thermique

La lecture de la température des phénomènes thermiques diffère d'un auteur à l'autre. En effet, bien que la plupart des auteurs tiennent compte des phénomènes à l'échauffement dans l'évaluation des températures des accidents thermiques, les valeurs

lues peuvent ne pas être les mêmes . En effet le choix du mode de lecture de la température de l'accident thermique est fonction de la nature de la transformation étudiée.

Ainsi au cours de ce travail, nous avons utilisé les courbes d'échauffement. La lecture de la température des accidents thermiques a été faite selon leur nature, dans le cas d'une fusion congruente et d'un invariant, la température considérée est  $T_1$  (fig. II-4) , tandis que pour une fin de fusion (cas d'une formation péritectique), la température du phénomène est celle du sommet du pic ( $T_f$ , fig. II-4).

## II-4 : SPECTROMETRIE MÖSSBAUER

La spectrométrie Mössbauer est une technique de résonance nucléaire permettant de caractériser l'environnement électronique de l'atome étudié (atome sonde). Elle consiste en l'étude de transitions nucléaires basées sur l'émission et l'absorption résonnante de rayonnement  $\gamma$  sans recul du noyau.

L'effet Mössbauer s'observe lorsque un rayonnement  $\gamma$ , émis lors du passage d'un noyau d'un état excité à l'état fondamental, est absorbé par un noyau du même isotope se trouvant dans son état énergétique le plus bas [92].

### II-4-1: Paramètres Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer permet d'obtenir plusieurs renseignements sur les interactions entre le noyau étudié et le comportement électronique des noyaux voisins (interactions hyperfines). Les interactions hyperfines du noyau avec son environnement donnent naissance à des déplacements et des éclatements des pics d'absorption qui constituent les paramètres principaux du spectre Mössbauer. Les interactions les plus importantes sont :

## Chapitre II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- l'interaction monopolaire électrique responsable du déplacement isomérique. Elle permet d'atteindre la variation du rayon nucléaire entre l'état fondamental et l'état excité et la densité électronique "s" au noyau ;

- l'interaction quadripolaire ( $\Delta$ ). Elle permet d'atteindre le moment quadripolaire du noyau (Q) et la composante ( $V_{zz}$ ) du champ électrique ;

- l'interaction dipolaire magnétique qui lève la dégénérescence des niveaux par effet Zeeman. Elle permet d'atteindre le moment magnétique du spin nucléaire et le champ magnétique effectif au noyau.

D'autres paramètres tels que :

- le facteur f (facteur Lamb-Mössbauer) permet d'obtenir la probabilité pour qu'un atome engagé dans un solide puisse subir une transition nucléaire résonnante sans qu'il ait reculé ou dissipé d'énergie en vibration ;

- la largeur à mi-hauteur ( $\Gamma$ ) qui rend compte du nombre de sites occupés ou du désordre ou de la quantité d'échantillon utilisée.

### a) Le déplacement isomérique

Le déplacement isomérique " $\delta$ " est la résultante de l'interaction entre la charge nucléaire étendue sur un volume fini et les électrons à l'intérieur de ce volume. Cette interaction est de type coulombien :

$$\delta = \frac{Ze^2}{5\epsilon_0} \{ |\Psi_{(0)}|_A^2 - |\Psi_{(0)}|_S^2 \} \frac{\Delta R}{R} R^2$$

$|\Psi_{(0)}|_S^2$  et  $|\Psi_{(0)}|_A^2$  sont respectivement les densités en électrons s au niveau du noyau de la source et de l'absorbeur.  $|\Psi_{(0)}|_A^2 - |\Psi_{(0)}|_S^2$  est un terme chimique qui contient les informations structurales.

Le rapport  $\frac{\Delta R}{R}$  représente la variation du rayon du noyau nucléaire pendant le processus d'excitation, il joue un rôle important dans l'interprétation de la valeur de  $\delta$  :  $\frac{\Delta R}{R}$

étant positif pour  $^{119}\text{Sn}$  et  $^{125}\text{Te}$ , le déplacement isomérique  $\delta$  et la densité électronique  $s$  au noyau de ces deux atomes varient dans le même sens.

Le déplacement isomérique mesuré est donné par rapport à un composé de référence. Dans le cas de  $^{119}\text{Sn}$ ,  $\delta$  est donné par rapport au spectre de  $\text{BaSnO}_3$  et dans le cas de  $^{125}\text{T}$  par rapport à  $\text{Mg}_3\text{TeO}_6$ . On définit alors une échelle de déplacements isomériques pour chaque élément Mössbauer. La figure II- 5 représente les échelles de déplacements isomériques de l'étain et du tellure :

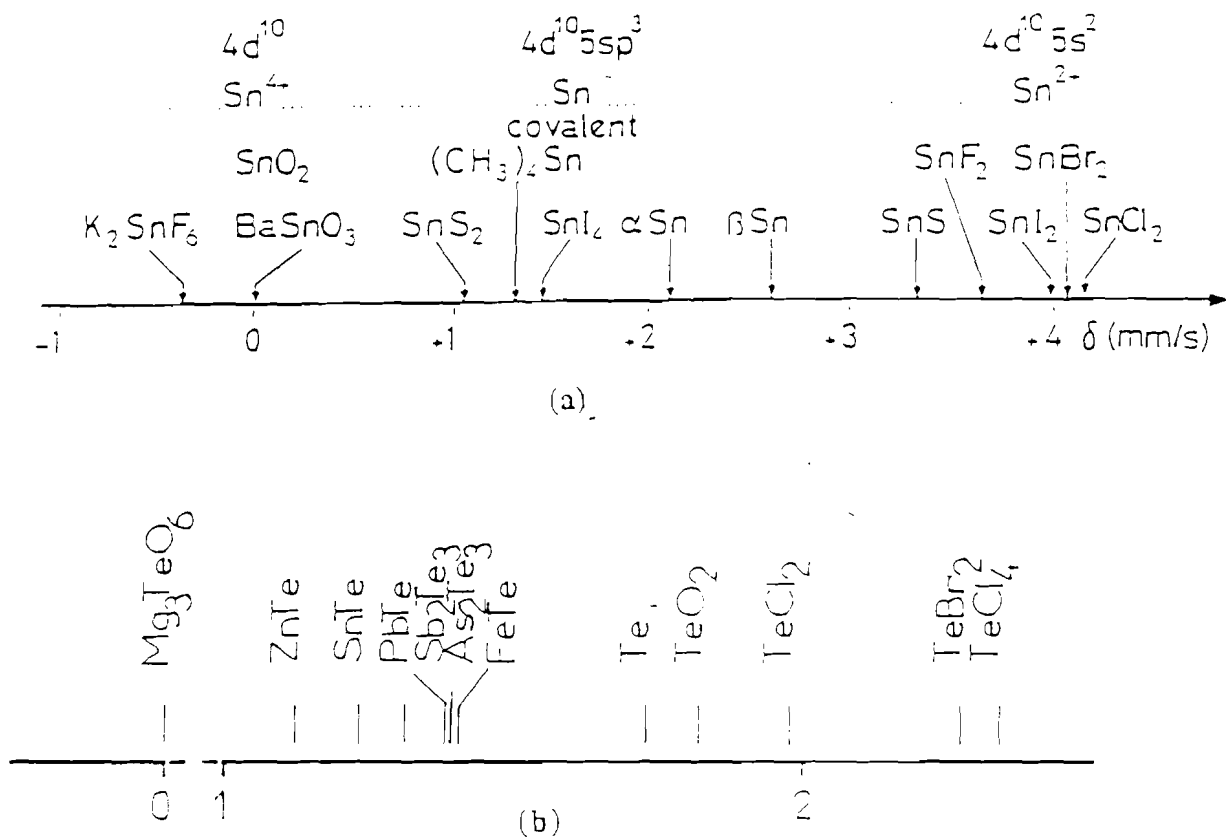


Figure II-5 : Echelles de déplacements isomériques (a) pour l'étain par rapport à la référence  $\text{BaSnO}_3$  [93] et (b) pour le tellure par rapport à  $\text{Mg}_3\text{TeO}_6$  [94].

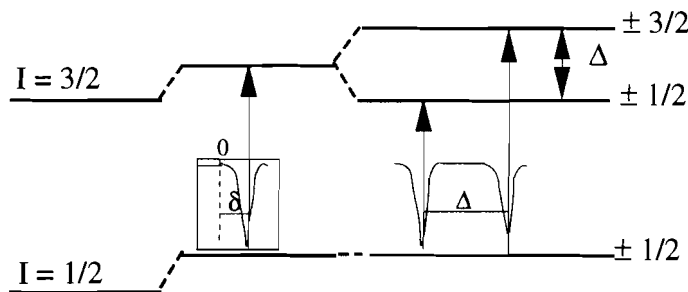
### b) L'éclatement quadripolaire

L'éclatement quadripolaire ( $\Delta$ ) ou interaction quadripolaire électrique est due à la déviation par rapport à la distribution sphérique de la charge nucléaire. En effet, lorsque le spin nucléaire d'un noyau est supérieur à 1/2, celui-ci possède un moment quadripolaire

(Q), de même lorsque la distribution des charges qui entourent le noyau est asymétrique, il existe un gradient de champ électrique.

L'éclatement quadripolaire traduit ainsi l'interaction entre le moment quadripolaire et le gradient de champ électrique au niveau du noyau. Il mesure la dissymétrie du site de l'atome étudié mais sa détermination théorique reste assez difficile. Cette interaction lève partiellement la dégénérescence des états nucléaires et donne lieu à un couplage électrique.

Dans le cas des atomes de  $^{119}\text{Sn}$  et de  $^{125}\text{Te}$ , le niveau  $3/2$  s'éclate en deux sous niveaux ( $\pm 1/2$ ,  $\pm 3/2$ ) tandis que le niveau  $1/2$  reste toujours dégénéré.



**Figure II-6 :** La levée partielle de la dégénérescence du niveau excité mettant en évidence l'éclatement quadripolaire.

La dégénérescence est complètement levée en  $2I + 1$  sous niveaux par une interaction magnétique Zeeman ou interaction dipolaire magnétique entre le moment dipolaire magnétique du noyau et un champ magnétique.

### c) La largeur à mi-hauteur

L'absorption ou l'émission des rayonnement par un noyau se caractérise par des raies d'absorption (émission). La largeur de raie a pour origine plusieurs facteurs :

- atomique, lié à la durée de vie de l'état excité :

$$\Gamma = \frac{h}{t_{1/2} \ln 2};$$

où  $h$  et  $t_{1/2}$  sont respectivement la constante de Planck et le temps de demi-vie

- expérimental, lié à l'épaisseur de l'échantillon ;
- structural, fonction de la multiplicité des sites, de désordre ....

*d) Le facteur f*

Le facteur f ou facteur de Lamb-Mössbauer est la probabilité pour qu'un atome engagé dans une matrice solide puisse subir une transition nucléaire sans qu'il y ait de recul ou perte d'énergie par suite de vibration. Il est lié à la vibration des atomes et est donné par l'expression suivante :

$$f = \exp\left[-\frac{E_{\gamma}^2 \langle X^2 \rangle}{h^2 \cdot c^2}\right]$$

$E_{\gamma}^2$  est le carré de l'énergie incidente (celle du rayonnement  $\gamma$ ),  $h$  la constante de Planck,  $c$  la vitesse de la lumière et  $\langle X^2 \rangle$  la valeur du déplacement quadratique moyen des atomes.

On remarque que l'effet Mössbauer sera d'autant plus important que le déplacement quadratique moyen sera faible. Ainsi des mesures à basse température améliorent l'intensité de l'absorption Mössbauer.

**II-4-2 : Réalisation de la source et de l'absorbeur**

Les éléments importants de la spectrométrie Mössbauer sont la source émettrice de rayonnement  $\gamma$  et l'absorbeur (échantillon étudié).

*a) Sources*

La source contenant les rayons  $\gamma$  doit satisfaire à certaines conditions, facteur f important et surtout les noyaux émetteurs doivent avoir des sites à symétrie cubique (rayonnement  $\gamma$  monochromatique). Une forte concentration des noyaux émetteurs entraîne l'élargissement de la raie par suite des interactions hyperfines électrostatiques ou magnétiques entre ces noyaux. De ce fait, ils sont dispersés dans une matrice solide généralement de symétrie cubique.

Dans le cas de  $^{119}\text{Sn}$ , le parent radioactif  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  se désintègre par des réactions successives pour donner l'isotope stable  $^{119}\text{Sn}$  (fig.II-7). Pour le  $^{125}\text{Te}$  le parent radioactif est l'isotope  $^{125\text{m}}\text{Te}$ . Les noyaux radioactifs sont dispersés dans des matrices solides :  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  dans  $\text{BaSnO}_3$  et  $^{125\text{m}}\text{Te}$  dans  $\text{Mg}_3\text{TeO}_6$ .

Dans ce travail la source  $Mg_3^{125m}TeO_6$  utilisée a été préparée au Laboratoire [95], tandis que  $Ba^{119m}SnO_3$  est d'origine commerciale.

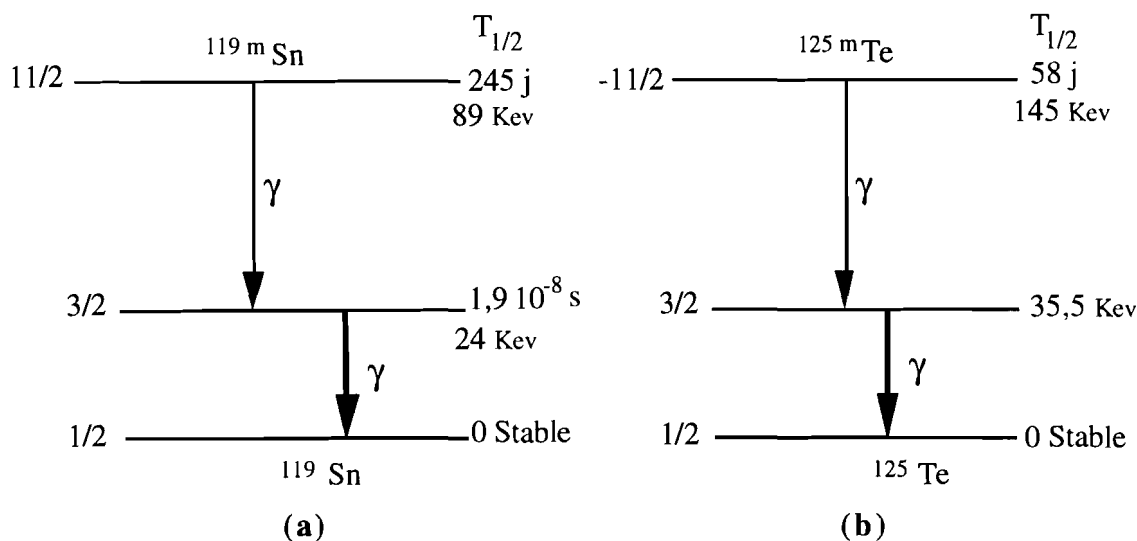


Figure II-7 : Schéma de la désintégration radioactive des isotopes de  $^{119m}Sn$  (a) et (b) de  $^{125m}Te$ .

**b) Absorbeurs**

La préparation de l'absorbeur dépend de l'abondance naturelle de l'élément Mössbauer, du diamètre du porte échantillon et de la masse moléculaire de la matrice contenant l'élément à analyser.

**\*Cas de  $^{119}Sn$**

Pour obtenir un effet Mössbauer appréciable, il faut que la concentration de l'échantillon en  $^{119}Sn$  soit de l'ordre de  $2mg/cm^2$ .

Soit  $d$  le diamètre du porte échantillon,  $M$  la masse molaire et  $K$  la teneur en  $^{119}Sn$  de l'échantillon de formule  $Sn_xBi_yX_z$ , avec  $x$ ,  $y$  et  $z$  les fractions atomiques et  $X = S, Se, Te$ . L'abondance naturelle de l'étain étant de 8,6%, on a :

$$K = \frac{8,6 \cdot 118,69 \cdot x}{100} \quad (1)$$

avec 118,69 et  $x$  le poids et la fraction atomique de l'étain respectivement.

La masse  $m$  (g) de produit nécessaire à la réalisation de l'expérience Mössbauer est donnée par :

$$m = \frac{\pi d^2 M 10^{-3}}{2K} = \frac{510^{-2} \pi d^2 M}{1020.734x} \quad (2)$$

Le diamètre du porte échantillon utilisé est 1.6 cm. Si on introduit la valeur de  $K(1)$  dans l'équation (2) l'expression de  $m$  devient :

$$m = \frac{0.0004M}{x} \quad (3)$$

Pour les compositions riches en étain (grande valeur de  $x$ ),  $m$  est très faible, dans ce cas le produit est mélangé avec de la graisse Apiezon. Le mélange est ensuite emprisonné entre deux rondelles de papier aluminium de dimension 1,6 cm (fig.II-8a)

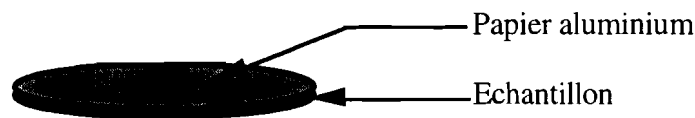


Figure II-8a : Mise en forme de la pastille : cas de  $^{119}\text{Sn}$ .

Pour les quantités appréciables de  $m$ , l'utilisation de la graisse Apiezon n'est pas indispensable.

**\*Cas de  $^{125}\text{Te}$**

Pour obtenir un effet Mössbauer, la masse de l'échantillon est calculée pour avoir une concentration en  $^{125}\text{Te}$  de 2 mg par  $\text{cm}^2$ .

L'abondance naturelle étant de 7% environ (6,99%), l'équation (1) devient :

$$K = \frac{891,924z}{100} \quad (4)$$

$z$  = pourcentage atomique de tellure

Dans ces conditions l'équation (2) devient :

$$m = \frac{M 10^{-3}}{2K} = \frac{510^{-2} \pi d^2 M}{891,924 z} \quad (5)$$

Le diamètre du porte échantillon étant égal à 2.2 cm, l'expression s'écrit :



$$m = \frac{0.00085M}{z} \quad (6)$$

Dans le cas de  $^{125}\text{Te}$  la poudre (échantillon) est mélangée avec la graisse Apiezon.

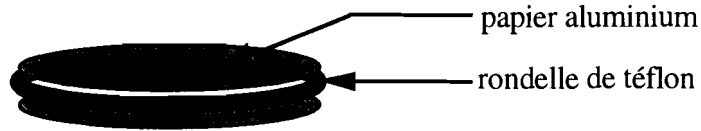


Figure II-8b : Mise en forme de la pastille : cas de  $^{125}\text{Te}$ .

Nous avons rassemblé dans le tableau II-12 quelques paramètres des éléments Mössbauer étudiés dans ce travail.

Tableau II-1 : paramètres nucléaires des isotopes  $^{119}\text{Sn}$  et  $^{125}\text{Te}$

	$^{119}\text{Sn}$	$^{125}\text{Te}$
Abondance naturelle (%)	8,58	6,99
Parent radioactif	$^{119m}\text{Sn}$	$^{125m}\text{Te}$
Temps de demi-vie (jours)	245	58
Energie de la transition (KeV)	24	35,5
Largeur naturelle d'émission (mm/s)	0,62	5,02
Valeur moyenne estimée de $\frac{\Delta R}{R}$	$+ 1,2 \cdot 10^{-4}$	$+ 0,85 \cdot 10^{-3}$
Spin nucléaire	Etat fondamental	$+ 1/2$
	Etat excité	$+ 3/2$
Moment magnétique	Etat fondamental	- 1,01411
	Etat excité	$+ 0,73$
Moment quadripolaire (barns)	- 0,07	- 0,3

### II-4-3 Principe de la mesure et traitement des données

La figure II-9 illustre la représentation schématique du dispositif de mesure en spectrométrie Mössbauer. L'absorbeur (A) est placé entre la source (S) animée d'un mouvement de va-et-vient à l'aide d'un vibreur alimenté par un générateur (G) et un détecteur (D) de photons. Le signal reçu par le détecteur est analysé par un système amplificateur et discriminateur (Amp. + Disk) puis l'information est transmise à l'analyseur multicanal (MCA). L'automatisation du dispositif permet d'enregistrer et de visualiser à l'écran d'un ordinateur le spectre d'absorption de l'absorbeur.

Dans le cas de  $^{119}\text{Sn}$ , pour les mesures à basse température l'absorbeur est placé dans un cryostat à circulation d'azote liquide. Pour le  $^{125}\text{Te}$ , l'absorbeur et la source sont refroidis jusqu'à la température de l'hélium liquide dans un cryostat à bain.

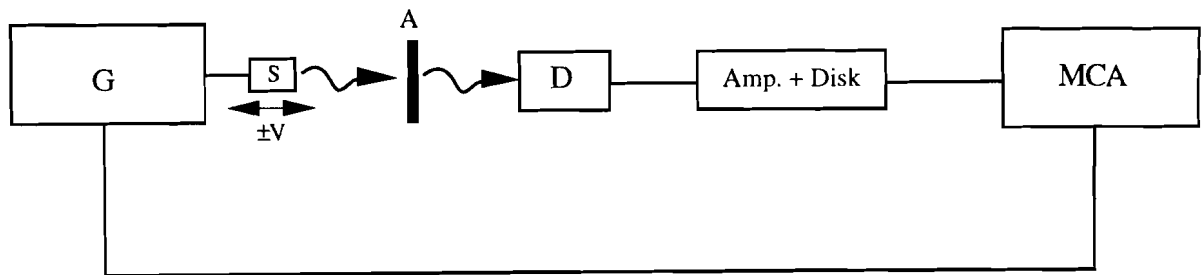


Figure II-9 : Représentation schématique d'un dispositif Mössbauer.

L'analyse des données expérimentales est réalisée à l'aide des programmes informatiques décrits par Ruebenbauer et Brichall [96] et Kündig [97]. Dans les deux cas, les paramètres Mössbauer sont affinés par la méthode des moindres carrés non linéaires et la qualité du calcul est contrôlée par un test " $\chi^2$ ".

### II-5 : MESURES DES MASSES VOLUMIQUES

Les mesures de masse volumique ont été effectuées par la méthode pycnométrique avec immersion dans le toluène. Le pycnomètre est placé dans un bain thermostaté à  $25^\circ\text{C}$

pendant environ 5 heures. La pesée est effectuée après l'établissement de l'équilibre thermique. On effectue des mesures successives de  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  et  $m_4$ .

$m_1$  = masse du pycnomètre vide

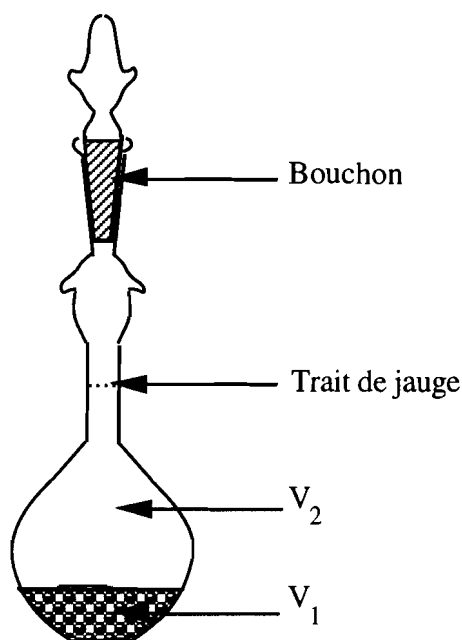
$m_2$  = masse du pycnomètre + toluène

$m_3$  = masse du pycnomètre + poudre

$m_4$  = masse du pycnomètre + toluène + poudre

$m(V_1)$  = masse du volume  $V_1$

$m(V_2)$  = masse du volume  $V_2$  de toluène



$m_s$  = masse de la poudre (échantillon)

$V$  = volume du pycnomètre

$V_1 = V - V_2$

$$\frac{m_s}{m(V_1)} = \frac{m_s \rho_s}{V_1 \rho_T} \quad \text{d'où} \quad \rho_s = \frac{\rho_T m_s}{m(V_1)}$$

$m_s = m_3 - m_1$

$m(v) = m_2 - m_1$

$m(V_2) = m_2 - m_1$

avec  $m(V) = m(V_1) + m(V_2)$

$m(V_1) = (m_2 - m_1) - (m_4 - m_3)$

$m(V_1) = (m_3 - m_1) - (m_4 - m_2)$

Figure II-10 : Schéma du pycnomètre de mesure.

Finalement :

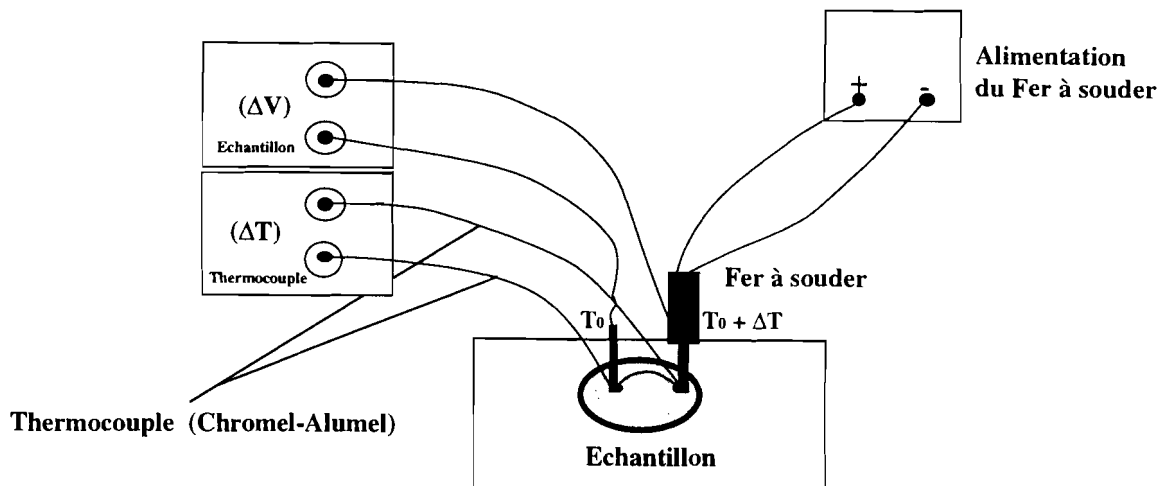
$$\rho_s = \frac{\rho_T (m_3 - m_1)}{[(m_3 - m_1) - (m_4 - m_2)]}$$

$\rho_T$  étant la masse volumique du toluène et  $\rho_s$  la masse volumique de l'échantillon.

La masse volumique est, dans ces conditions, déterminée avec une précision de l'ordre de 1% [94].

## II-6 : MESURE DU COEFFICIENT DE SEEBECK

La mesure du pouvoir thermoélectrique ou coefficient de Seebeck est effectuée à la température ambiante par la méthode de la pointe chaude. L'appareil de mesure est constitué d'un montage schématisé par la figure II-11 :



**Figure II-11 :** Représentation Schématique du montage de Mesure du coefficient Seebeck.

Ce dispositif de caractérisation a été mis au point par l'équipe du Professeur Boyer.

Deux pointes en cuivre sont appliquées à l'échantillon, on soumet les pointes de cuivre et donc l'échantillon à un gradient thermique croissant en chauffant l'une des pointes par un fer à souder ; l'autre étant à la température ambiante. Il apparaît une f.e.m. ( $\Delta V$ ) appelée f.e.m. de Seebeck. Le thermocouple (chromel-alumel) dont le coefficient Seebeck connu, relié aux pointes en cuivre permet de mesurer le gradient de température ( $\Delta T$ ).

Le système étant entièrement automatisé les variations  $\Delta V$  en fonction de  $\Delta T$  sont traitées par un programme informatique qui résout l'équation suivante :  $S = \Delta V / \Delta T$ . Le résultat est une droite dont la pente permet d'obtenir le coefficient Seebeck. Le type de la conduction des porteurs majoritaires est donné par le signe de  $S$ . Pour une conduction de type p, on a un coefficient Seebeck positif et lorsque  $S$  est négatif on a une conduction de type n.

Cette méthode permet de mesurer le coefficient Seebeck d'un échantillon de forme quelconque.

## II-7 : CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

La détermination de la conductivité d'un corps repose sur la mesure de sa résistance ohmique. Le plus souvent l'utilisation de la méthode en courant alternatif semble être adaptée (méthode des impédances complexes). En effet, le courant alternatif utilisant une gamme de fréquences suffisamment élevées, cette méthode permet de négliger le déplacement des ions dans les matériaux et permet de s'affranchir des phénomènes d'électrodes à basses fréquences dans le cas des matériaux ioniques.

Cependant cette méthode s'avère inefficace dans le cas des matériaux métalliques ou semimétalliques. Alors d'autres méthodes, telle la méthode des 4 pointes, permettent de mesurer la résistivité.

Au cours de ce travail, la méthode des 4 pointes a été utilisée pour caractériser les échantillons. Cette méthode est utilisée pour un échantillon dont les dimensions sont bien connues. Généralement l'échantillon est sous forme de lingot, de coupe ou de couche déposée sur substrat.

On peut appliquer les pointes de deux manières, alignées (fig. II-12a) ou disposées en carré (fig. II-12b) . Lorsque les 4 pointes sont placées à la périphérie de l'échantillon, la méthode est dite de Van der Pauw.

Les 4 pointes métalliques sont appliquées sur l'échantillon et le principe de cette méthode consiste en la mesure de la différence de potentiel ( $\Delta V$ ) créée entre les bornes 2 et 3 (fig.II-12) par le courant injecté en 1.

En effet lorsque le courant  $I$  circule dans l'échantillon, la forme des équipotentiels créés dépend de la géométrie de l'échantillon. Ainsi donc pour un échantillon semi-fini (lingot de longueur  $l$  d'épaisseur  $e$  tel que  $e < l$ ), les équipotentiels sont des demi-cercles, pour une couche mince isolée du substrat (tranche) dont

l'épaisseur est très faible devant sa surface, les équipotentielles ont une forme cylindrique.

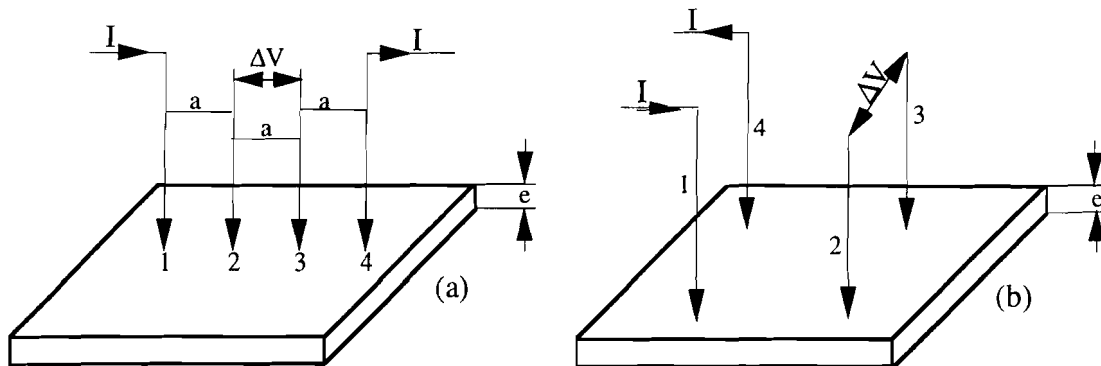


Figure II-12 : Montage de mesure de conductivité utilisant la méthode des 4 pointes.

Les échantillons utilisés dans ce travail sont des pastilles sphériques (poudre compactée) de diamètre de 13 mm, d'épaisseurs ( $e \approx 1$  mm) très faibles devant la surface, donc assimilables à une tranche. Au cours de la mesure les pointes sont disposées en lignes (fig. II-13).

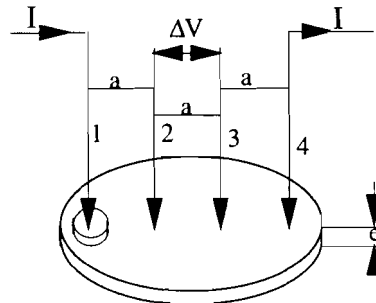


Figure II-13 : Montage de mesure.

Lorsque le courant  $I$  circule entre les pointes **1** et **4**, celui-ci génère une différence de potentiel entre les pointes **2** et **3** dont la mesure permet de déterminer la résistivité.

La densité de courant ( $J$ ) à une distance  $r$  de la pointe **1** est donnée par l'équation :

$$J = \frac{I}{2 \pi r e} \quad (1)$$

et la chute de potentiel entre  $r$  et  $r + dr$  est :

$$dV = - \left( \frac{\rho I}{2 \pi r e} \right) dr \quad (2)$$

## Chapitre II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

$\rho$  étant la résistivité du matériau.

La circulation du courant injecté par la pointe **1** crée une différence de potentiel ( $V_{32}$ ) entre les pointes **3** et **2** :

$$V_{32} = \int_a^{2a} dV = \int_a^{2a} \left( -\frac{\rho I}{2 \pi r e} \right) dr = -\frac{\rho I}{2 \pi e} \text{Ln}2 \quad (3)$$

De même la différence de potentiel créée entre **2** et **3** ( $V_{23}$ ) par le courant extrait en la pointe **4** est équivalente à la différence de potentiel créée par le courant en **1** :

$$V_{32} = V_{23} = -\frac{\rho I}{2 \pi e} \text{Ln}2 \quad (4)$$

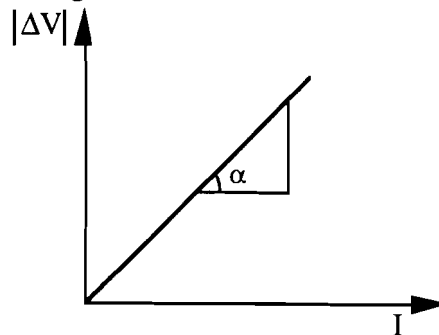
L'application du théorème de la superposition permet de déterminer la différence de potentiel  $\Delta V$  :

$$\begin{aligned} \Delta V &= V_{32} + V_{23} \\ |\Delta V| &= \frac{\rho I}{\pi e} \text{Ln}2 \end{aligned} \quad (5)$$

La résistivité ( $\rho$ ) du matériau est donnée par la relation suivante :

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{\pi}{\text{Ln}2} \frac{|\Delta V|}{I} e \\ \rho &= 4,53 \frac{|\Delta V|}{I} e \end{aligned} \quad (6)$$

D'après l'équation (6), la résistivité est une fonction linéaire de la différence de potentiel, comme le montre la figure II-14.



**Figure II-14** : Variation de la différence de potentiel en fonction du courant injecté.

La détermination de la pente  $\alpha = \frac{|\Delta V|}{l}$  et la connaissance de l'épaisseur  $e$  permettent de calculer la résistivité ( $\Omega.m$ ) et de déduire la conductivité électrique de l'échantillon étudié :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\Omega^{-1}.m^{-1}) \quad (7)$$

## II-8 : CONCLUSION SUR LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Dans ce travail toutes les synthèses ont été réalisées par réaction à l'état solide. Les analyses radiocristallographiques, thermique et enthalpique permettront de tracer les diagrammes d'équilibres entre phases.

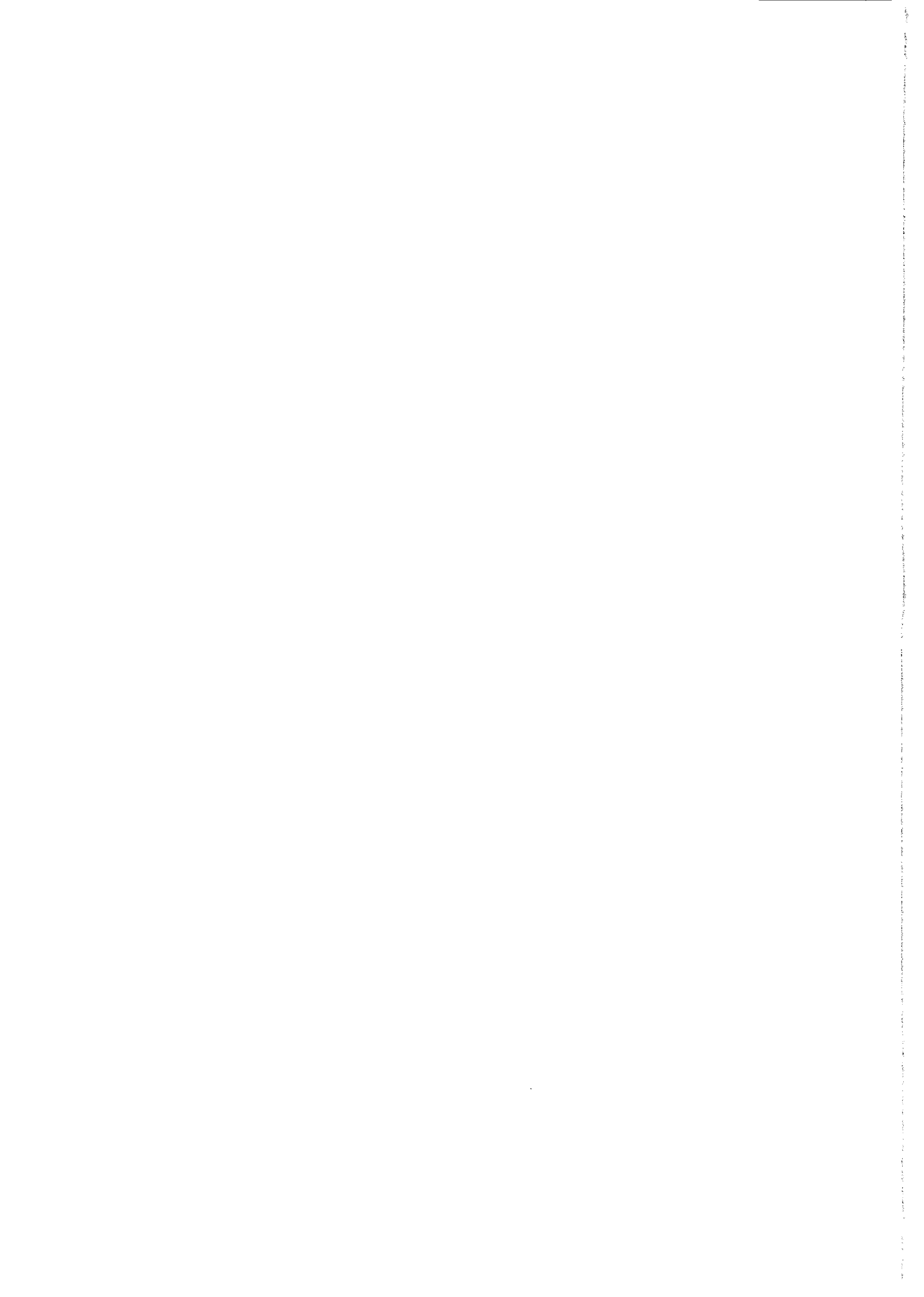
Les phases et domaines monophasées ont été caractérisés par diffraction des rayons X, spectrométrie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  et  $^{125}\text{Te}$ . Dans certains cas les structures cristallines seront déterminées et les paramètres structuraux affinés à partir des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre par analyse Rietveld.

Leurs propriétés électriques et thermoélectriques seront mesurées et discutées en relation avec les diagrammes d'équilibres entre phases.



# DEUXIEME PARTIE

RESULTATS EXPERIMENTAUX

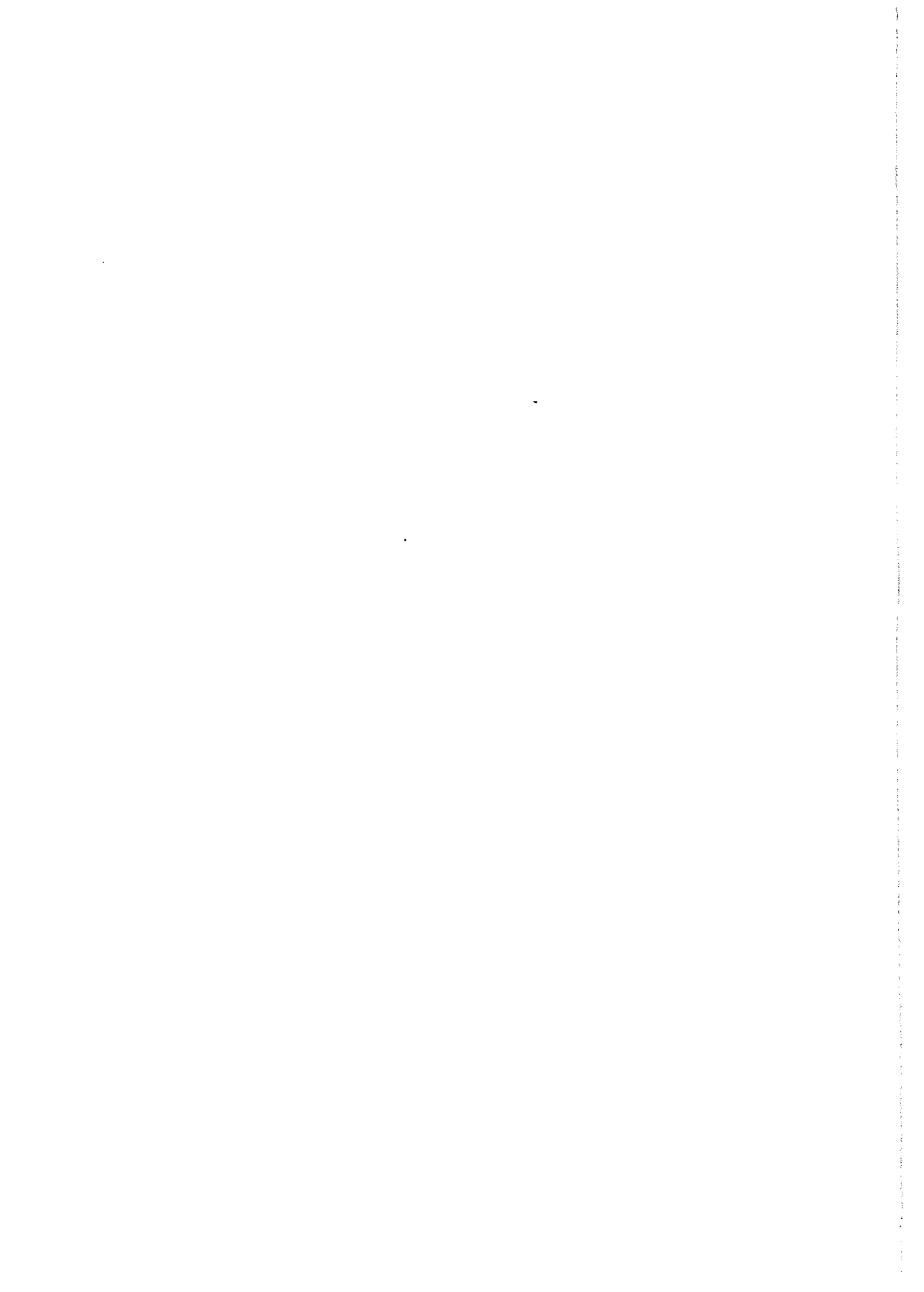


## CHAPITRE III

- DIFFRACTION DES RAYONS X

- CALORIMETRIE

-SPECTROMETRIE MÖSSBAUER

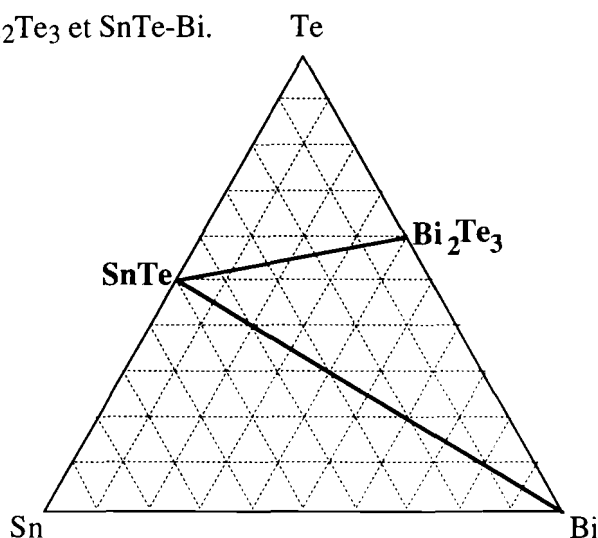


### CHAPITRE III

## DIFFRACTION DES RAYONS X, CALORIMETRIE ET SPECTROMETRIE MÖSSBAUER

### III-1 : ETUDE DU SYSTEME BISMUTH-ETAIN-TELLURE

Le système ternaire Bi-Sn-Te (fig.III-1) a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche [31-34, 98-104]. La plupart de ces études ont porté sur la section quasi-binaire SnTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> mais celles-ci ont abouti à des résultats souvent contradictoires. Aussi nous a-t-il semblé intéressant de reprendre l'étude du système ternaire Bi-Sn-Te et en particulier celle des sections SnTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> et SnTe-Bi.



**Figure III-1** : Système ternaire Bi-Sn-Te montrant les sections quasi-binaires étudiées.

Dans la littérature un grand nombre de travaux ont été consacrés à l'étude de la substitution d'atomes d'étain par des atomes de plomb [82-84, 105-108] et de germanium [28, 109] dans le composé SnTe. Malgré cette littérature très abondante et bien que Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> et Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> possèdent des propriétés thermoélectriques intéressantes [71, 110], aucune étude à notre connaissance n'a été effectuée sur l'effet de la substitution dans SnTe des atomes d'étain par des atomes d'antimoine ou de bismuth. L'étude de la section

SnTe-Bi nous a permis de tracer pour la première fois le diagramme d'équilibres entre phases de cette section et de caractériser les environnements des atomes d'étain et de tellure.

### III-1-1 : Etude de la section SnTe-Bi

Nous avons préparé une trentaine d'échantillons regroupés en deux séries selon le traitement thermique utilisé.

Tous les échantillons ont été synthétisés à partir des éléments, mis en proportions stoechiométriques dans des ampoules de silice préalablement nettoyées à l'eau régale, rincées à l'eau distillée puis séchées à l'alcool et portées à l'étuve au moins 2 heures. Avant d'introduire le mélange pesé dans les ampoules, celles-ci sont graphitées par cracking d'acétone puis sont scellées sous vide secondaire ( $10^{-5}$  torr).

Les compositions des échantillons sont exprimées en pourcentage atomique ( $\rho$ ) de bismuth (% at. Bi) qui est défini de la façon suivante :

$$\rho = \frac{\text{at. Bi} \times 100}{\text{at. Sn} + \text{at. Bi}}$$

Les programmes de traitements thermiques sont les suivants :

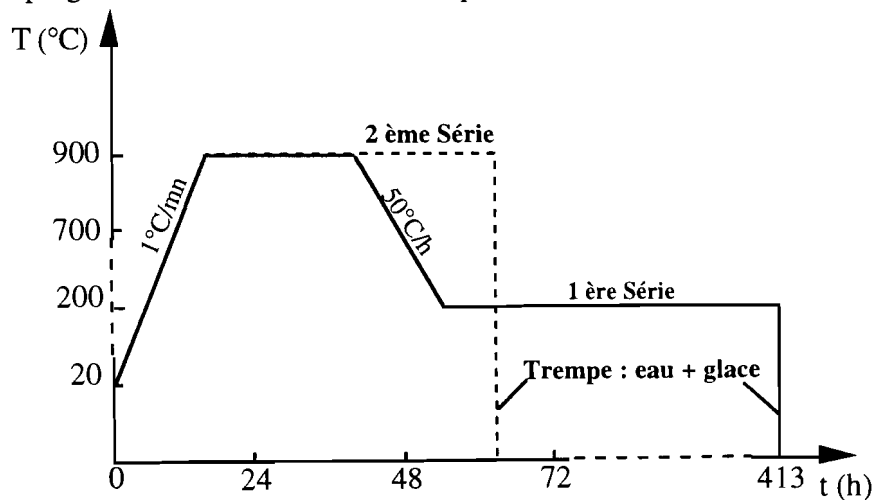


Figure III- 2 : Programmes de traitement thermique.

- les échantillons de la première série, sont portés progressivement à 900°C, maintenus à cette température pendant 24 heures puis refroidis lentement à raison de

50°C/heure jusqu'à 200°C . Après un recuit prolongé de 15 jours à cette température, les échantillons sont trempés dans un mélange eau + glace.

- pour la deuxième série, les échantillons sont également portés à 900°C, après un recuit de 48 heures à cette température, ils sont trempés dans un mélange eau + glace.

Après traitement thermique, les échantillons sont caractérisés par diffraction des rayons X, analyses thermique et enthalpique différentielles et spectrométrie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  et  $^{125}\text{Te}$ .

### a) Analyse radiocristallographique

#### \* Identification des phases en présence

Quel que soit le traitement thermique utilisé et pour une même composition, les diffractogrammes de poudre sont identiques.

Pour les compositions  $\rho \leq 4$ , les diffractogrammes présentent uniquement les raies de diffraction caractéristiques de SnTe légèrement décalées.

Pour les compositions comprises entre  $4 \leq \rho \leq 99$ , les diffractogrammes présentent les raies caractéristiques de SnTe (légèrement décalées) auxquelles se superposent les raies du bismuth. Le nombre et l'intensité des raies appartenant au bismuth augmentent avec le pourcentage atomique de bismuth, tandis que ceux de SnTe varient en sens inverse.

On observe pour cette section :

- une solution solide primaire de faible étendue basée sur SnTe, notée  $\langle \text{SnTe} \rangle$  ;
- un large domaine biphasé où le bismuth est en équilibre avec  $\langle \text{SnTe} \rangle$ .

L'ensemble des observations est schématisé par la figure III-3a ci-dessous :

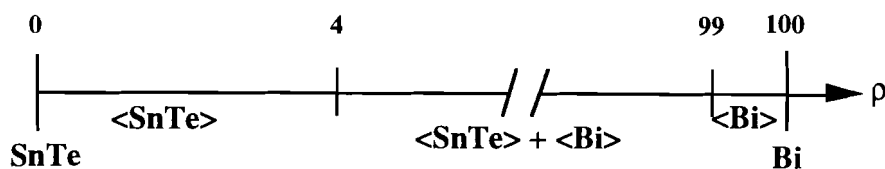


Figure III-3a : Représentation schématique d'existence de phases dans la section SnTe-Bi.

\* *Mise en évidence de la solution solide basée sur SnTe*

La mise en évidence de la solution solide basée sur SnTe est illustrée par l'évolution du paramètre et du volume de la maille cubique en fonction de la composition pour les compositions proches de SnTe (fig. III-3b). Le composé SnTe cristallise dans le système cubique à faces centrées de type NaCl (groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ ) avec pour paramètre de maille  $a = 6,303\text{\AA}$ .

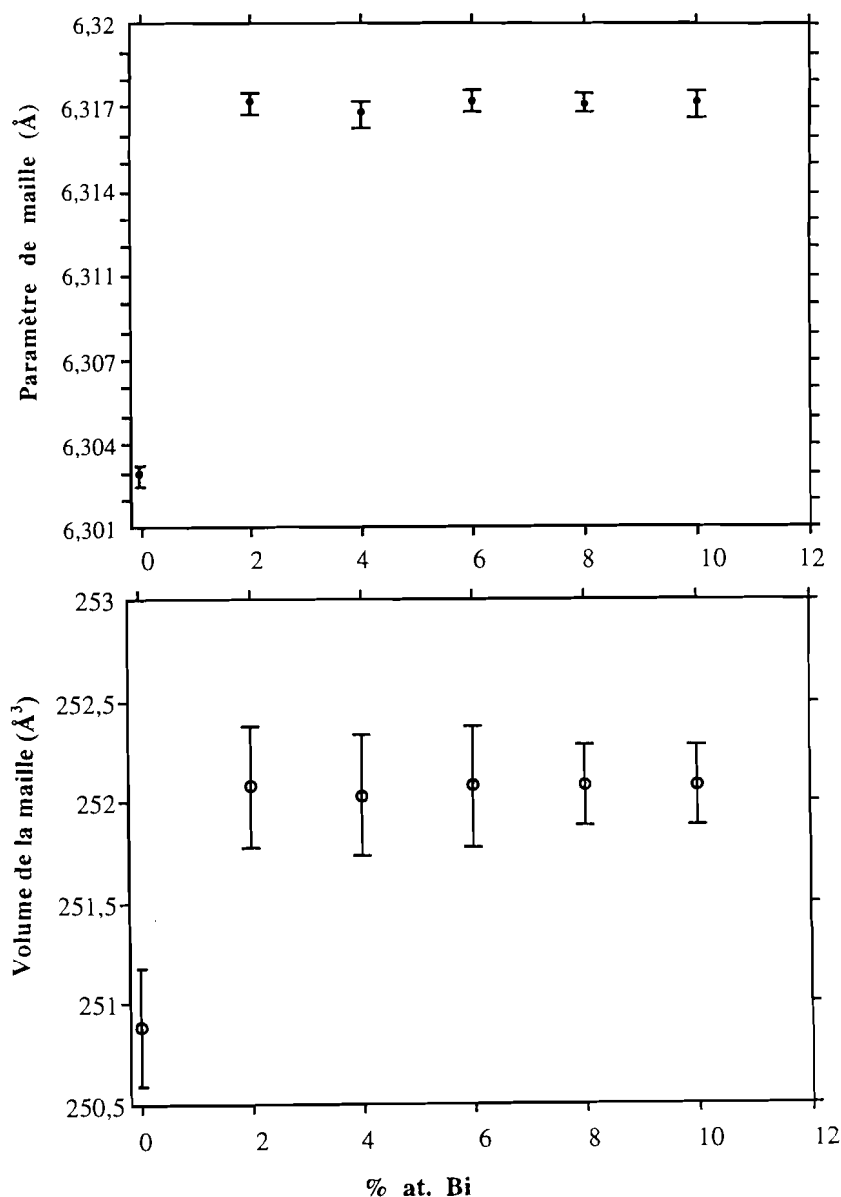


Figure III-3b : *Courbes de variation du paramètre et du volume de la maille de SnTe en fonction du pourcentage atomique de Bi.*



La variation du paramètre a permis d'évaluer le domaine de solubilité du bismuth dans SnTe (<SnTe>). La limite de cette solution solide est d'environ 2 % at. Bi à la température ambiante. Pour préciser cette limite une étude complémentaire serait nécessaire.

Le domaine très étroit de solution solide basée sur le bismuth <Bi>, presque inexistant à la température ambiante, n'a pas pu être déterminé.

### *b) Diagramme d'équilibres entre phases*

Les mesures de diffraction des rayons X et d'analyses thermique (ATD) et enthalpique différentielles (DSC) ont permis de tracer le diagramme d'équilibres entre phases de la figure III-4.

Ce diagramme présente :

- deux domaines de solutions solides, l'un basé sur SnTe (<SnTe>) et l'autre, très étroit à la température ambiante basé sur Bi (<Bi>) ;
- un invariant dont le palier se situe à 267°C ;
- un large domaine biphasé à l'état solide où coexistent les limites des solutions solides primaires <SnTe> et <Bi> ;
- deux domaines biphasés où le liquide est en équilibre avec <SnTe> et <Bi> respectivement.

La courbe de Tammann relative au palier à 267°C présente un maximum pour la composition de 80 % at. Bi, ce palier correspond à celui de l'eutectique du système dont la réaction de cristallisation est la suivante :



Ces résultats sont en accord avec l'analyse radiocristallographique. L'étendue des deux solutions solides primaires varie avec la température, celle-ci est très faible à la

température ambiante et maximale dans les deux cas, à la température de cristallisation de l'eutectique (267°C).

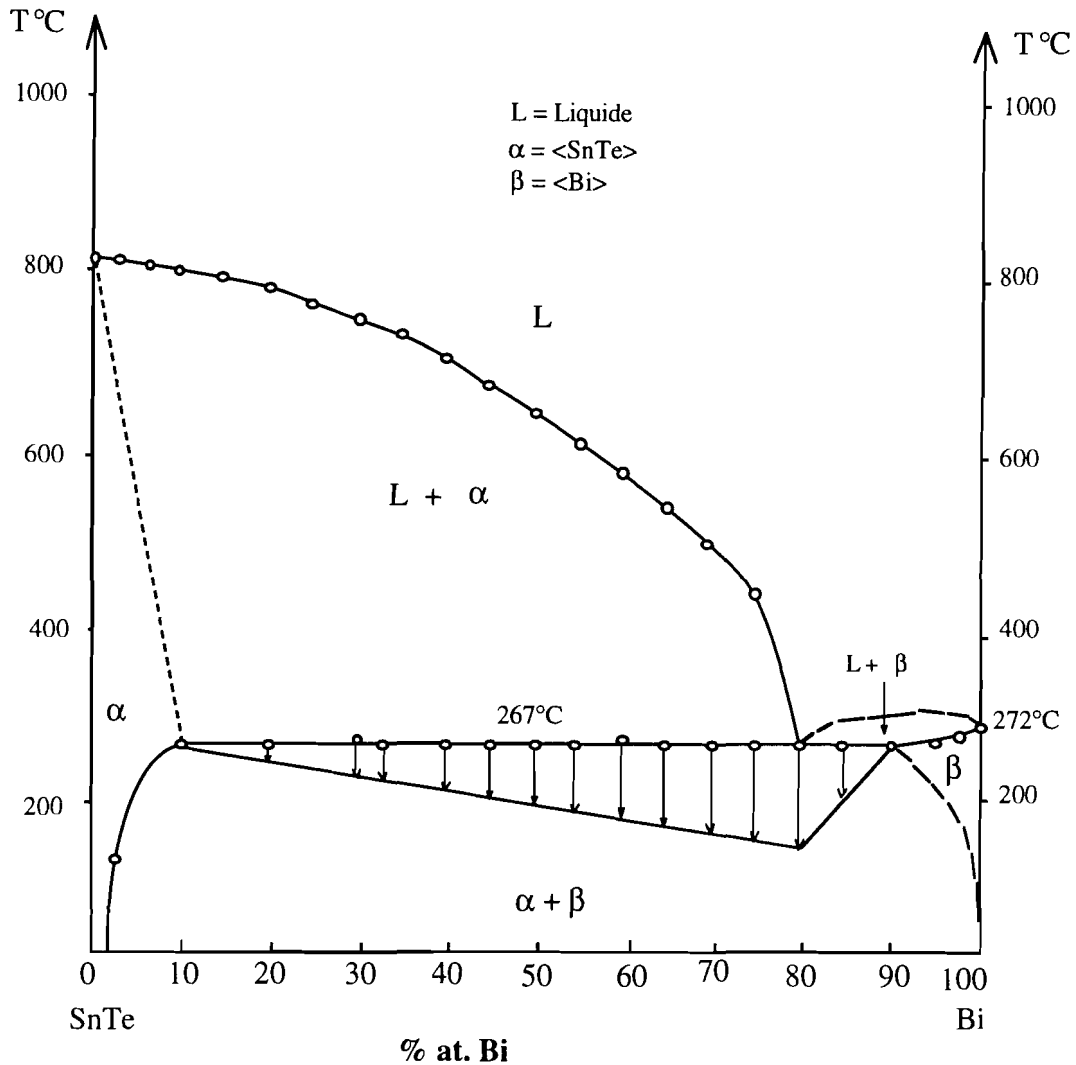


Figure III-4 : Diagramme d'équilibres entre phases de la section SnTe-Bi (notre étude).

En conclusion nous pouvons dire que le diagramme d'équilibres entre phases de ce système est un diagramme à simple eutectique, et aucun composé intermédiaire entre SnTe et Bi n'est observé.

c) Spectrométrie Mössbauer

\* Cas de  $^{119}\text{Sn}$

La figure III-5 rassemble les spectres expérimentaux obtenus pour  $^{119}\text{Sn}$ . Ils présentent tous une absorption principale dans le domaine de déplacement isomérique ( $\delta$ ) caractéristique de l'étain (II).

Pour certaines compositions, une très faible absorption (moins de 7%) pour des valeurs de  $\delta$  voisines de 0 mm/s indique la présence d'une faible proportion d'oxyde d'étain (type  $\text{SnO}_2$ ) probablement formée au moment de la synthèse par attaque de la silice. Dans le tableau III-1, sont résumés les paramètres Mössbauer correspondants.

**Tableau III-1** : Paramètres Mössbauer relatifs à  $^{119}\text{Sn}$  à  $-193^\circ\text{C}$  de la section SnTe-Bi

$\delta/\text{BaSnO}_3$  = déplacement isomérique par rapport à  $\text{BaSnO}_3$

$\Gamma$  = largeur à mi-hauteur de la raie d'absorption,  $\Delta$  = éclatement quadripolaire

A = absorption,  $\chi^2$  = paramètre de contrôle de la qualité de l'affinement

Composition (% at. Bi)	$\delta/\text{BaSnO}_3$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	A (%)	$\chi^2$
0	3,35 (4)	0,89 (1)	-	18,80	1,20
1	3,44 (2)	1,26 (2)	0,26 (5)	17,82	0,55
2	3,44 (1)	1,26 (2)	0,26 (4)	19,35	0,44
4	3,45 (3)	1,28 (3)	0,31 (5)	21,63	0,72
5	3,45 (2)	1,22 (2)	0,22 (4)	12,71	0,49
10	3,45 (3)	1,43 (4)	0,29 ( )	10,70	0,70
50	3,47 (2)	1,01 (4)	0,14 (4)	11,03	0,74

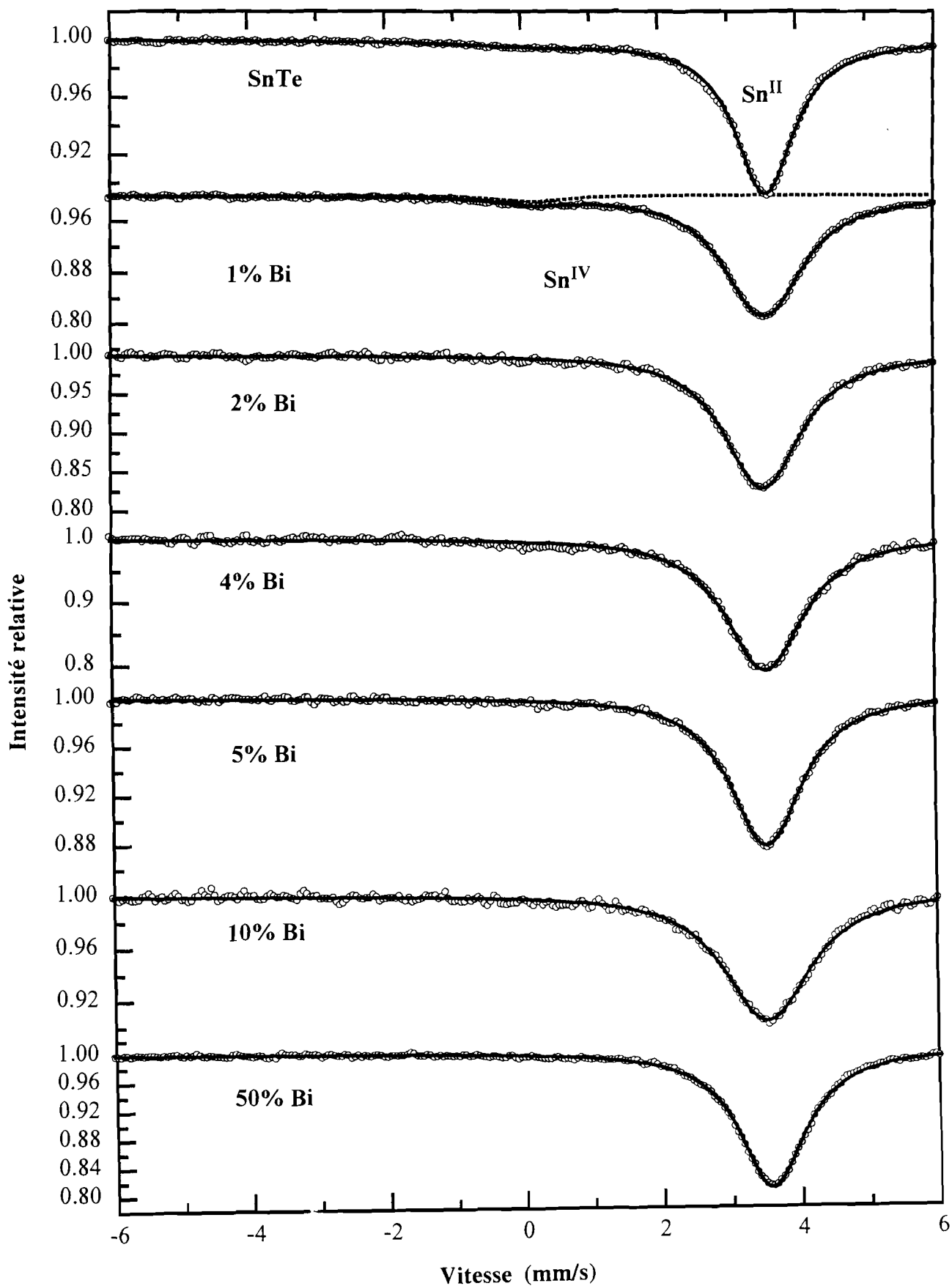


Figure III-5a : Spectres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  relatifs à la section SnTe-Bi enregistrés à  $-193^\circ\text{C}$ .

Le déplacement isomérique ( $\delta$ ) et la largeur à mi-hauteur ( $\Gamma$ ) obtenus pour SnTe confirment la description cristallographique de ce composé [110]. La valeur du déplacement isomérique ( $\delta = 3,35$  (4) mm/s) correspond à un étain au degré d'oxydation II dans un environnement octaédrique non déformé ( $\Delta = 0$  mm/s) et unique ( $\Gamma = 0,89$  mm/s).

Pour les compositions inférieures à 2% at. Bi, l'introduction de Bi dans la structure de SnTe se traduit par une légère augmentation du déplacement isomérique (d'environ 3%), une augmentation importante de la largeur de raie (d'environ 40%) et l'apparition d'un éclatement quadripolaire non résolu de 0,26 mm/s.

Le déplacement isomérique est caractéristique de l'étain au degré d'oxydation II ( $\text{Sn}^{\text{II}}$ ) en sites octaédriques. La valeur non nulle de l'éclatement quadripolaire indique l'absence de distribution symétrique de la densité électronique des électrons "s" autour du noyau  $^{119}\text{Sn}$ , et caractérise une distorsion de l'environnement de l'atome d'étain.

Cette distorsion provoquée par la substitution Sn-Bi, confirme l'existence de la solution solide  $\langle \text{SnTe} \rangle$ . L'augmentation importante de la largeur de raie traduit le désordre statistique de la structure entraîné par la substitution Sn-Bi. La figure III-5b représente la variation du déplacement isomérique en fonction de  $\rho$ .

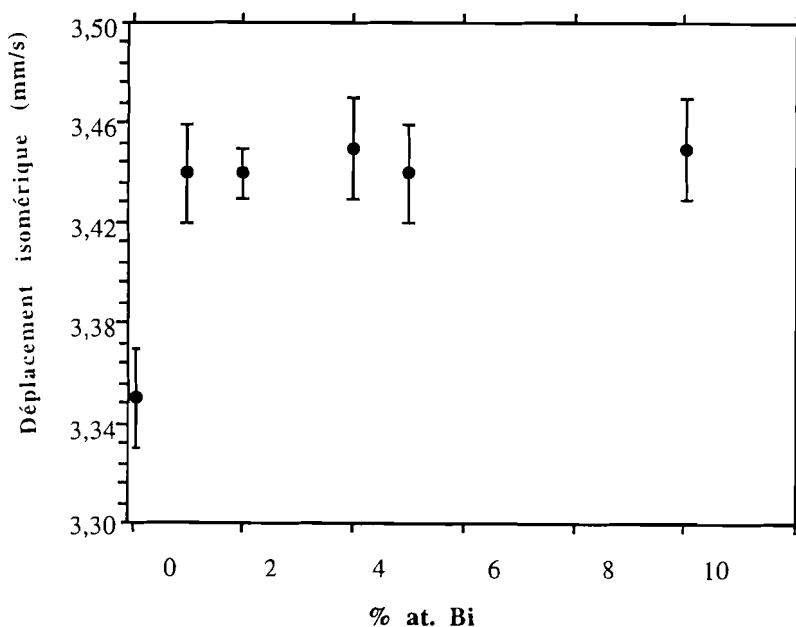


Figure III-5b : Evolution du déplacement isomérique de la section SnTe-Bi en fonction du pourcentage atomique de Bi.

Le déplacement isomérique ( $\delta$ ) augmente légèrement en fonction du pourcentage atomique de Bi entre SnTe et 2 % at. Bi, puis reste à peu près constant pour les autres compositions. L'augmentation de " $\delta$ " indique une augmentation du caractère ionique des liaisons Sn-Te dans la solution solide <SnTe>. Elle confirme les observations faites par diffraction des rayons X (augmentation du paramètre de maille) et le tracé du diagramme d'équilibres entre phases.

Pour les compositions supérieures ou égales à 2 % at. Bi, les valeurs constantes du déplacement isomérique s'expliquent puisque dans tout ce domaine, la composition de la limite de la solution solide <SnTe> est en équilibre avec <Bi>.

*\* Cas de  $^{125}\text{Te}$*

Les spectres expérimentaux sont représentés sur la figure III-6 et les paramètres Mössbauer obtenus par analyse des spectres sont rassemblés dans le tableau III-2.

**Tableau III-2 :** Paramètres Mössbauer relatifs à  $^{125}\text{Te}$  de la section SnTe-Bi à  $-268^\circ\text{C}$

$\delta/\text{Mg}_3\text{TeO}_6$  = déplacement isomérique par rapport à  $\text{Mg}_3\text{TeO}_6$

$\Gamma$  = largeur à mi-hauteur de la raie d'absorption,  $\Delta$  = éclatement quadripolaire

$A$  = l'absorption,  $\chi^2$  = paramètre de contrôle de la qualité de l'affinement

Composition (% at. Bi)	$\delta/\text{Mg}_3\text{TeO}_6$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	A (%)	$\chi^2$
0	1,27 (3)	6,57 (1)	-	5,50	0,86
3	1,32 (4)	6,09 (1)	-	5,87	0,63
15	1,40 (4)	6,93 (1)	-	7,48	0,55
50	1,34 (3)	6,73 (2)	-	3,67	0,74
66	1,43 (6)	7,06 (2)	-	4,93	0,61

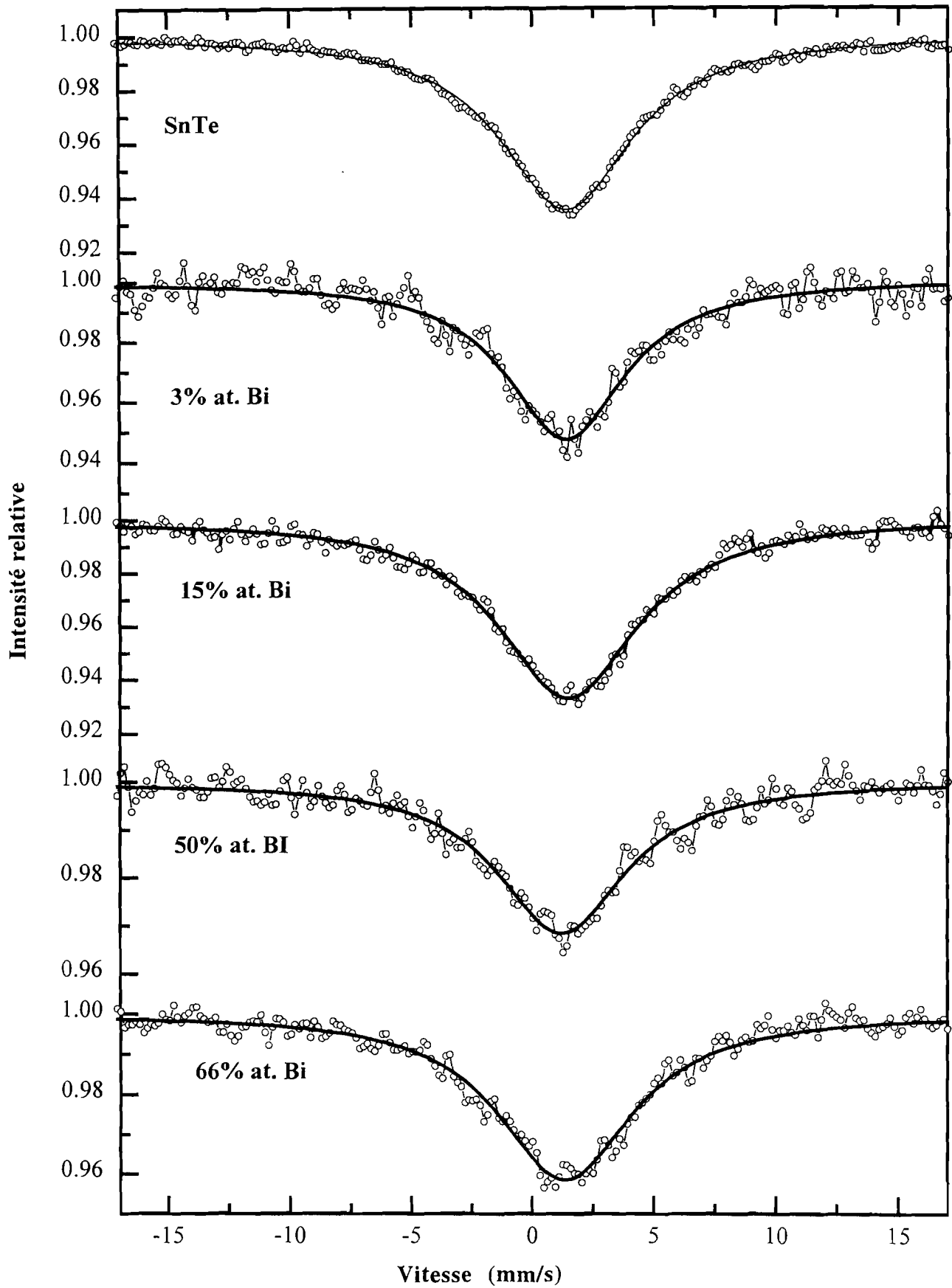


Figure III-6 : Spectres Mössbauer de  $^{125}\text{Te}$  relatifs à la section SnTe-Bi enregistrés à  $-268^\circ\text{C}$ .

Tous les spectres Mössbauer obtenus se présentent sous forme d'une bande large assez symétrique avec un éclatement quadripolaire nul. Dans l'ensemble les paramètres ( $\delta$  et  $\Gamma$ ) évoluent très peu en fonction du pourcentage atomique de Bi. Ils sont caractéristiques de tellure au degré d'oxydation (-II)  $\text{Te}^{-\text{II}}$  dans des sites octaédriques.

Pour le tellure la valeur élevée de la largeur naturelle d'absorption ( $\Gamma = 5,02$  mm/s) rend la discussion assez délicate sur la détermination du nombre de sites cristallographiques occupés par les atomes de tellure. La comparaison des paramètres expérimentaux mesurés à ceux des composés usuels, en particulier la largeur à mi-hauteur, permet de conclure que les atomes de tellure occupent un seul site cristallographique (octaédrique) et ont un environnement plutôt symétrique.

La valeur du déplacement isomérique " $\delta$ " passe de 1,27 mm/s pour SnTe à 1,32 mm/s pour la composition 3 % at. Bi. La faible variation du déplacement isomérique (environ 5 %) indique que la densité électronique "s" au noyau du tellure est peu affectée par la substitution Sn-Bi.

#### ***d) Conclusion sur la section SnTe-Bi***

En conclusion, les mesures d'analyses thermiques (ATD et DSC) et de diffraction des rayons X ont permis de tracer pour la première fois le diagramme d'équilibres entre phases de la section SnTe-Bi. Ce diagramme présente :

- un eutectique à 80 % at. Bi cristallisant à 267°C ;
- deux domaines de solutions solides primaires de faibles étendues, de 2% at. Bi pour <SnTe> et très faible et non déterminé pour <Bi> à la température ambiante.

Les paramètres obtenus par spectrométrie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  et de  $^{125}\text{Te}$  indiquent que ces deux atomes sont dans toutes les compositions, au degré d'oxydation II (Sn) et -II (Te) et occupent chacun un seul site cristallographique. Leurs environnements restent dans les deux cas octaédriques et légèrement distordus. Nous avons observé dans la faible zone de solution solide basée sur SnTe que la solubilité du bismuth dans le



réseau de ce composé se fait par un mécanisme de substitution, avec dilatation de la maille du réseau hôte (SnTe) due à l'augmentation du paramètre  $a$ . Le paramètre de maille reste constant dans tout le domaine biphasé où la composition de la limite de solution solide <SnTe> est en équilibre avec le bismuth.

Les résultats obtenus par spectrométrie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  et  $^{125}\text{Te}$  confirment le tracé du diagramme d'équilibres entre phases.

### III- 1-2 : Etude de la section SnTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

Cette étude a porté sur un grand nombre d'échantillons dont les compositions ( $\rho$ ) ont été définies en pourcentage molaire de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> :

$$\rho = \frac{\text{mole de Bi}_2\text{Te}_3 \times 100}{\text{mole de Bi}_2\text{Te}_3 + \text{mole de SnTe}}$$

Deux séries d'échantillons ont été préparées, selon le protocole suivant :

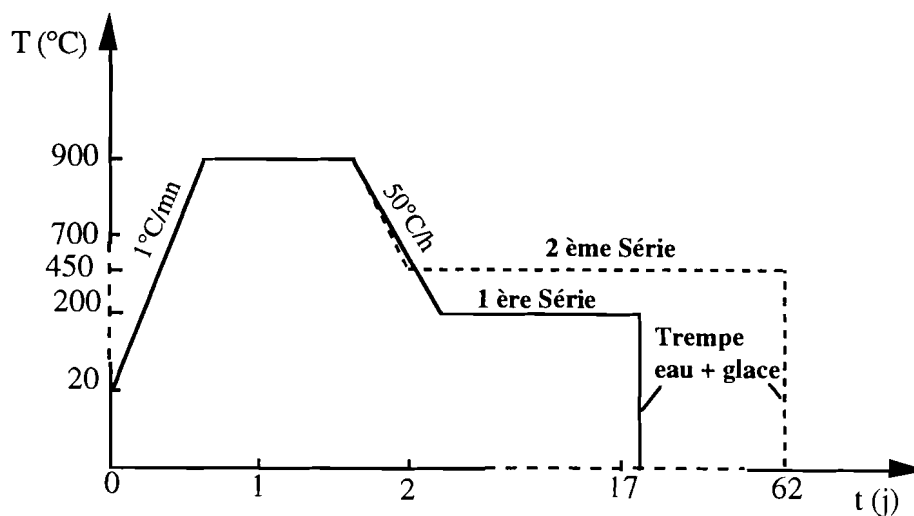


Figure III-7 : Programmes de traitement thermique.

Les échantillons sont portés à la fusion à 900°C, maintenus à cette température pendant 24 heures puis refroidis lentement (50°C/h) jusqu'à :

- 200°C (pour la première série), puis recuits pendant 15 jours et trempés dans un mélange eau+glace ;

- 450°C (pour la deuxième série), puis recuits pendant 60 jours et trempés dans un mélange eau+glace.

Après traitement thermique, les échantillons sont soumis aux différentes techniques d'analyse exposées précédemment.

#### *a) Analyse radiocristallographique*

##### *\* Identification des phases en présence*

Dans un premier temps nous avons caractérisé les composés de base SnTe et Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, qui vont servir de références dans la suite de notre étude.

##### *\* Caractérisation de SnTe*

Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de SnTe synthétisé pour cette étude est en parfait accord avec les données de la littérature [111] (système cubique,  $a = 6,303 \text{ \AA}$ , groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ ).

La masse volumique que nous avons mesurée ( $6,49 \text{ g/cm}^3$ ) est en accord avec la valeur publiée ( $6,53 \text{ g/cm}^3$ ) [1].

##### *\* Caractérisation de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>*

De la même manière, nous avons pu indexer le diffractogramme de poudre de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Il faut toutefois remarquer que dans ce cas, l'accord entre les données observées et celles publiées [25] est moins parfait car on note quelques inversions d'intensité des raies due à l'existence d'une orientation préférentielle pour ce composé et un dédoublement de certaines raies qui peut s'expliquer par l'existence d'un domaine de composition autour de ce composé. En effet, tout écart par rapport à la composition

stoechiométrique doit entraîner nécessairement une légère variation des paramètres de maille du composé.

**\* Etude des compositions de la section  $\text{SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$**

L'analyse des diffractogrammes de poudre des échantillons recuits à 200°C (première série), permet de faire les observations suivantes :

- pour les compositions  $\rho < 9$ , on observe uniquement les raies de SnTe mais celles-ci sont décalées, ce qui indique la présence d'une solution solide basée sur SnTe. Cette solution solide s'écrira :  $\langle \text{SnTe} \rangle$ .

A partir de la composition  $\rho = 11$ , on observe des épaulements qui représentent la naissance de nouvelles raies; celles-ci s'intensifient au voisinage de la composition 50% en mole  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ;

- pour la composition  $\rho = 50$ , on n'observe plus les raies de  $\langle \text{SnTe} \rangle$ , seules les raies nouvelles précédemment observées sont présentes. Dans la mesure où ces raies ne correspondent pas à celles de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ni à celles d'un composé binaire ou ternaire du système Bi-Sn-Te, nous pouvons supposer qu'elles indiquent l'existence d'une phase intermédiaire dont la formule correspond à la composition  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$  ;

- pour les compositions  $50 < \rho < 74$ , on observe les raies de la phase nouvelle auxquelles se superposent à présent celles de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  légèrement décalées ;

- au delà de 74% en mole  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , on n'observe plus que les raies de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Leur déplacement permet de noter l'existence d'une solution solide basée sur  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  que nous notons  $\langle \text{Bi}_2\text{Te}_3 \rangle$ .

Pour les échantillons recuits à 450°C (deuxième série), l'analyse des diffractogrammes confirme les observations faites sur les échantillons de la première série.

La figure III-8a illustre l'ensemble des observations faites sur l'analyse des échantillons.

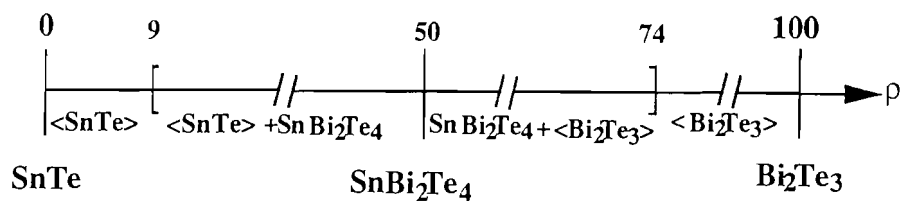


Figure III-8a : Représentation schématique d'existence de phases dans la section  $\text{SnTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

*\*Mise en évidence de la solution solide basée sur SnTe*

La figure III-8b illustre l'évolution du paramètre de maille  $a$  en fonction de la composition. On observe une diminution de  $a$  proportionnelle à la composition en accord avec la loi de Végard jusqu'à une valeur limite d'environ 8 % en mole de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ; cette composition constitue donc la limite de la solution solide basée sur SnTe ( $\text{<SnTe>}$ ).

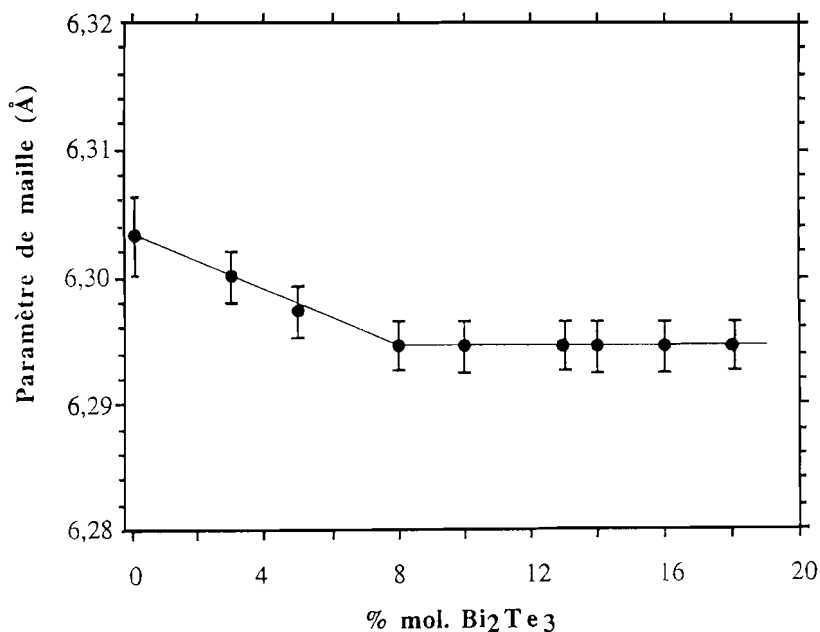


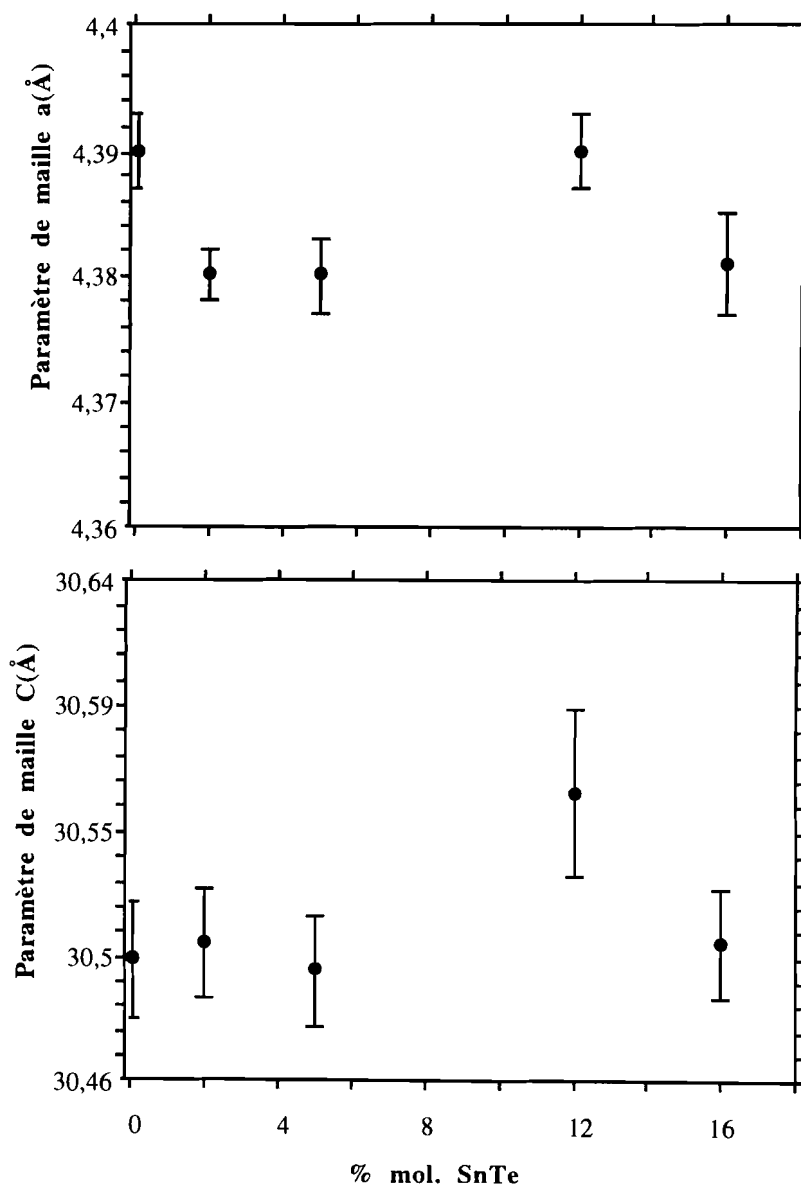
Figure III-8b : Evolution du paramètre de maille de SnTe en fonction du pourcentage molaire de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

*\*Mise en évidence de la solution solide  
basée sur  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$*

Le composé  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  cristallise dans le système rhomboédrique (groupe d'espace  $\overline{\text{R3m}}$ ), la maille hexagonale correspondante a pour paramètres :

$$a = 4,39 (3)\text{Å} \text{ et } c = 30,50(2)\text{Å}$$

Pour les compositions du domaine basé sur  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , nous avons calculé les paramètres de la maille hexagonale ( $a$  et  $c$ ) et représenté leur évolution en fonction de la composition sur la figure III-8b.



**Figure III-8b** : Evolution des paramètres de maille de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  en fonction de la proportion molaire de  $\text{SnTe}$ .

Dans ce domaine, on observe un dédoublement de certaines raies aux grand angles qui rend difficile leur indexation dans la maille de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . On observe une dispersion des valeurs des paramètres  $a$  et  $c$ , cette évolution ne suit donc pas la loi de Végard.

Ce type de comportement a déjà été observé dans les quasi-binaires de la famille  $\text{MTe-Bi}_2\text{Te}_3$  ( $\text{M} = \text{Pb}, \text{Ge}, \text{Gd}$ ) [112-116]. Ces travaux montrent que l'incorporation d'atomes métalliques  $\text{M}$  dans le réseau de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  se fait de la même façon que celle de l'excès de Bi dans  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  non stoechiométrique dans le système Bi-Te [117-118]. En effet, selon les conditions de synthèse, les atomes de Bi en excès occupent progressivement les sites octaédriques vacants du gap de Van der Waals en fonction du rapport ( $\frac{\text{M}}{\text{Te}}$ ) et constituent ainsi des couches intercalées entre les couches de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Ceci conduit à une succession de phases stoechiométriques très proches plutôt qu'à un domaine de solution solide. Il s'agit donc d'une intercalation ne pouvant conduire à une variation des paramètres de maille (fig.III-8b) selon la loi Végard. Ceci a été déjà observé avec le système  $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-GeTe}$  [119-122] dans lequel le nombre de couches de GeTe intercalées entre les couches de  $\text{As}_2\text{Te}_3$  conditionne la stoechiométrie d'une série de phases de formule globale  $\text{As}_2\text{Ge}_n\text{Te}_{3+n}$ .

L'analyse par diffraction des rayons X permet de conclure que la section SnTe- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  comprend :

- une solution solide basée sur SnTe ( $\langle\text{SnTe}\rangle$ ) dont la limite se situe à 8% en mole de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ;
- un domaine d'intercalation de SnTe dans  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\langle\text{Bi}_2\text{Te}_3\rangle$ , dont la limite n'a pu être déterminée de façon précise ;
- une phase intermédiaire de formule  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$  dont le diffractogramme de poudre a été indexé, en accord avec les données bibliographiques publiées par Zhukova et Zaslavskii [27]. Les paramètres de la maille hexagonale sont :

$$a = 4,411\text{\AA} \text{ et } c = 41,511\text{\AA}.$$

*b) Diagramme d'équilibres entre phases*

Le diagramme d'équilibres entre phases a été tracé à partir des mesures d'ATD et de DSC effectuées sur l'ensemble des échantillons.

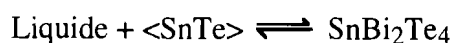
Les échantillons recuits à 200°C (première série), analysés en ATD ont permis de tracer un diagramme d'équilibres entre phases qui comporte 3 paliers d'invariants thermiques : à 600°C, 585°C et 402°C.

Pour les échantillons recuits à 450°C (deuxième série), les mesures d'ATD et de DSC nous ont permis de compléter le diagramme tracé à partir des premières mesures. Avec cette série seuls les paliers d'invariants thermiques à 600°C et 585°C sont observés.

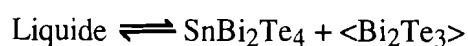
Ainsi le palier à 402°C, existant avec une faible intensité pour les échantillons recuits à 200°C, n'est plus visible lorsque le recuit est réalisé à 450°C. On peut donc admettre que l'effet thermique mis en jeu n'est pas une caractéristique de la section quasi-binaire SnTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Nous pensons qu'il s'agit de la trace d'un invariant ternaire proche de la section.

Le diagramme d'équilibres entre phases que nous avons établi est représenté sur la figure III-9. Il confirme les résultats de l'analyse radiocristallographique, en particulier la présence de deux domaines de solubilité, la solution solide <SnTe> et le domaine de solubilité de SnTe dans Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (<Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>>).

La courbe de TAMMANN du palier à 600°C permet de situer la composition de la phase intermédiaire à  $\rho = 50\%$  en mole Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Ce palier confirme l'existence de la phase intermédiaire de formule SnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> provenant d'une formation péritectique selon la réaction:



Le palier à 585°C correspond à celui de l'eutectique du système. A cette température, nous avons la réaction de cristallisation suivante :



Le tracé du diagramme d'équilibres entre phases permet de situer l'eutectique aux environs de 57% en mole Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

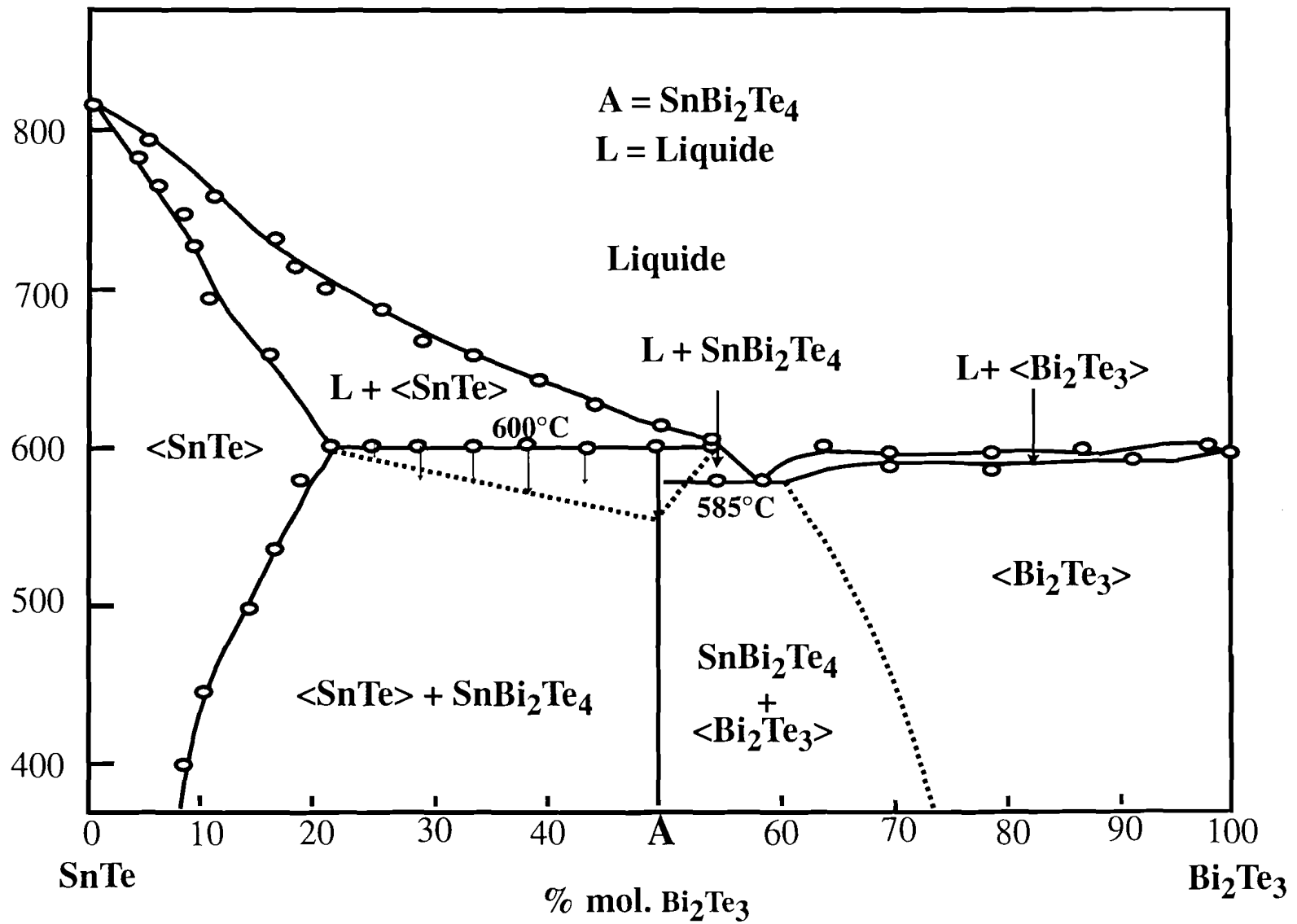


Figure III-9 : Diagramme d'équilibres entre phases de la section  $\text{SnTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$  selon notre étude.



*c) Spectrométrie Mössbauer*

*\*Cas de  $^{119}\text{Sn}$*

Pour les compositions de la section  $\text{SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ , les paramètres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  obtenus à partir de l'analyse des spectres de la figure III-10 sont reportés dans le tableau III-3. Leur étude permet de mettre en évidence les caractéristiques suivantes :

- pour les compositions comprises entre  $\text{SnTe}$  et 25% en mole de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , deux raies d'absorption sont présentes, l'une dont le déplacement isomérique  $\delta \approx 3,4$  mm/ est caractéristique de l'étain à l'état II dans un environnement octaédrique, et l'autre dont le déplacement isomérique voisin de 0 mm/s est caractéristique du dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  ( $\delta = 0$  mm/s,  $\Delta = 0,5$  mm/s) ;

- pour les compositions supérieures à 25 % en mole de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , les spectres présentent une seule raie de résonance dont le déplacement isomérique voisin de 3,35 mm/s est caractéristique de l'étain au degré d'oxydation II dans un environnement octaédrique.

Dans tout le domaine de composition étudié, la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic de l'étain II ( $\Gamma \approx 0,89$  mm/s) indique que l'étain occupe un seul site cristallographique et la valeur de l'éclatement quadripolaire ( $\Delta = 0$  mm/s) montre que son environnement est symétrique.

La présence de  $\text{SnO}_2$  uniquement dans le domaine de composition riche en solution solide basée sur  $\text{SnTe}$  ( $\langle \text{SnTe} \rangle$ ) indique que la formation de cette solution solide s'accompagne d'un phénomène d'oxydation de l'étain vraisemblablement par attaque de la silice.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons graphité les tubes de silice par cracking d'acétone pour une nouvelle série de synthèses. Ces échantillons ont subi le même traitement thermique que ceux de la deuxième série c'est-à-dire une fusion suivie d'un recuit à 450°C pendant deux mois.

Les mesures d'ATD, de DSC et de diffraction des rayons X ont donné les mêmes résultats que dans le cas des échantillons obtenus avec des tubes non graphités.

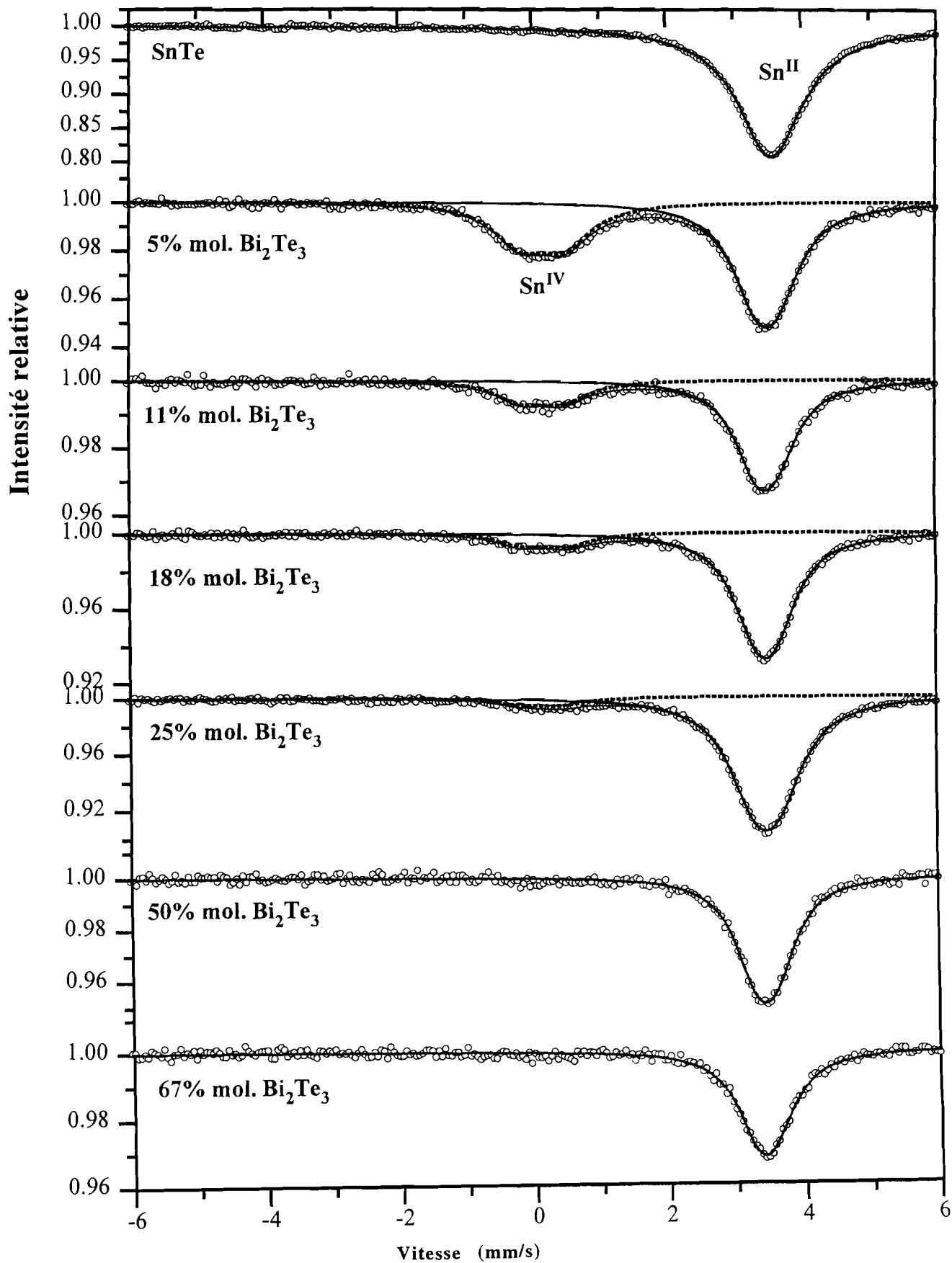


Figure III-10 : Spectres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  relatifs à la section  $\text{SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$  enregistrés à  $-193^\circ\text{C}$ .

La figure III-11 représente les spectres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  de deux échantillons de même composition (5 % en mole de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) obtenus (a) dans un tube de silice non graphité et (b) dans un tube graphité. On observe toujours les deux pics caractéristiques des états II et IV de l'étain. Cependant sur le spectre (b) de l'échantillon obtenu dans le tube graphité, l'intensité du pic attribué à  $\text{SnO}_2$  est fortement diminuée. Ceci confirme l'hypothèse de la très grande réactivité de la solution solide  $\langle\text{SnTe}\rangle$  vis à vis de la silice.

Tableau III-3 : Paramètres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  à  $-193^\circ\text{C}$  de la section  $\text{SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$

$\delta_i$  = déplacement isomérique du site  $i$  par rapport à  $\text{BaSnO}_3$

$\Gamma$  = largeur à mi-hauteur de la raie d'absorption

$\Delta$  = éclatement quadripolaire

% $\text{Bi}_2\text{Te}_3$	$\text{Sn}^{\text{IV}}$				$\text{Sn}^{\text{II}}$			
	$\delta_2$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	$C_2$ (%)	$\delta_1$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	$C_1$ (%)
0	-	-	-	-	3,35(4)	-	0,89(1)	100
5	0,08(6)	0,67(1)	0,99(2)	36,2	3,45(2)	-	1,01(7)	63,8
11	0,06(2)	0,64(4)	0,95(8)	24,5	3,43(4)	-	0,92(1)	75,5
18	0,09(2)	0,71(4)	0,90(8)	13,9	3,42(2)	-	0,95(7)	86,1
25	0,02(3)	0,56(9)	1,0(2)	6,8	3,41(2)	-	1,10(8)	93,2
50	-	-	-	-	3,37(4)	-	0,90(1)	100
66,67	-	-	-	-	3,35(4)	-	0,89(1)	100

$C_1$  et  $C_2$  sont les contributions respectives des pics relatifs à  $\text{Sn(II)}$  et  $\text{Sn(IV)}$ .

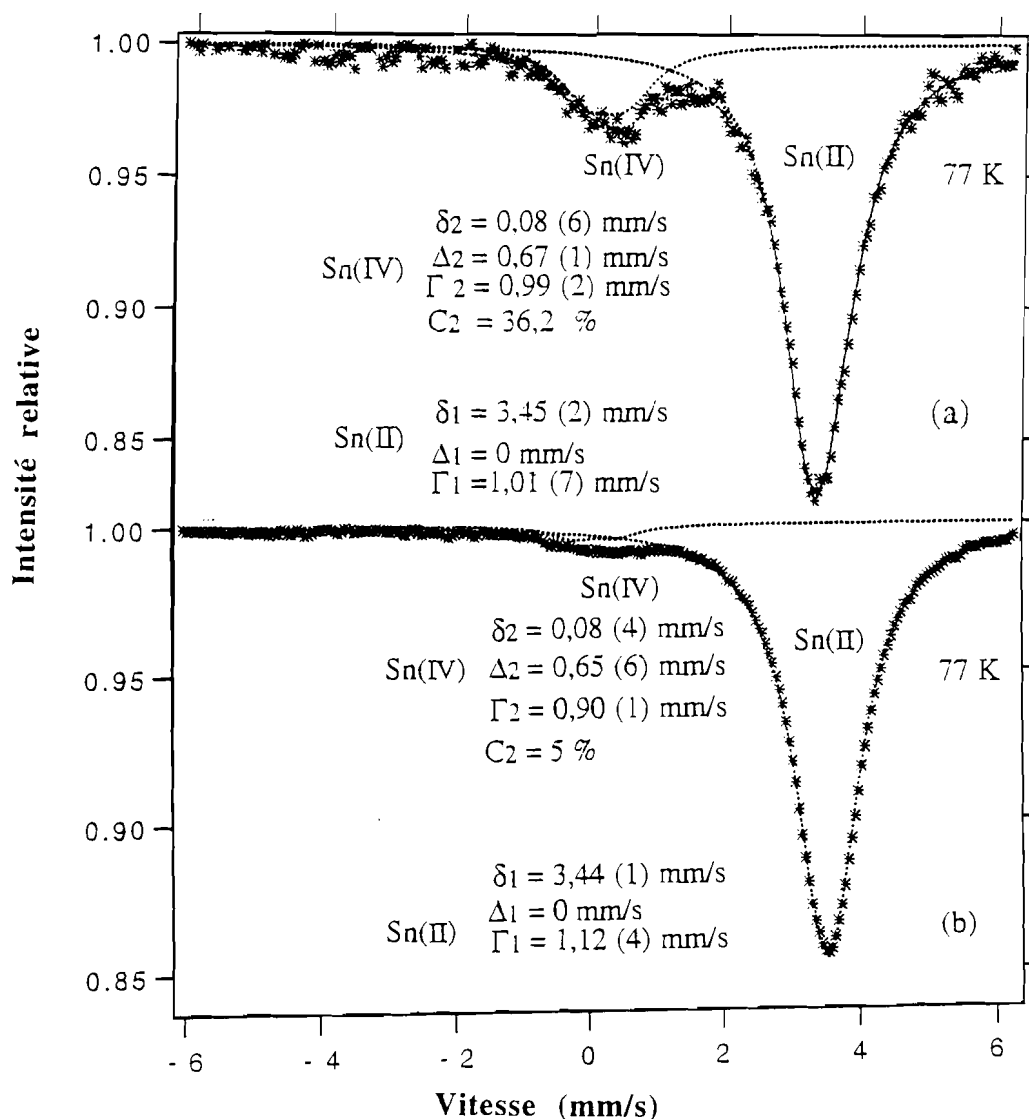


Figure III-11 : Spectres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  relatifs à la composition 5% en mole de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  dans un tube non graphité (a) et (b) dans un tube graphité.

L'évolution du déplacement isomérique relatif au pic d'absorption caractéristique de l'étain II en fonction du pourcentage en mole de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  est représentée sur la figure III-12.

Dans le domaine de solution solide  $\langle \text{SnTe} \rangle$ , le déplacement isomérique " $\delta$ " passe de 3,35 mm/s à 3,45 mm/s. La nette augmentation du déplacement isomérique avec l'introduction de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  traduit une augmentation du caractère ionique des liaisons Sn-Te. La contraction de la maille observée est donc imposée par les liaisons Bi-Te formées associées à la création de lacunes cationiques dans le réseau AB.

Dans le domaine biphasé compris entre  $\langle \text{SnTe} \rangle$  et  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$ , on observe une superposition des pics des deux phases en présence. La décroissance de la courbe  $\delta = f(\% \text{ mol. Bi}_2\text{Te}_3)$  indique une plus grande covalence des liaisons Sn-Te dans la phase  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$  par comparaison avec les liaisons Sn-Te de la solution solide  $\langle \text{SnTe} \rangle$ , à sa composition limite.

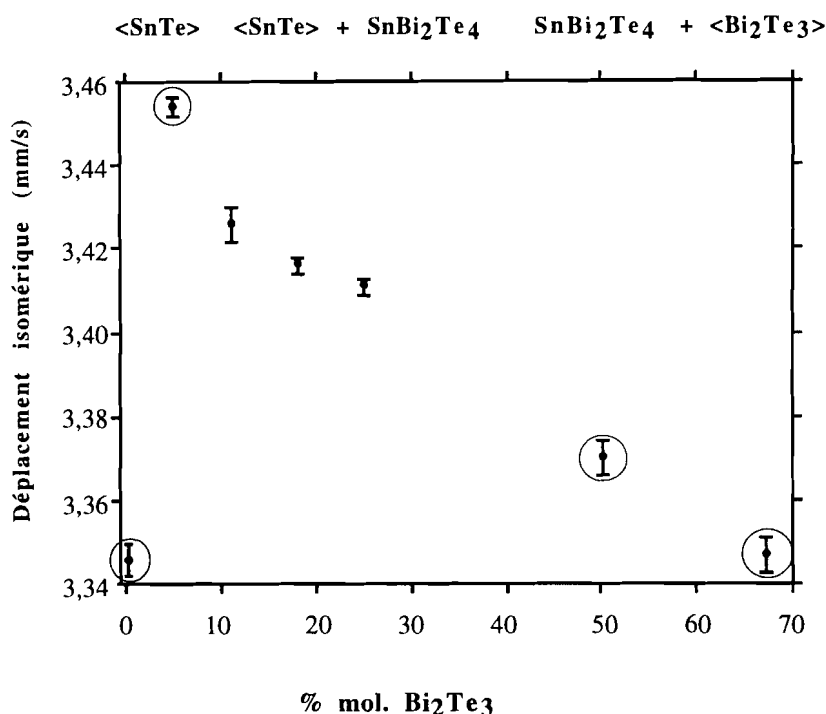


Figure III-12 : Evolution du déplacement isomérique relatif à  $\text{Sn}^{II}$  en fonction de la composition à  $-193^\circ\text{C}$ .

Pour la composition 50 % en mole de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , les valeurs du déplacement isomérique ( $\delta = 3,37 \text{ mm/s}$ ) et de l'éclatement quadripolaire ( $\Delta = 0 \text{ mm/s}$ ) sont en accord avec les résultats publiés [1, 103]. Elles sont caractéristiques du composé intermédiaire  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$ . Le déplacement isomérique légèrement supérieur à celui de  $\text{SnTe}$  montre que dans ce composé l'étain a un environnement octaédrique comparable.

Pour la composition 67 % en mole de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , la valeur du déplacement isomérique ( $\delta = 3,35 \text{ mm/s}$ ) est identique à celle de  $\text{SnTe}$ . Par ailleurs les résultats obtenus par analyses radiocristallographique et thermiques (ATD, DSC) ont montré qu'il n'existe pas dans la section  $\text{SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$  de composé défini de structure originale entre

$\text{SnBi}_2\text{Te}_4$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mais des compositions dues à l'intercalation de SnTe entre les couches de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Le spectre Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  pour cette composition (67 % en mole de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) est donc la résultante de la superposition des pics du composé  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$  et de celui de l'étain intercalé dans  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $\langle\text{Bi}_2\text{Te}_3\rangle$ ) à sa composition limite. Les paramètres Mössbauer ( $\delta = 3,35$  mm/s et  $\Delta = 0$  mm/s) identiques à ceux de SnTe montrent que cette intercalation ne modifie pas la nature des liaisons Sn-Te.

L'étude Mössbauer des compositions de la section SnTe- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  a permis de définir un certain nombre de caractéristiques.

Dans le domaine de solution solide  $\langle\text{SnTe}\rangle$  on observe l'augmentation du caractère ionique des liaisons Sn-Te lorsqu'on introduit  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Ceci traduit un effet concurrentiel important du Bi vis à vis du tellure et confirme l'existence d'interactions Sn-Te-Bi reliant deux octaèdres voisins. Ceci est en accord avec la formation de solution solide primaire de substitution Sn-Bi dans le réseau NaCl.

Les paramètres caractéristiques de l'étain dans la phase intermédiaire  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$  ont été définis. Ils montrent la différence structurale entre cette phase et la solution solide  $\langle\text{SnTe}\rangle$ . Par contre ils sont assez proches de ceux définissant le domaine de "solution solide" basée sur  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $\langle\text{Bi}_2\text{Te}_3\rangle$ ). Ces dernières valeurs sont en accord avec l'hypothèse de formation d'un domaine d'intercalation progressive de SnTe entre les couches de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , conduisant à la formation de couches SnTe sans interaction forte avec celles de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

*\* Cas de  $^{125}\text{Te}$*

Les spectres Mössbauer de  $^{125}\text{Te}$  sont représentés sur la figure III-13 et les paramètres obtenus à partir de l'analyse des spectres sont rassemblés dans le tableau III-4.

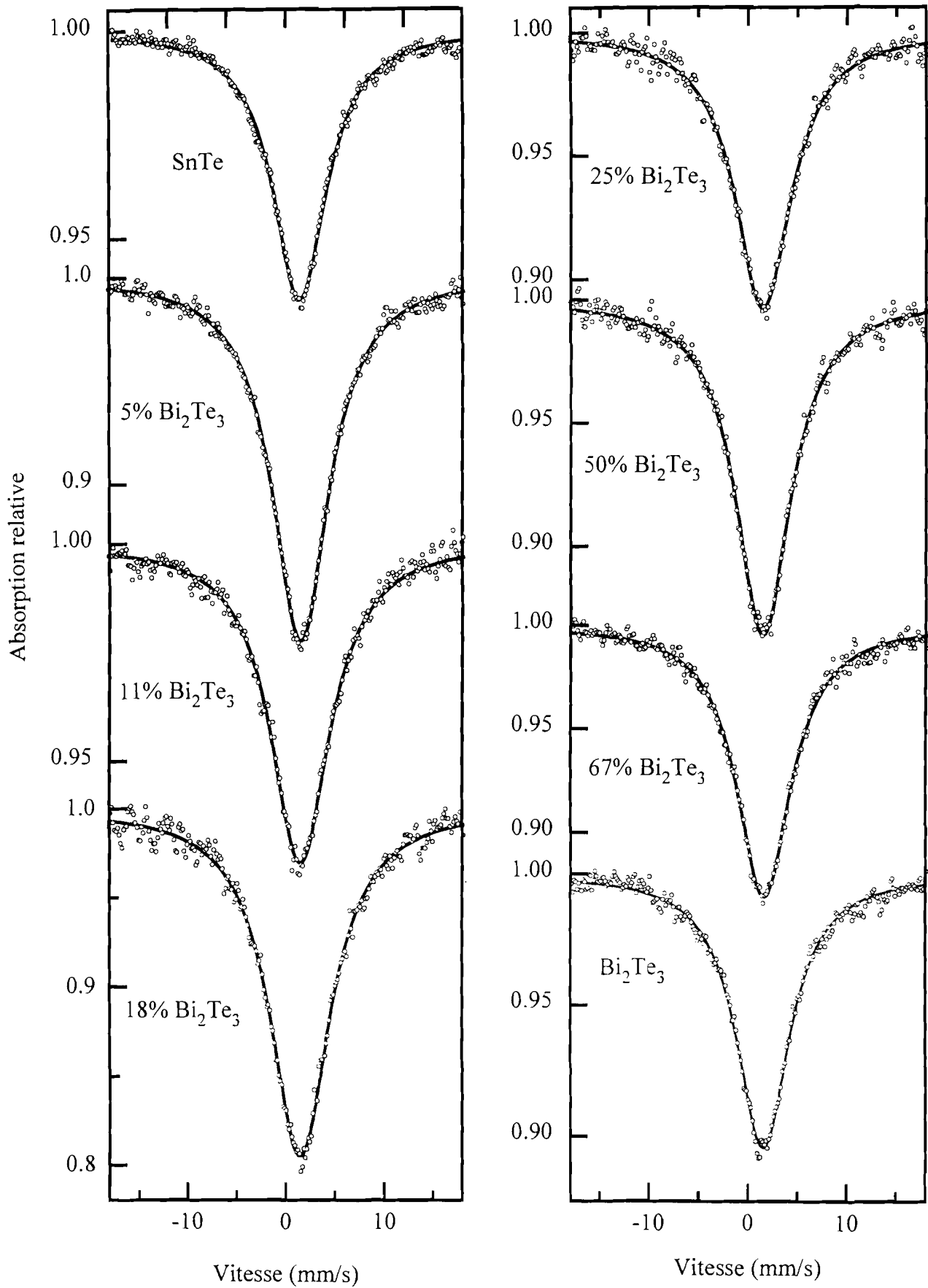


Figure III-13 : Spectres Mössbauer de  $^{125}\text{Te}$  relatifs à la section  $\text{SnTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$  enregistrés à  $-268^\circ\text{C}$ .

**Chapitre III : DIFFRACTION DES RAYONS X, CALORIMETRIE ET SPECTROMETRIE MÖSSBAUER**

Les spectres présentent tous un singulet avec un éclatement quadripolaire nul. Les valeurs du déplacement isomérique " $\delta$ " compris entre 1,27 et 1,43 mm/s sont toutes caractéristiques de tellure au degré d'oxydation (-II) en coordination octaédrique.

Comme nous l'avons déjà signalé, dans le cas des spectres Mössbauer du tellure la largeur naturelle élevée ( $\Gamma = 5,02$  mm/s) des raies rend difficile l'observation de faibles variations.

**Tableau III-4 :** Paramètres Mössbauer de  $^{125}\text{Te}$  à  $-268^\circ\text{C}$  de la section  $\text{SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$

$\delta$  = déplacement isomérique par rapport à  $\text{Mg}_3\text{TeO}_6$

$\Gamma$  = largeur à mi-hauteur de la raie d'absorption,  $\Delta$  = éclatement quadripolaire

$A$  = absorption,  $\chi^2$  = paramètre de contrôle de la qualité de l'affinement

% mol. $\text{Bi}_2\text{Te}_3$	$\delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	A (%)	$\chi^2$
0	1,27(3)	6,57(1)	-	5,50	0,86
5	1,31(2)	6,39(9)	-	18,20	0,53
11	1,35(2)	7,35(9)	-	7,90	0,50
18	1,34(2)	7,53(9)	-	20,67	0,60
25	1,33(2)	6,93(9)	-	11,78	0,53
50	1,38(2)	6,72(8)	-	14,04	0,61
67	1,43(2)	6,67(7)	-	13,65	0,62
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	1,43(2)	6,53(8)	-	11,10	0,54



Les valeurs de  $\Gamma$  se situent autour 6,5 mm/s pour les compositions monophasées et autour de 7,5 mm/s pour les domaines biphasés.

La figure III-14 illustre l'évolution du déplacement isomérique en fonction du pourcentage en mole de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

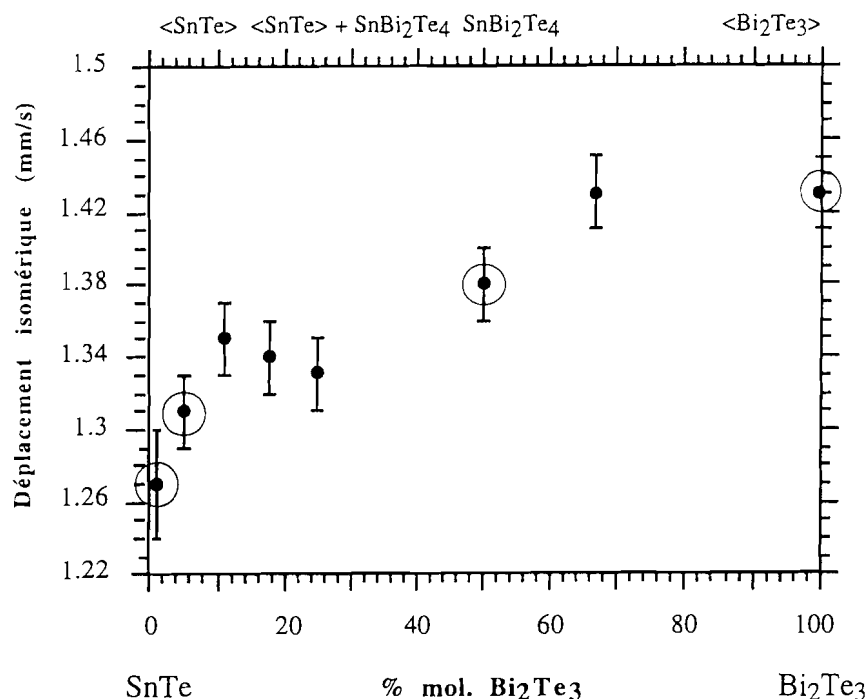


Figure III-14 : Courbe de variation du déplacement isomérique avec le pourcentage en mole de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Dans le domaine de solution solide basée sur  $\text{SnTe}$  ( $\langle \text{SnTe} \rangle$ ), compris entre 0 et 8% en mole de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  on observe une augmentation du déplacement isomérique  $\delta$  proportionnelle à la teneur à  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Cette augmentation indique une augmentation de la densité électronique s au noyau de l'atome de tellure et/ou une diminution de la densité électronique p correspondant à une diminution de l'effet d'écran. Cette diminution traduit un engagement des électrons de valence dans des liaisons plus covalentes. Parallèlement la spectrométrie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  ayant montré une augmentation du caractère ionique des liaisons Sn-Te dans ce domaine, l'augmentation de covalence du tellure est donc liée à la formation des liaisons Bi-Te en accord avec la contraction de la maille observée.

Dans le domaine biphasé formé par la coexistence des phases  $\langle \text{SnTe} \rangle$  et  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$ , la faible variation du déplacement isomérique correspond à la superposition des pics de ces deux phases en proportions variables. Ceci est en accord avec la légère augmentation de la largeur de raie.

Le composé intermédiaire  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$  est caractérisé par un déplacement isomérique pour  $^{125}\text{Te}$  de 1,38 mm/s. Cette valeur supérieure à celle de  $\text{SnTe}$  ( $\delta = 1,27$  mm/s) est en accord avec l'augmentation du nombre de liaisons Bi-Te à caractère plus covalent.

Les deux compositions situés à 67% et 100% en mole de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  constituent les limites du domaine  $\langle \text{Bi}_2\text{Te}_3 \rangle$ . Les valeurs du déplacement isomérique sont identiques ( $\delta = 1,43$  mm/s) et bien qu'il n'y ait pas de point intermédiaire, cette valeur constante est en accord avec la formation d'un domaine dans lequel  $\text{SnTe}$  s'intercale progressivement entre les couches de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sans forte interaction avec ces couches.

#### *d) Conclusion sur la section $\text{SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$*

L'étude de la section  $\text{SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$  a été réalisée par diffraction des rayons X sur poudre, analyse thermique et spectrométrie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  et  $^{125}\text{Te}$ .

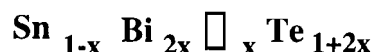
L'analyse des résultats expérimentaux a permis de tracer le diagramme d'équilibres entre phases (fig.III-9). Il met en évidence deux solutions solides primaires, l'une basée sur  $\text{SnTe}$  ( $\langle \text{SnTe} \rangle$ ) et l'autre basée sur  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $\langle \text{Bi}_2\text{Te}_3 \rangle$ ) ainsi que la formation d'un composé défini  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$  situé à 50% molaire. L'existence des deux domaines de solutions solides et de la phase  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$  est en accord avec les travaux de Odin et al. [8]. Nous n'avons pas isolé la phase  $\text{SnBi}_4\text{Te}_7$  situé 67% en mole de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  signalée par Abrikosov et al. [34].

En ce qui concerne  $\langle \text{SnTe} \rangle$  on observe une diminution du paramètre  $a$  de la maille cubique qui suit la loi de Végard. La spectrométrie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  montre que l'atome d'étain est à l'état d'oxydation II ( $3,35 \leq \delta \leq 3,45$  mm/s) et occupe un seul site cristallographique régulier ( $\Delta = 0$  mm/s). L'augmentation régulière du déplacement

isomérique  $\delta$  en fonction de la teneur en  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  correspond à une augmentation de la densité  $s$  au noyau traduisant une augmentation du caractère ionique de la liaison Sn-Te.

Les paramètres Mössbauer de  $^{125}\text{Te}$  indiquent que les atomes de tellure sont au degré d'oxydation -II ( $1,27 \leq \delta \leq 1,31$  mm/s) dans des sites octaédriques réguliers ( $\Delta = 0$  mm/s). L'augmentation de  $\delta$  correspond à une diminution de la densité  $p$  au noyau et traduit une augmentation de la covalence des liaisons Bi-Te en accord avec la contraction de la maille observée.

L'ensemble de ces observations est en accord avec la formation d'une solution solide de substitution de structure NaCl (cation / anion = 1). Cette solution solide peut être représentée par la formule :



qui correspond à l'évolution en composition dans le binaire  $(1-x)\text{SnTe}-x\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ou par la relation :



avec  $m = \frac{1}{1+2x}$  qui rend compte de la répartition atomique dans la structure.

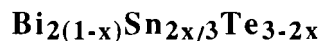
Dans le domaine  $\langle \text{Bi}_2\text{Te}_3 \rangle$  du système  $(1-x)\text{Bi}_2\text{Te}_3-x\text{SnTe}$  on n'observe pas d'évolution régulière des paramètres de la maille hexagonale.

Les paramètres Mössbauer de  $^{125}\text{Te}$  confirment l'état d'oxydation -II du tellure et la covalence des liaisons Bi-Te dans les couches ( $\delta = 1,43$  mm/s). La valeur constante du déplacement isomérique montre qu'il n'y a pas d'effet concurrentiel important entre les liaisons Sn-Te introduites et les liaisons Bi-Te. Ceci conduit à l'hypothèse d'existence d'un domaine d'intercalation de formule :



avec  $n = \frac{x}{1-x}$  correspondant à l'intercalation de  $n\text{SnTe}$  entre les couches de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Des valeurs entières de  $n$  peuvent conduire à la formation de phases stoechiométriques comme dans le système  $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-GeTe}$  [122].

Une autre hypothèse de formation de solution solide serait la formation de couches Sn / Bi avec l'intercalation des atomes d'étain en excès par rapport à la stoechiométrie  $A_2B_3$  dans les sites octaédriques vides du gap de Van der Waals. Cette solution solide pourrait s'écrire :



avec  $\text{Sn} \frac{x}{3}$  qui rend compte de la composition ou bien  $\mathbf{Bi}_{6(1-x)/m}\mathbf{Sn}_{2x/m}\mathbf{Te}_3$ ,  $\text{Sn}_{x/m}$   
 $m = \frac{1}{3-2x}$  qui rend compte de la répartition atomique dans la structure  $A_2B_3$ . Dans ce cas l'étain II est présent à la fois dans la couche et entre les couches (répartition aléatoire).

Ce processus d'intercalation peut expliquer la diversité des résultats dans ce domaine et l'existence de la composition  $\text{SnBi}_4\text{Te}_7$  correspondant à  $n = 4$  située à la limite de la solution solide.

### III-2 : ETUDE DU SYSTEME BISMUTH-ETAIN-SELENIUM

Au cours de cette étude nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la section SnSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

#### III-2 1 : Etude de la section SnSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Les travaux antérieurs concernant cette section SnSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ont abouti à des conclusions divergentes. Selon Hirai et al.[31] les deux binaires forment une solution solide illimitée, mais les travaux de Odin et al. [33] mettent en évidence la formation de deux solutions solides primaires et d'une phase intermédiaire non-stoechiométrique dont le domaine d'existence n'a pas été déterminé.

##### *a) Analyse radiocristallographique*

Pour préciser l'étude de ce domaine les échantillons ont été synthétisés soit à partir des éléments, soit à partir des séléniures binaires de base SnSe et Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Dans les deux cas, les proportions des mélanges réactionnels sont définies en pourcentage molaire de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> :

$$\rho = \frac{\text{mole Bi}_2\text{Se}_3 \times 100}{\text{mole SnSe} + \text{mole Bi}_2\text{Se}_3}$$

Les composés de départ SnSe et Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ont été synthétisés et caractérisés avant leur utilisation.

##### *\*Caractérisation de SnSe*

Le composé a été préparé à partir de l'étain en grenailles préalablement décapé et du sélénium commercial sous forme de poudre. Le mélange réactionnel est introduit dans une ampoule de silice scellée sous vide secondaire (10<sup>-5</sup> torr). Le protocole de synthèse est schématisé par la figure III-15a.

L'ampoule est portée progressivement (30°C/h.) à 800°C, température à laquelle elle est maintenue pendant 4 jours avant d'être refroidie lentement.

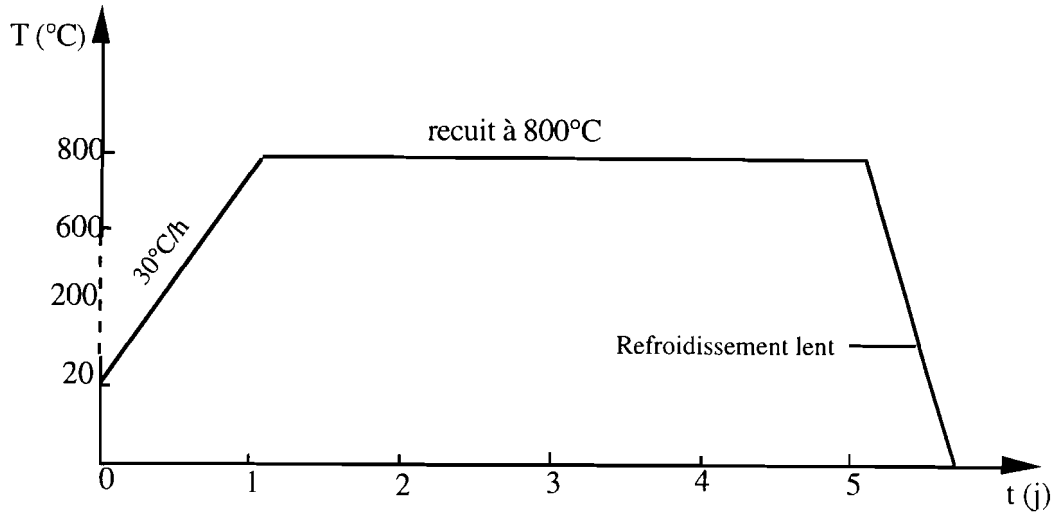


Figure III-15a : Programme de cristallisation de SnSe.

Le produit obtenu de couleur grisâtre a été caractérisé par son diffractogramme indexé dans le réseau orthorhombique avec les paramètres suivants :

$$a = 11,50 \text{ \AA} \quad b = 4,15 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 4,45 \text{ \AA}$$

en accord avec la littérature [49, 52].

La courbe obtenue par analyse thermique différentielle présente deux pics endothermiques à 534° et à 883°C. Le premier pic correspond à la transition de phase du composé tandis que le second est caractéristique de sa fusion.

Le spectre Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  du composé indique que l'atome d'étain est au degré d'oxydation II dans un environnement octaédrique fortement distordu, en accord avec la structure.

#### **\*Caractérisation de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>**

Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> est obtenu à partir du sélénium commercial de pureté 99,999% et du bismuth purifié, le mélange réactionnel est introduit dans une ampoule de silice scellée sous vide secondaire ( $10^{-5}$  torr), la figure III-15b illustre le protocole du traitement thermique.

L'ampoule est portée progressivement (30°C/h) à 800°C, température à laquelle elle est maintenue pendant 36 heures puis refroidie lentement.

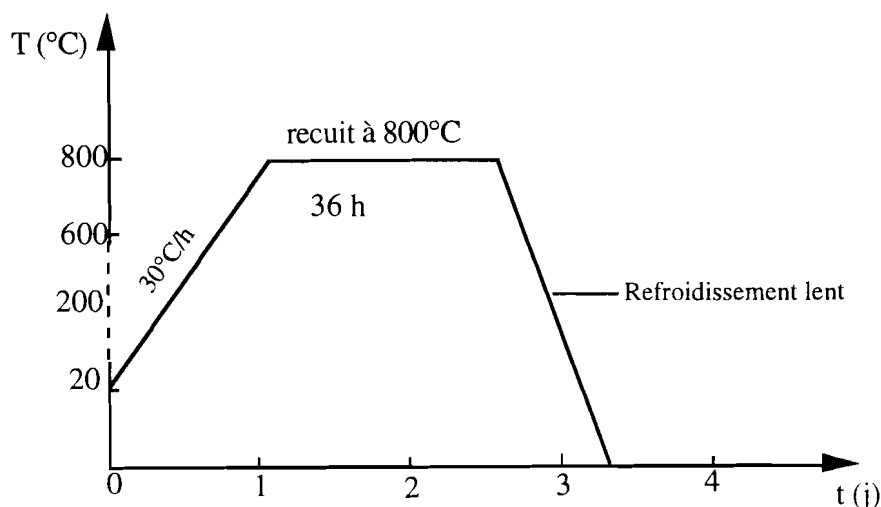


Figure III-15b : Programme de cristallisation de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

Le diffractogramme de poudre du composé obtenu est indexé dans une maille hexagonale avec les paramètres suivants :

$$a = 4,14 (2) \text{ \AA} \qquad c = 28,63 (1) \text{ \AA}$$

en accord avec les valeurs publiées [43].

La courbe d'analyse thermique différentielle présente un seul pic endothermique à 707, ce pic correspond au phénomène de fusion de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

*\* Synthèse des compositions de la section SnSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>*

Trois séries d'échantillons de différentes compositions de la section SnSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ont été synthétisées selon les programmes thermiques de la figure III-16 :

- les échantillons de la première série sont portés à 900°C au delà de la température de fusion, avec une vitesse de 50°C/h, maintenus à cette température pendant 48 heures puis refroidis jusqu'à 400°C et maintenus à cette température pendant 4 mois avant d'être trempés dans un mélange eau + glace.

- les échantillons de la deuxième série sont chauffés (50°C/h) jusqu'à 900°C, recuits à cette température pendant 3 jours puis refroidis jusqu'à 640°C, maintenus à cette température pendant 15 jours et enfin trempés dans un mélange eau + glace.

- pour la troisième série, les échantillons sont portés à 680°C pendant 3 jours puis refroidis jusqu'à 640°C et maintenus à cette température pendant 15 jours enfin trempés dans un mélange eau + glace.

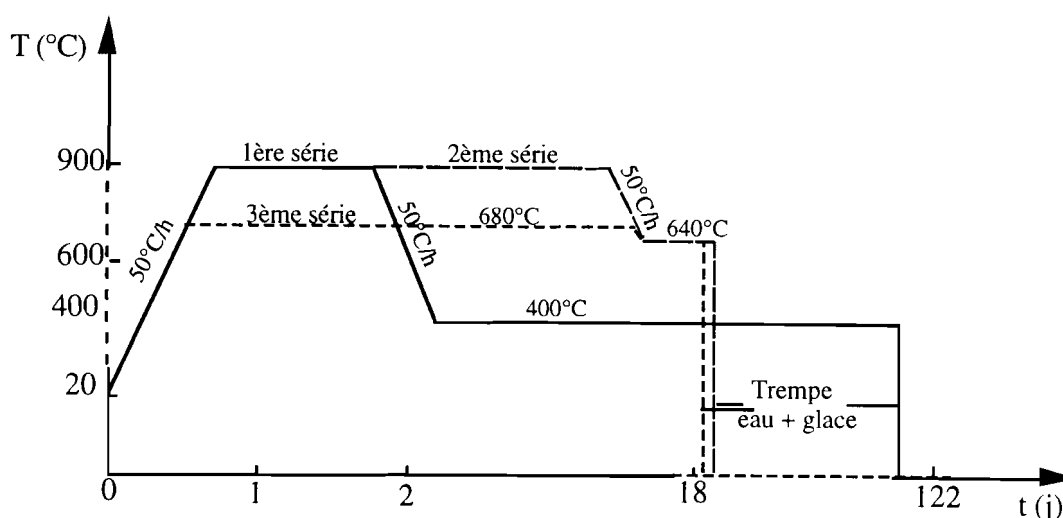


Figure III-16 : Programmes de traitement thermique des échantillons de la section  $\text{SnSe-Bi}_2\text{Se}_3$ .

#### \* Identification des phases en présence

Pour la première série d'échantillons recuits à 400°C, nous avons fait les observations suivantes :

- les diffractogrammes de poudre des compositions  $\rho \leq 3$  présentent les raies caractéristiques de SnSe décalées par rapport à celles du composé pur, en accord avec l'existence d'une solution solide basée sur SnSe notée <SnSe>;

- pour  $3 \leq \rho \leq 30$ , les diffractogrammes indiquent un mélange de <SnSe> et de raies nouvelles ne correspondant à aucune phase connue du système Bi-Sn-Se ;

- les diffractogrammes des compositions  $30 < \rho \leq 40$  présentent uniquement les raies nouvelles précédemment observées qui peuvent ainsi être attribuées à une phase intermédiaire non-stoechiométrique (solution solide intermédiaire) dont la formule serait basée sur  $\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$  notée X ;



- entre 40% et 67% en mole de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , on observe les raies de la phase X auxquelles se superposent de nouvelles raies ;

- pour  $\rho = 67$ , seules ces nouvelles raies sont présentes et sont attribuées à une phase de formule  $\text{SnBi}_4\text{Se}_7$  notée  $\Delta$  avec un faible domaine d'homogénéité autour de la composition 67% en mole de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ;

- pour  $67 < \rho \leq 98$ , on observe un mélange de raies de  $\text{SnBi}_4\text{Se}_7$  et de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  légèrement décalées;

- entre 98% et 100% en mole de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , seules les raies légèrement décalées de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  sont présentes. Nous observons là aussi une solution solide notée  $\langle \text{Bi}_2\text{Se}_3 \rangle$ .

L'ensemble des observations est résumé par la figure III-17a :

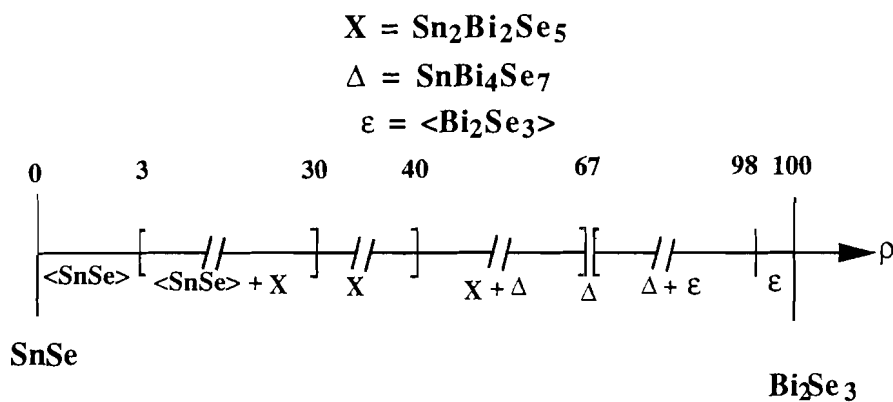


Figure III-17a : Représentation schématique des observations faites avec les échantillons recuits à 400°C (première série).

Les résultats obtenus pour les échantillons trempés à partir de 640°C (deuxième et troisième séries) étant tous identiques, nous présentons ici ceux correspondants à la deuxième série. Les diffractogrammes permettent de faire les observations suivantes :

- pour  $\rho < 4$ , on retrouve la solution solide  $\langle \text{SnSe} \rangle$   
 - pour  $4 \leq \rho < 35$ , les observations diffèrent de celles que nous avons faites avec les échantillons recuits à 400°C.

En effet :

- pour  $4 \leq \rho < 20$ , les diffractogrammes présentent des raies de la solution solide ( $\langle \text{SnSe} \rangle$ ) et de nouvelles raies totalement différentes de celles que nous avons observées

avec les échantillons recuits à 400°C qui ne correspondent pas à celles d'une phase connue du système Bi-Sn-Se ;

-pour les compositions  $20 \leq \rho < 24$ , on observe uniquement les nouvelles raies qui sont attribuées à une nouvelle phase non-stoechiométrique dont la formule de base serait  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$ , notée  $\gamma$ .

-entre 24% et 35% en mole de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , on observe un mélange de raies de  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$  et de  $\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$  ;

- pour  $35 < \rho \leq 50$  nous observons les raies de la phase X déjà observée avec les échantillons recuits à 400°C (première série).

Au delà de 50% en mole de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , on retrouve les mêmes observations que celles faites avec les échantillons recuits à 400°C : existence d'une phase intermédiaire présentant un faible domaine d'homogénéité autour de 67% en mole de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ( $\text{SnBi}_4\text{Se}_7$ ), d'un domaine biphasé compris entre  $\text{SnBi}_4\text{Se}_7$  et 95% en mole de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  et d'un faible domaine de solution solide primaire basée sur  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  notée  $\langle \text{Bi}_2\text{Se}_3 \rangle$ .

La figure III-17b résume l'ensemble des observations faites avec les échantillons de la deuxième série (recuits à 640°C).

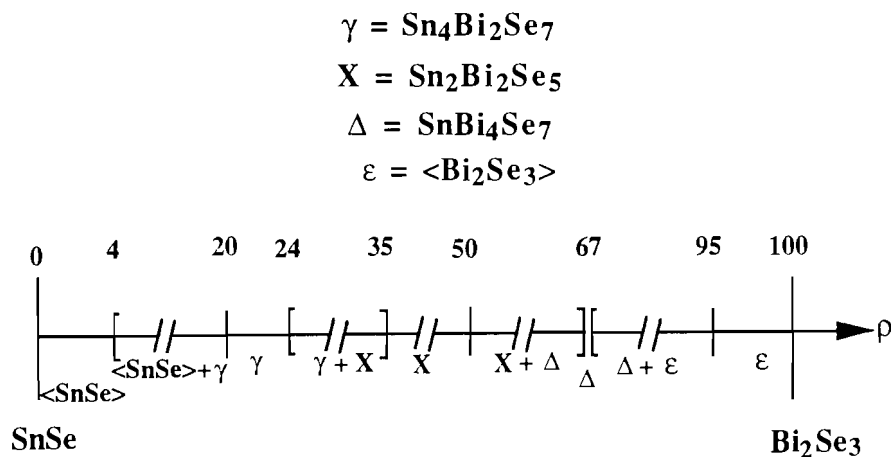


Figure III-17b: Représentation schématique des observations faites avec les échantillons recuits à 640°C (deuxième série).

La figure III-17c représente l'ensemble des diffractogrammes caractéristiques des nouvelles phases  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$ ,  $\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$  et  $\text{SnBi}_4\text{Se}_7$  et des deux composés de départ.

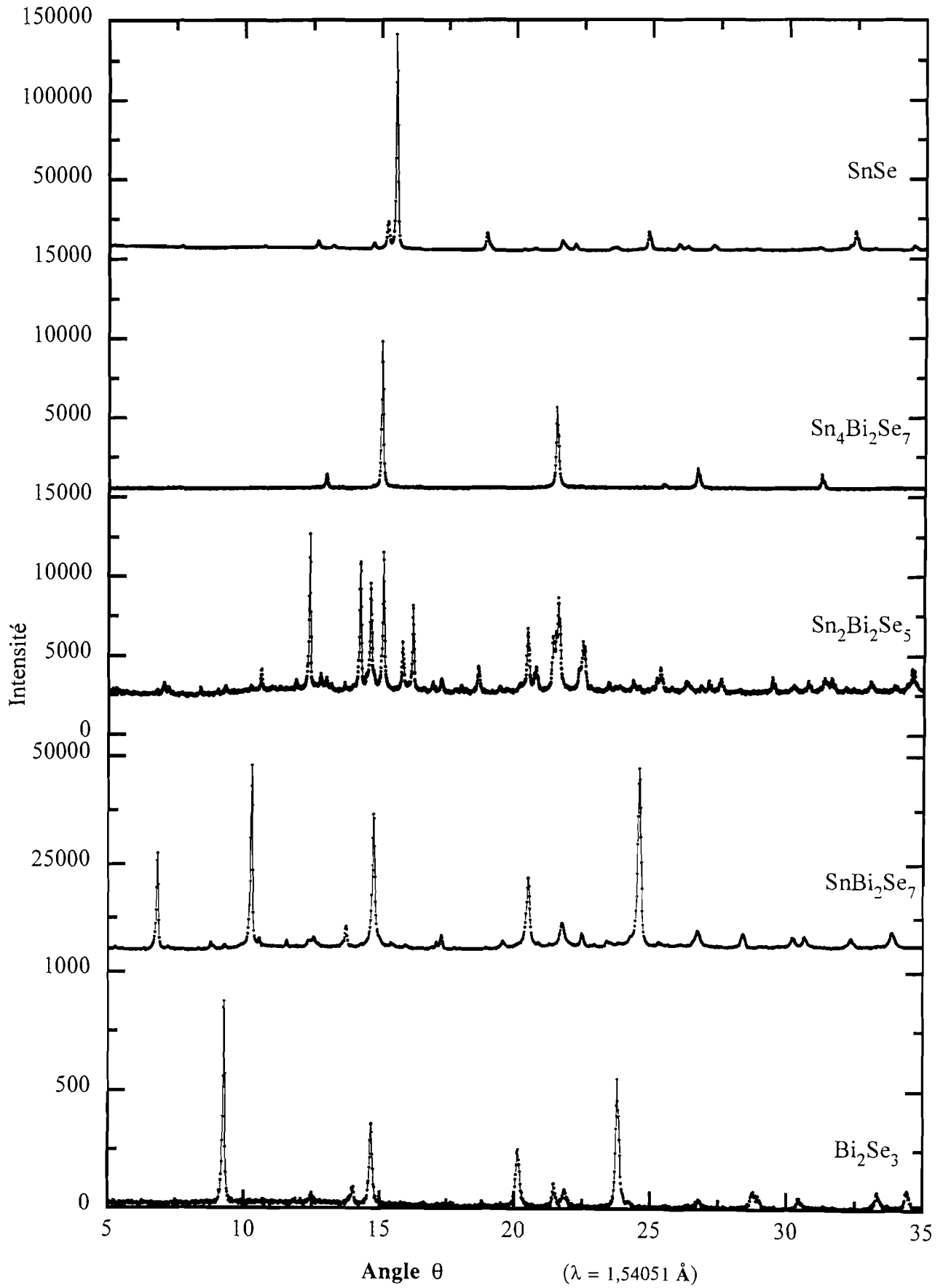


Figure III-17c : Diffractogrammes caractéristiques des phases de la section SnSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

*\* Mise en évidence de la solution solide basée sur SnSe*

Nous avons représenté sur la figure III-18a la variation des paramètres et du volume déduits de la maille de SnSe pour les échantillons recuits à 640°C. Dans le domaine de solution solide <SnSe> on observe une variation linéaire de ces paramètres en fonction de la composition en accord avec la loi de Végard qui permet de fixer la composition limite de <SnSe> à 4% en mole de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

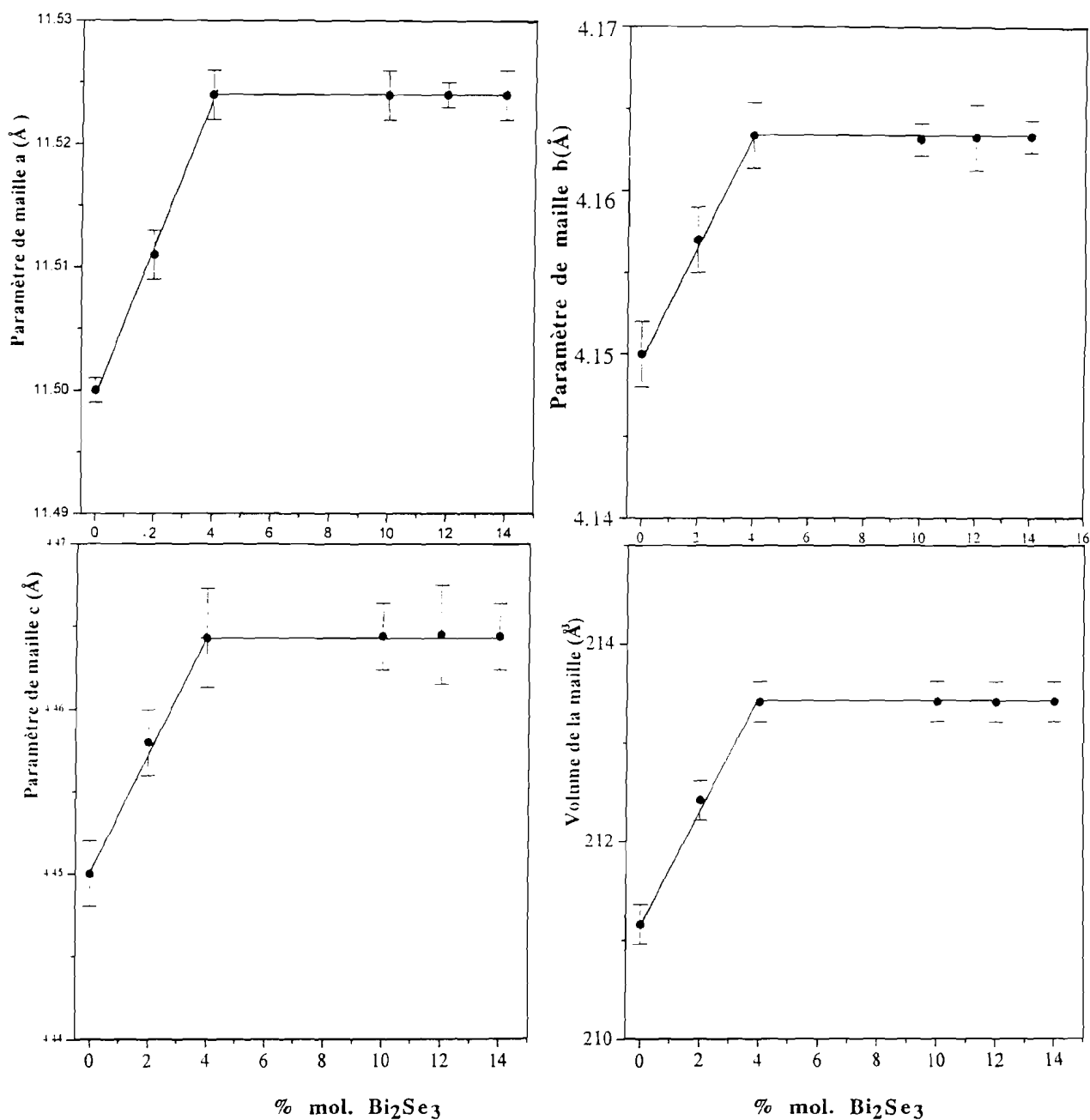


Figure III-18a : Variation des paramètres et du volume de la maille de SnSe avec le pourcentage molaire de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> pour les échantillons recuits à 640°C.

La limite de la solution solide basée sur  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  n'a pas été déterminée, pour les mêmes raisons que dans le cas de la section  $\text{SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ .

En conclusion l'étude par diffraction des rayons X des deux séries d'échantillons a permis de mettre en évidence :

- trois nouvelles phases :  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$ ,  $\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$  et  $\text{SnBi}_4\text{Se}_7$ , présentant chacune un domaine d'homogénéité. La phase  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$  n'existe qu'au-dessus de  $400^\circ\text{C}$  ;

- une solution solide de faible étendue, basée sur  $\text{SnSe}$  ( $\langle\text{SnSe}\rangle$ ) ;

- une solution solide de très faible étendue, basée sur  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ( $\epsilon$ ) ;

Nous n'avons pas pu stabiliser la forme haute température ( $\beta$ ) du composé  $\text{SnSe}$ . En effet, tous les échantillons de stoechiométrie  $\text{SnSe}$ , trempés à des températures supérieures à  $550^\circ\text{C}$  présentent un diffractogramme caractéristique de celui de la forme basse température ( $\alpha$ ). Cependant nous avons mis en évidence l'existence des deux formes de  $\text{SnSe}$  par des mesures de diffraction des rayons X en fonction de la température (fig. III-18b) [123]. Par ailleurs, on remarque que le diffractogramme de la phase  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$  est proche de celui de  $\beta\text{-SnSe}$  qui semble jouer un rôle dans la formation de la phase de ce composé.

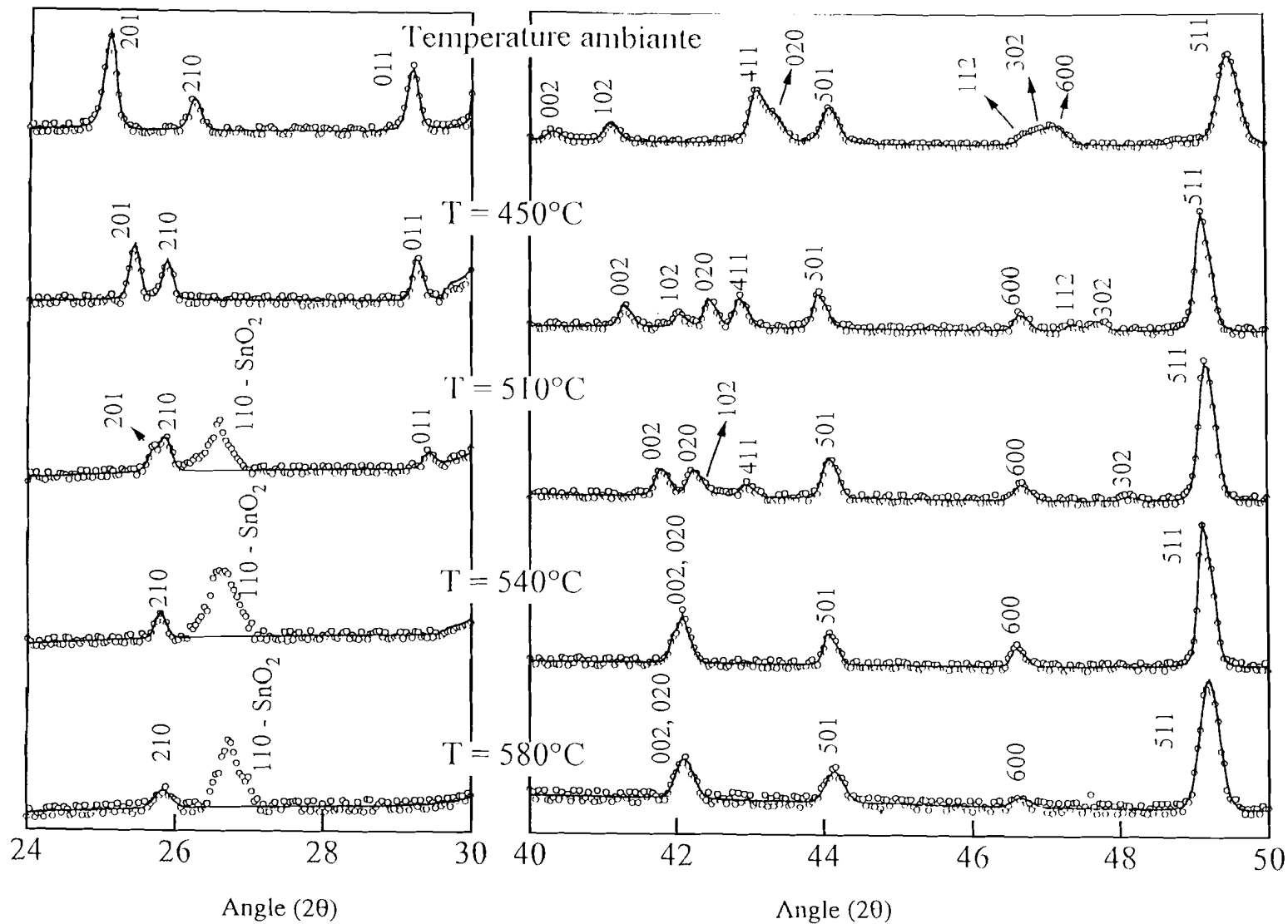


Figure III-18b : Diffractogrammes et leur affinement de SnSe en fonction de la température, l'indexation dans le groupe d'espace  $Pnma$  (même à 580°C) ( $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ )

*b) Diagrammes d'équilibres entre phases*

Le diagramme d'équilibres entre phases de la figure III-19 a été établi à partir des mesures d'ATD et DSC des échantillons recuits à 400°C et à 640°C, en accord avec les observations faites par diffraction des rayons X. Il présente :

- deux domaines de solutions solides basées respectivement sur SnSe ( $\alpha$  et  $\beta$ ) et sur Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ( $\epsilon$ ) ;

- trois phases intermédiaires présentant chacune un domaine d'homogénéité dont les compositions stoechiométriques correspondent aux formules : Sn<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>7</sub> ( $\gamma$ ), Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> (X) et SnBi<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> ( $\Delta$ ) ;

La phase Sn<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>7</sub> ( $\gamma$ ) se forme par une réaction péritectique à 732°C selon :



avec  $\beta$  = solution solide basée sur la forme haute température de SnSe.

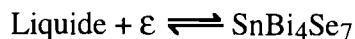
La phase Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> (X) fond de façon congruente à 700°C :



A 680°C, et pour la composition de 33% en mole de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, le liquide cristallise par une réaction de type eutectique en Sn<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>7</sub> ( $\gamma$ ) et Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> (X)



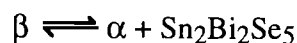
La phase SnBi<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> se forme de façon péritectique à 665°C :



Entre Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> (X) et SnBi<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> ( $\Delta$ ), on observe un eutectique à 645°C pour une composition voisine de 60% en mole de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> :



Le palier à 535°C (pointillés) est attribué à la réaction de type eutectoïde mettant en jeu Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> et les deux formes polymorphiques de SnSe ( $\alpha$  et  $\beta$ ) :



$\alpha$  = <SnSe> basse température

$\beta$  = <SnSe> haute température.

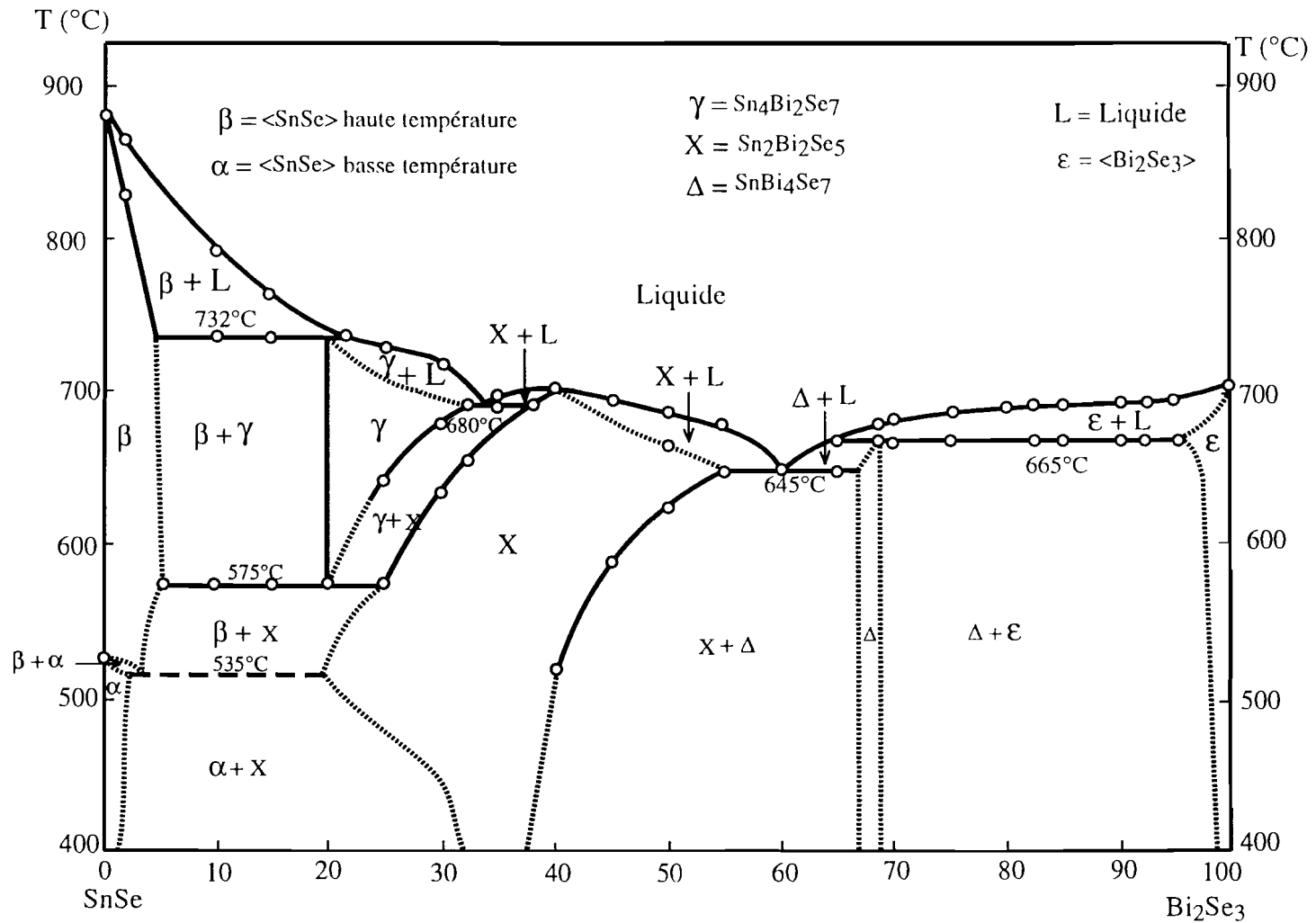


Figure III-19 : Diagramme d'équilibres entre phases de la section SnSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> selon notre étude.



Le diagramme d'équilibres entre phases que nous avons établi (fig. III-19) diffère de ceux déjà publiés [31, 33]. Il met en évidence trois phases inédites contrairement aux travaux de Hirai et al.[31], qui proposent une miscibilité totale des binaires de base  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  et  $\text{SnSe}$ .

Les deux solutions solides primaires signalées par Odin et al. [33] sont confirmées mais leurs étendues ne sont pas les mêmes. En effet, à  $400^\circ\text{C}$ , la solubilité de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  dans  $\text{SnSe}$  est de l'ordre de 2% en mole  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  au lieu de  $12 \pm 2\%$  en mole de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , et d'environ 2 % en mole de  $\text{SnSe}$  du côté de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Odin et al. [33] ont interprété le palier eutectoïde ( $535^\circ\text{C}$ ) comme la transformation polymorphique de  $\text{SnSe}$ . Enfin, la ressemblance des diffractogrammes de rayons X des phases  $\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$  et  $\text{SnBi}_4\text{Se}_7$  signalée par Odin et al., les a conduit à admettre l'existence d'une phase intermédiaire ( $\gamma$ ) avec un large domaine d'homogénéité allant de 45% à 70% en mole de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

### *c) Spectrométrie Mössbauer $^{119}\text{Sn}$*

L'environnement très distordu de l'atome d'étain dans le composé de départ  $\text{SnSe}$  est caractérisé par un doublet quadripolaire asymétrique. Les études à  $25^\circ\text{C}$  et  $-193^\circ\text{C}$  (fig. III-20) montrent que l'asymétrie du doublet est due à l'anisotropie de vibration de l'étain, ce phénomène étant connu sous le nom d'effet Goldanskii-Karyagin [124]. Le déplacement isomérique  $\delta = 3,31(4)$  mm/s est caractéristique de l'étain (II).

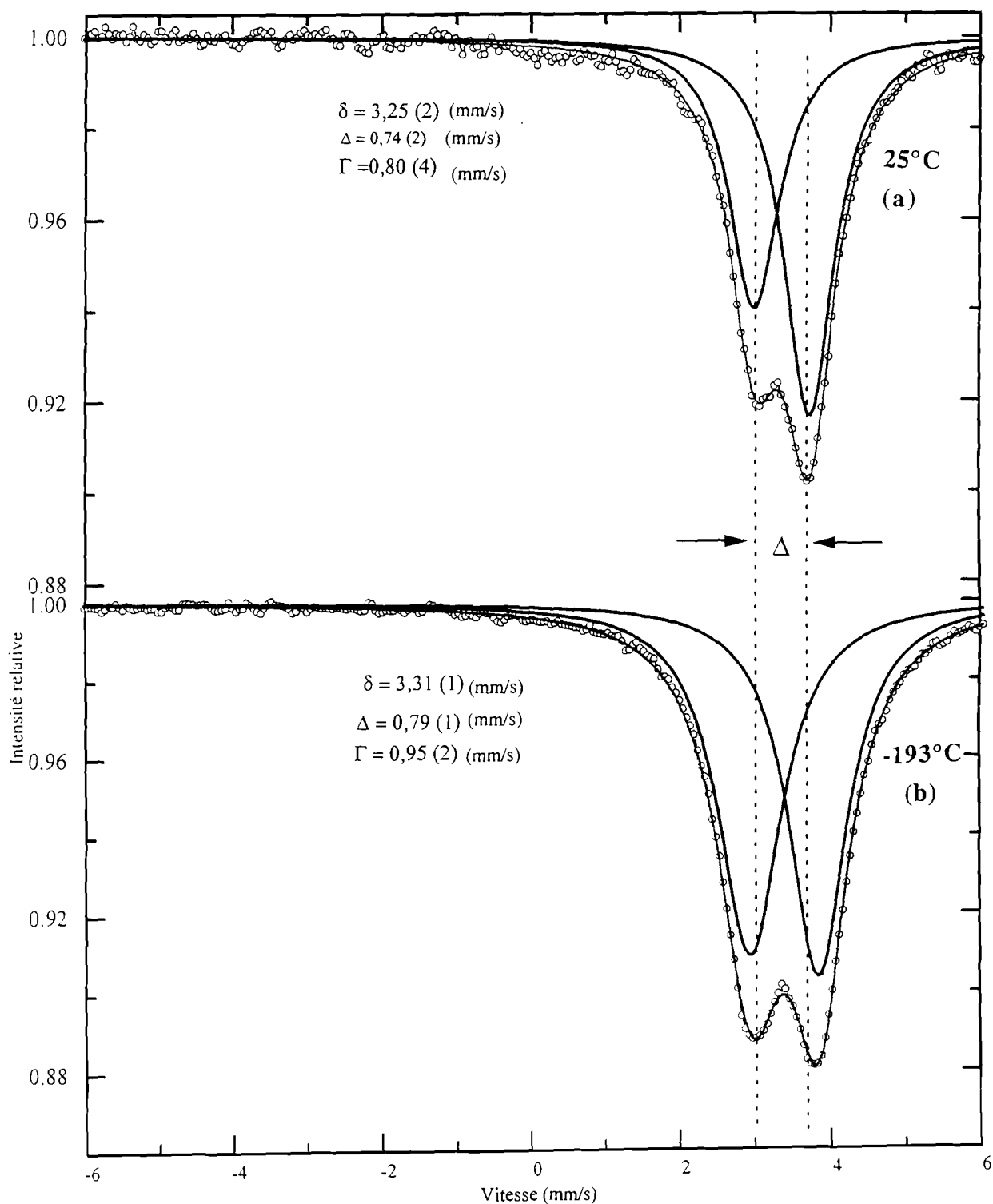


Figure III-20 : Spectres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  de  $\text{SnSe}$  à 25°C et -193°C.

Les données sont en bon accord avec celles publiées antérieurement [125]. Les paramètres des échantillons recuits à 400°C (première série) de la section  $\text{SnSe-Bi}_2\text{Se}_3$  sont rassemblés dans le tableau III-5 et les spectres expérimentaux sont représentés sur la

figure III-21. Dans tous les cas l'absorption se présente sous forme d'une bande plus ou moins asymétrique dans le domaine de déplacement isomérique caractéristique de l'étain (II). Dans le domaine de composition compris entre 3% et 11% en mole de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , l'asymétrie du pic d'absorption est interprétée comme une superposition du pic de  $\text{SnSe}$  et de celui de la nouvelle phase  $\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$  (X).

Pour la composition 50 % en mole de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , la raie d'absorption correspond à la superposition des pics des deux phases intermédiaires  $\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$  (X) et  $\text{SnBi}_4\text{Se}_7$  ( $\Delta$ ).

**Tableau III-5 : Paramètres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  à  $-193^\circ\text{C}$  relatifs à la section  $\text{SnSe}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (recuit à  $400^\circ\text{C}$ )**

$\delta/\text{BaSnO}_3$  = déplacement isomérique par rapport à  $\text{BaSnO}_3$ ,

$\Delta$  = éclatement quadripolaire,  $\Gamma$  = largeur à mi-hauteur.

% mol. $\text{Bi}_2\text{Se}_3$	$\delta/\text{BaSnO}_3$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	$C_1$ (%)	$C_2$ (%)	$\frac{C_1}{C_2}$
0	3,31 (4)	0,79 (4)	0,95 (3)	47,60	52,40	0,91
3	3,29 (6)	0,77 (6)	0,97 (2)	46,2	53,80	0,86
5	3,36 (6)	0,77 (6)	1,00 (2)	46,00	54,00	0,85
8	3,36 (7)	0,74 (7)	0,97 (2)	40,70	59,30	0,69
11	3,31 (7)	0,69 (7)	0,95 (2)	38,80	61,2	0,63
50	3,48 (4)	-	0,98 (3)	-	100,00	-

$C_1$  et  $C_2$  sont les contributions des deux composantes du doublet quadripolaire.

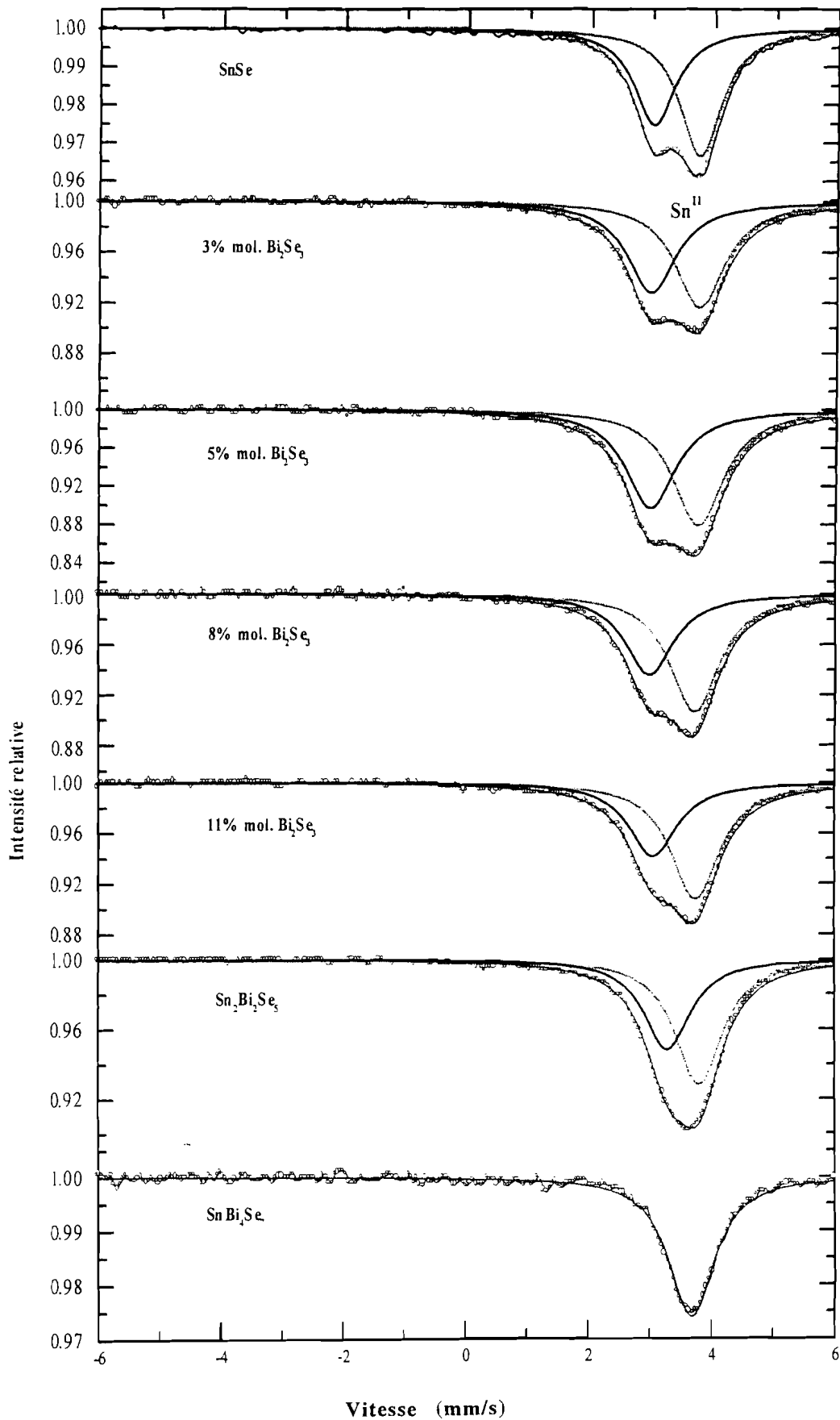


Figure III-21 : Spectres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  relatifs à la section  $\text{SnSe-Bi}_2\text{Se}_3$  (recuit à  $400^\circ\text{C}$ ) enregistrés à  $-193^\circ\text{C}$ .

Nous avons représenté l'évolution des différents paramètres Mössbauer des compositions proches de SnSe sur la figure III-22.

Les courbes de variation du déplacement isomérique " $\delta$ " en fonction du pourcentage en mole de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  permettent de montrer :

- une faible décroissance de " $\delta$ " entre SnSe et 3 % ;
- pas de variation de " $\delta$ " entre 3 % et 8 % ;
- une faible augmentation de  $\delta$  au delà de 8 % .

Dans tout le domaine étudié la largeur à mi-hauteur ( $\Gamma$ ) est à peu près constante, tandis que l'éclatement quatripolaire " $\Delta$ " constant jusqu'à 3 % diminue lorsque la proportion de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  augmente.

La contribution de chaque composante du doublet est à peu près constante jusqu'à 6 % en mole de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  environ. Au delà de cette composition, la dissymétrie mesurée par les contributions  $C_1$  et  $C_2$  augmente avec la proportion de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

Cette étude confirme donc l'existence de la solution solide  $\langle \text{SnSe} \rangle$  dont la limite est aux environs de 4 % en mole de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Par ailleurs la variation de la dissymétrie des pics montre l'existence de domaines biphasés en accord avec l'existence des phases intermédiaires  $\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$  (X) et  $\text{SnBi}_4\text{Se}_7$  ( $\Delta$ ).

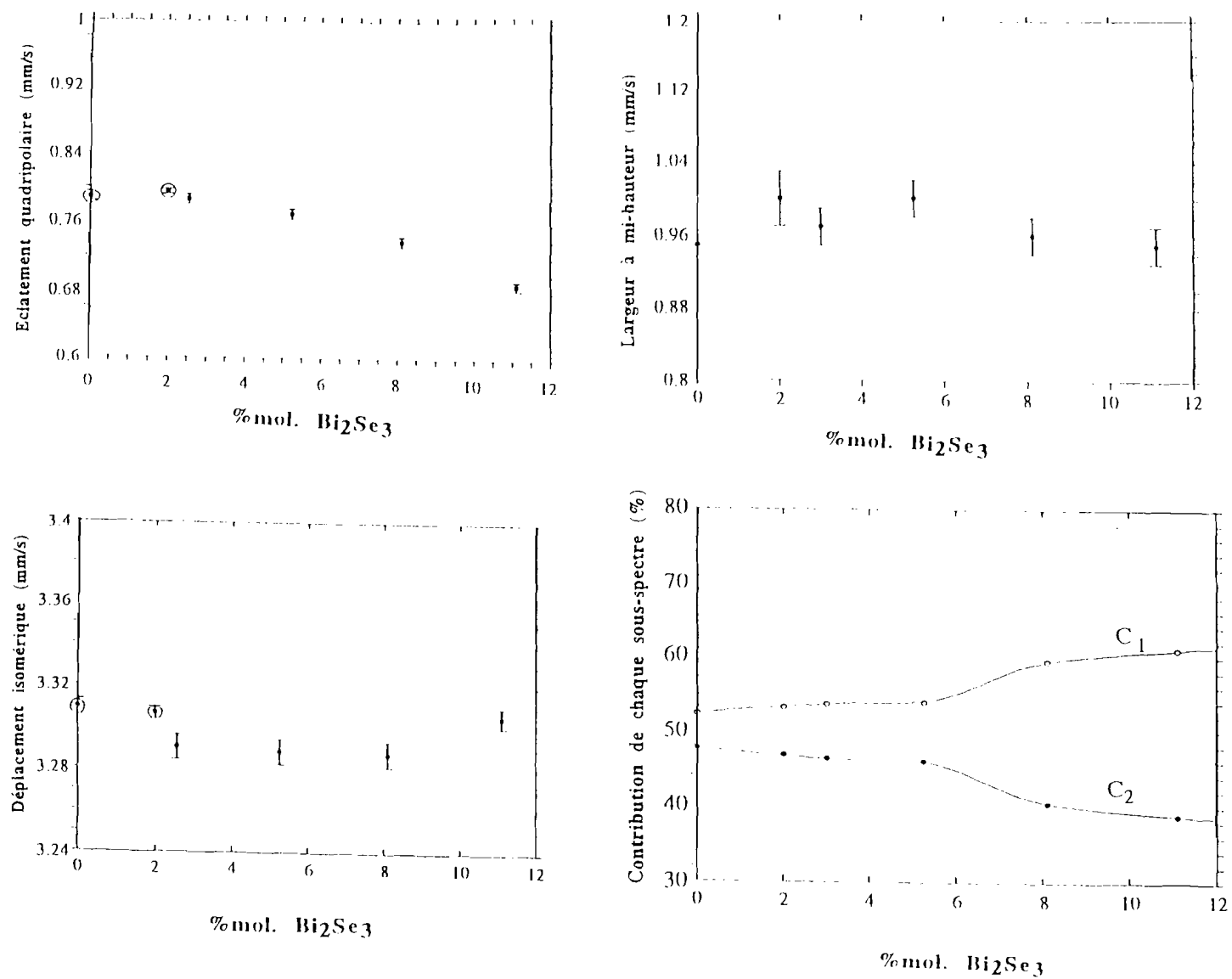


Figure III-22 : Courbes de variation des paramètres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  de la section  $\text{SnSe-Bi}_2\text{Se}_3$  (échantillons recuits à  $400^\circ\text{C}$ ).

Les résultats de l'étude Mössbauer effectuée sur les échantillons recuits à 640°C (deuxième série) sont rassemblés dans le tableau III-6.

**Tableau III-6** : Paramètres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  à -193 relatifs à la section  $\text{SnSe-Bi}_2\text{Se}_3$  (recuit à 640°C)

$\delta/\text{BaSnO}_3$  = déplacement isomérique par rapport à  $\text{BaSnO}_3$

$\Delta$  = éclatement quadripolaire,  $\Gamma$  = largeur à mi-hauteur

% $\text{Bi}_2\text{Se}_3$	$\delta/\text{BaSnO}_3$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)
15	3,32 (4)	0,66 (4)	1,13 (2)
20	3,56 (3)	0,32 (5)	0,93 (5)
40	3,54 (6)	0,51 (6)	0,92 (5)
67	3,59 (4)	-	0,88 (1)

La figure III-23 représente les spectres expérimentaux des échantillons recuits à 640°C en particulier ceux correspondant aux domaines monophasés  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$  ( $\gamma$ ),  $\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$  (X) et  $\text{SnBi}_2\text{Se}_7$  ( $\Delta$ ).

Les résultats ont permis de faire les observations suivantes :

- pour la composition à 15% en mole de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , le spectre Mössbauer est un doublet correspondant à la superposition de  $\beta$ - $\text{SnSe}$  et de  $\gamma$  ;

- pour la composition à 20% en mole de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , le spectre d'absorption est un singulet avec un éclatement quadripolaire nul à la température ambiante mais présentant un faible éclatement quadripolaire à -193°C (0,32 mm/s) ,

- pour la composition à 40% en mole de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , le spectre obtenu est un doublet non résolu présentant un éclatement quadripolaire (0,51 mm/s) ;

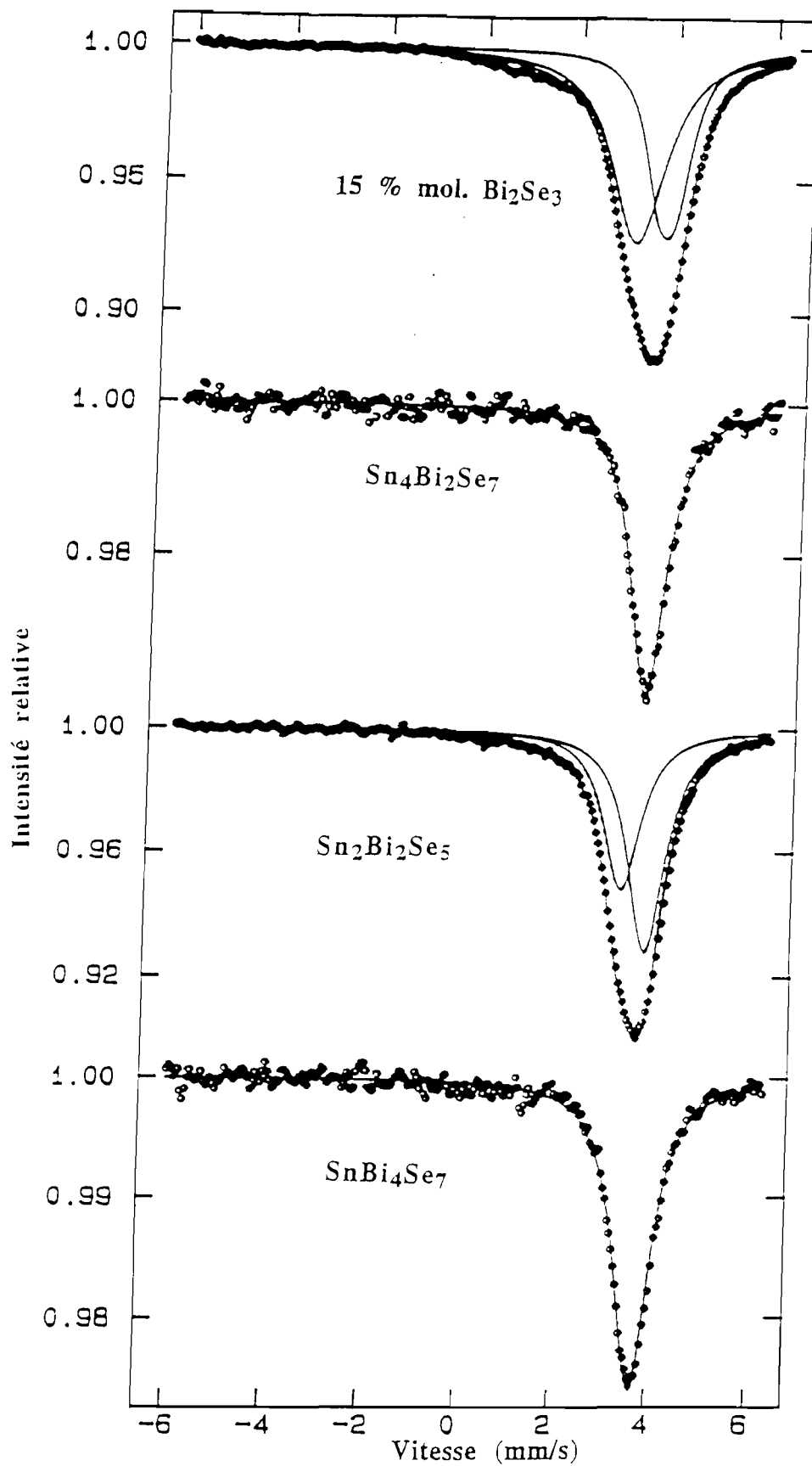


Figure III-23 : Spectres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  relatifs à la section  $\text{SnSe}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (recuit à  $640^\circ\text{C}$ ) enregistrés à  $-193^\circ\text{C}$ .



- à 67% en mole de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , on observe un singulet identique au spectre d'absorption obtenu avec l'échantillon de même composition recuit à  $400^\circ\text{C}$ .

Pour cette série d'échantillons recuits à  $640^\circ\text{C}$ , les résultats Mössbauer permettent de mettre en évidence l'existence de trois phases intermédiaires de formules  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$ ,  $\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$  et  $\text{SnBi}_4\text{Se}_7$ , et d'une solution solide basée sur la forme haute température de  $\text{SnSe}$  ( $\beta$ ).

Les paramètres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  dans la phase  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$  sont caractéristiques de l'étain au degré d'oxydation II dans un environnement octaédrique légèrement distordu. Les résultats relatifs à la phase " $\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$ " (X) montrent que l'étain est au degré d'oxydation II dans un environnement octaédrique distordu ( $\Delta = 0,51$  mm/s). Le singulet obtenu pour l'échantillon de composition 67% en mole de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  indique que dans  $\text{SnBi}_4\text{Se}_7$ , l'étain est au degré d'oxydation II dans un site octaédrique régulier.

#### *d) Conclusion sur la section $\text{SnSe}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$*

En conclusion, l'étude de cette section a permis de mettre en évidence l'existence de :

- deux solutions solides primaires de faibles étendues ;
- trois phases intermédiaires  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$  ( $\gamma$ ),  $\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$  (X) et  $\text{SnBi}_4\text{Se}_7$  ( $\Delta$ ) présentant chacune un domaine de solution solide.

Pour les compositions proches de  $\text{SnSe}$ , la variation des paramètres de maille en fonction du pourcentage molaire en  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (fig. III-18a) montre que la formation de la solution solide  $\langle\text{SnSe}\rangle$  s'accompagne d'une dilatation de la maille. Dans ce même domaine les valeurs du déplacement isomérique ont tendance à diminuer en accord avec la dilatation observée pour la maille de  $\text{SnSe}$ , traduisant ainsi une augmentation du caractère ionique des liaisons Sn-Se.

Les phases  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$  et  $\text{SnBi}_4\text{Se}_7$  présentent une formation péritectique respectivement à  $732^\circ\text{C}$  et  $665^\circ\text{C}$ , et la phase  $\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$  a une fusion congruente à  $700^\circ\text{C}$ .

Les paramètres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  obtenus pour les 3 phases ternaires indiquent que les atomes d'étain sont au degré d'oxydation II. Dans  $\text{SnBi}_4\text{Se}_7$  les atomes d'étain occupent des sites octaédriques réguliers ( $\Delta = 0$  mm/s). Pour les phases  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$  et  $\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$  les atomes d'étain occupent des sites octaédriques légèrement distordus ( $\Delta = 0,32$  et  $0,51$  mm/s respectivement). La valeur du déplacement isomérique passe de  $3,31$  mm/s pour  $\text{SnSe}$  à une valeur voisine de  $3,55$  mm/s pour les 3 phases intermédiaires. L'augmentation du déplacement isomérique indique que dans les phases intermédiaires les liaisons M-Se ( $M = \text{Sn}, \text{Bi}$ ) sont plus ioniques que les liaisons Sn-Se dans  $\text{SnSe}$ .

Ce diagramme d'équilibres entre phases diffère de ceux déjà publiés [31, 33], en particulier il présente 3 phases intermédiaires dont l'existence n'avait pas été signalée dans les travaux antérieurs.

### III-3 : ETUDE DU SYSTÈME BISMUTH-ÉTAÏN-SOUFRE

Dans le système ternaire Bi-Sn-S nous nous sommes intéressés particulièrement à la section SnS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

A notre connaissance une seule étude concerne la section SnS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [53]. Dans ce travail les auteurs établissent le diagramme d'équilibres entre phases à partir d'analyse thermique différentielle (ATD) et de la diffraction des rayons X. Ils mettent en évidence un large domaine de solution solide primaire basé sur Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> noté  $\gamma$  et une solution solide primaire de faible étendue basée sur les deux formes de SnS.

Bien que le diagramme d'équilibres entre phases ne fasse intervenir aucune phase intermédiaire, les auteurs signalent que la décomposition de la solutions solide <Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>> à 600°C conduit à la formation de domaines constitués par un phase nouvelle non identifiée.

#### *a)Analyse radiocristallographique*

Nous avons repris cette étude pour compléter l'analyse des auteurs précédents [53]. Dans un premier temps nous allons rappeler les caractéristiques des composés binaires de base SnS et Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

#### *\* Caractérisation de SnS*

Le composé SnS est préparé à partir d'étain décapé à l'aide d'une solution fluorochromique et de soufre commercial en fleur. Les quantités stoechiométriques d'étain et de soufre sont introduites dans une ampoule de silice scellée sous vide secondaire (10<sup>-5</sup> torr) et portée progressivement (30°C/h) à 800°C puis maintenue à cette température pendant 4 jours. Ce recuit est suivi d'un refroidissement lent (50°C/h) jusqu'à

550°C puis d'un palier de 4 jours à cette température (fig.III-24). Le refroidissement final est effectué par simple coupure du four.

Dans le cas où la température de chauffe atteint 900°C, certains auteurs obtiennent [44] au refroidissement un lingot noir sur lequel se développent des cristaux sous forme de plaquettes.

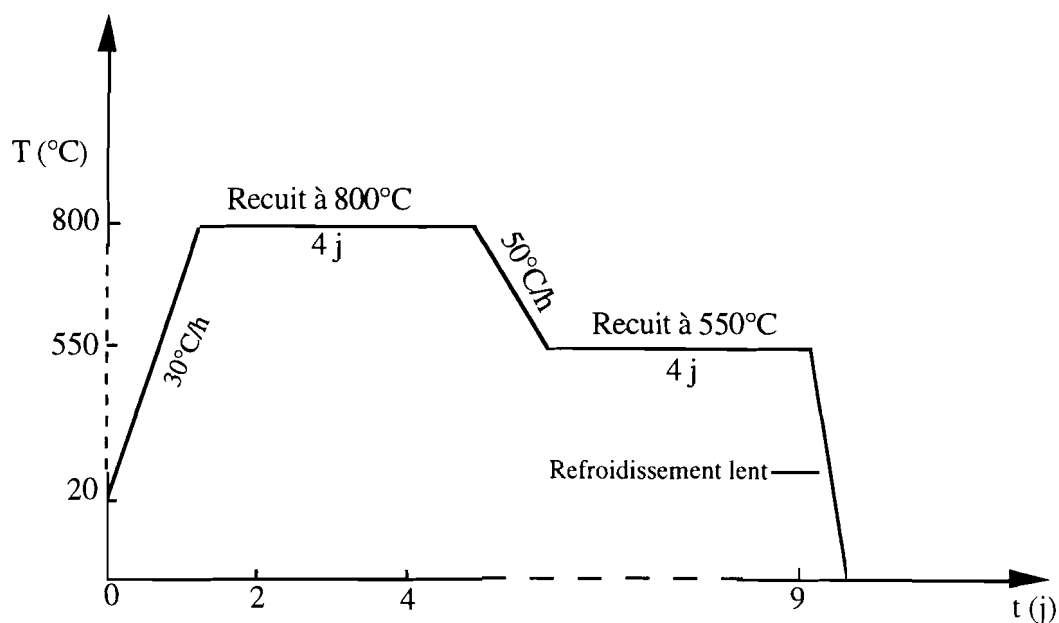


Figure III-24 : Programme de cristallisation de SnS.

Le diffractogramme de poudre du produit obtenu est indexé dans une maille orthorhombique (groupe d'espace Pnma) avec les paramètres rassemblés dans le tableau III-7 en accord avec les données de la littérature [49, 52].

Tableau III- 7 : Paramètres de maille et données Mössbauer du composé SnS

Paramètres de maille élémentaire		Paramètres Mössbauer	
		25°C	-193°C
a	= 4,33 (2) Å	$\delta = 3,27 (2) \text{ mm/s}$	$\delta = 3,30 (2) \text{ mm/s}$
b	= 11,19 (2) Å	$\Delta = 0,87 (2) \text{ mm/s}$	$\Delta = 0,91 (2) \text{ mm/s}$
c	= 3,99 (5) Å	$\Gamma = 0,82 (2) \text{ mm/s}$	$\Gamma = 0,96 (6) \text{ mm/s}$
V	= 193,2 (5) Å <sup>3</sup>		

La courbe obtenue par analyse thermique différentielle présente deux effets endothermiques, l'un de faible intensité à  $592 \pm 5^\circ\text{C}$  et l'autre plus important  $882 \pm 5^\circ\text{C}$ . Le phénomène à  $592 \pm 5^\circ\text{C}$  avec un effet calorifique de  $-1,19 \text{ J/g}$  correspond à la température de transition de phase  $\alpha \rightarrow \beta$  de SnS et celui à  $882 \pm 5^\circ\text{C}$ , d'effet plus important ( $-62,59 \text{ J/g}$ ), correspond à la fusion du composé.

La pureté du composé a été contrôlée par spectrométrie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$ . Le spectre d'absorption expérimental à température ambiante présente un doublet caractéristique de l'étain II ( $\delta = 3,27 \text{ mm/s}$ ) dans un environnement dissymétrique ( $\Delta = 0,87 \text{ mm/s}$ ).

La figure III-25 illustre les spectres Mössbauer du composé SnS enregistrés à la température ambiante (a) et à la température de l'azote liquide (b).

L'asymétrie du doublet, qui diminue lorsque la température d'enregistrement est abaissée, est due à un effet Goldanskii-Kararyagin [124]. Les paramètres obtenus, rassemblés dans le tableau III-7, sont caractéristiques de l'étain au degré d'oxydation II dans un site octaédrique distordu et sont en accord avec ceux antérieurement publiés [55].

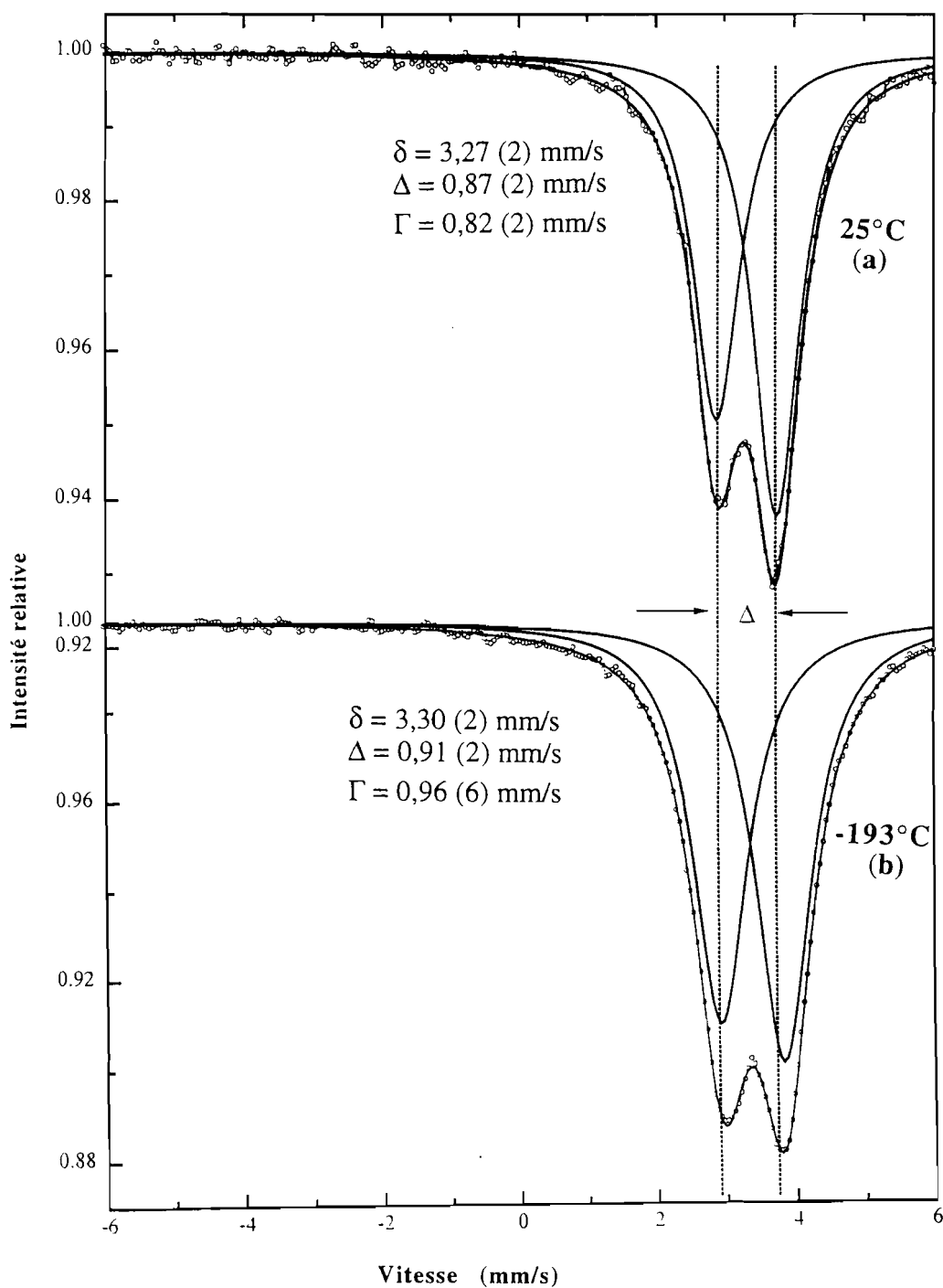


Figure III-25 : Spectres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  du composé  $\text{SnS}$  enregistrés à  $25^\circ\text{C}$  (a) et (b) à  $-193^\circ\text{C}$ .

\* *Caractérisation de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$*

Le composé est synthétisé à partir du soufre en fleur et du bismuth purifié selon la méthode décrite précédemment. Un mélange stoechiométrique  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  est introduit dans une ampoule de silice scellée sous vide secondaire ( $10^{-5}$  torr). L'ampoule est portée

progressivement à 800°C à une vitesse de 30°C/h. L'échantillon est recuit à cette température pendant 3 jours avant refroidissement lent (fig. III-26a).

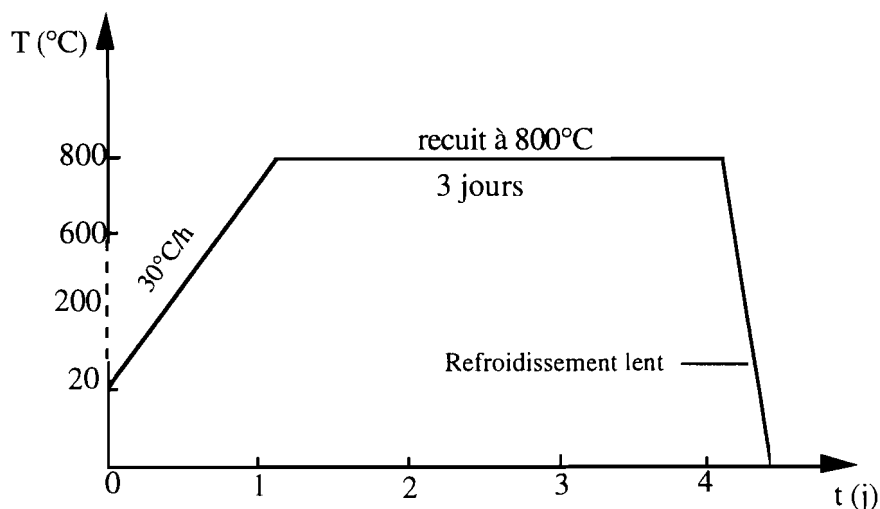


Figure III-26a : Programme de cristallisation de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

Le produit obtenu de couleur noire est identifié par diffraction des rayons X sur poudre. Le diffractogramme correspondant est indexé dans une maille orthorhombique (groupe d'espace Pbnm). Les paramètres rassemblés dans le tableau III-8 sont en bon accord avec ceux de la littérature [52].

Tableau III- 8 : Paramètres de maille du composé  $\text{Bi}_2\text{S}_3$

$a$	=	11,15 (1) Å
$b$	=	11,30 (1) Å
$c$	=	3,98 (1) Å
$V$	=	501,62 (2) Å <sup>3</sup>

Le thermogramme du composé présente un seul pic endothermique à  $764 \pm 5^\circ\text{C}$  correspondant à la fusion du  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

**Remarque :** Pour éviter l'explosion du tube de préparation lors de la synthèse des sulfures, une faible vitesse de chauffe ou bien des paliers de recuits à l'échauffement sont nécessaires à cause de la forte tension de vapeur du soufre

*\* Etude des compositions de la section SnS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>*

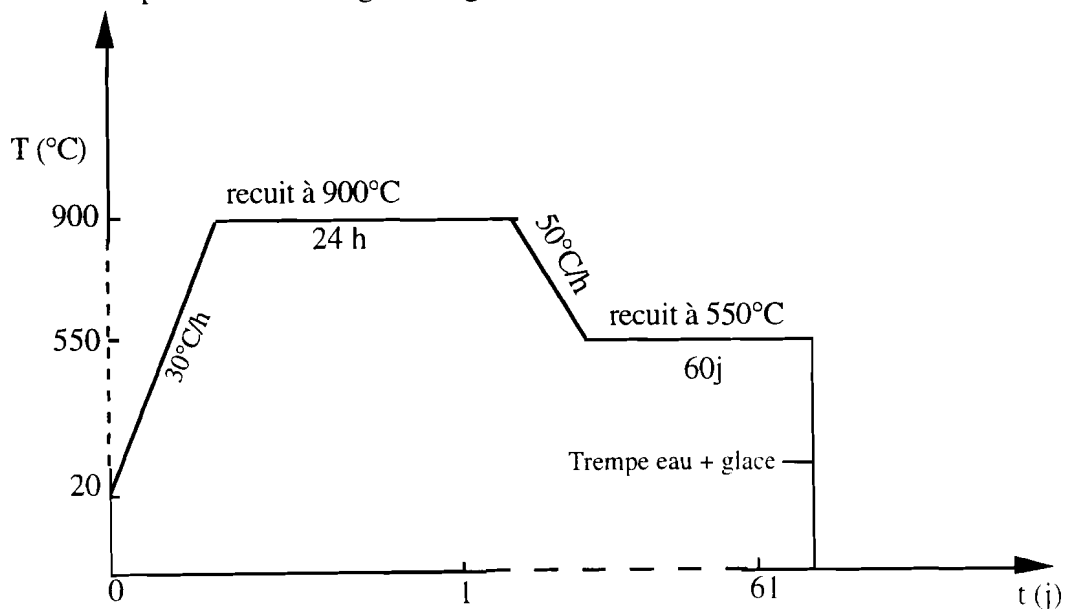
Pour l'étude du système SnS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> les divers échantillons ont été synthétisés à partir de ces deux sulfures binaires. Les différentes proportions sont définies en fraction molaire ( $\rho$ ) de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> :

$$\rho = \frac{\text{mole de Bi}_2\text{S}_3 \cdot 100}{\text{mole de SnS} + \text{mole Bi}_2\text{S}_3}$$

Le traitement thermique des différentes compositions est représenté par la figure

III-26b :

- montée progressive (30°C/h) jusqu'à 900°C
- recuit 24 h à 900°C
- refroidissement lent (50°C/h) jusqu'à 550°C
- recuit à 550°C pendant 2 mois
- trempe dans un mélange eau+ glace.



**Figure III-26b** : Programme de traitement thermique des échantillons de la section SnS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Après traitement thermique, les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre, analyses thermique et enthalpique différentielles et spectrométrie Mössbauer de <sup>119</sup>Sn.



*\* Identification des phases en présence*

La caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre des différentes compositions du système SnS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> permet de faire les observations suivantes :

- pour  $\rho < 10$ , seules les raies du composé SnS sont présentes. Ces raies sont légèrement décalées par rapport à leur position dans le composé SnS pur ;
- au delà de cette composition les diffractogrammes présentent les raies de SnS décalées auxquelles se superposent des raies de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, et ceci jusqu'à 94% en mole de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ;
- dans le domaine  $94 < \rho \leq 100$ , seules les raies de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sont observées.

On remarque pour cette section trois domaines de compositions : deux domaines de solutions solides primaires notées <SnS> et <Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>> et un domaine biphasé où coexistent les compositions limites des solutions solides primaires (fig. III-27a).

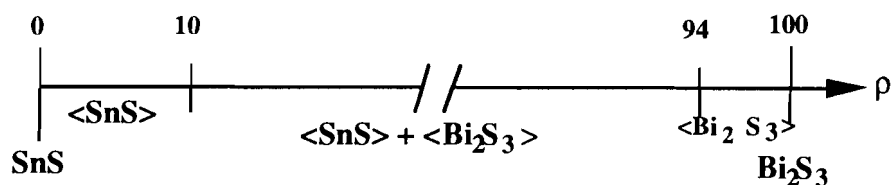


Figure III-27a : Représentation schématique d'existence de phases sur la section SnS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

*\*Mise en évidence de la solution solide basée sur SnS*

Les courbes de variation des paramètres de maille pour les compositions proches de SnS sont représentées sur la figure III-27b. Leur évolution en fonction de la composition montre des variations linéaires selon la loi de Vegard jusqu'à une valeur voisine de 8 % en mole de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Cette valeur constitue donc la limite de la solution solide basée sur SnS (<SnS>).

Cette évolution des paramètres de maille montre que la formation de la solution solide <SnS> s'accompagne d'une légère déformation de la maille orthorhombique du composé SnS. La maille subit une compression selon l'axe  $\vec{a}$  et une dilatation selon  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ .

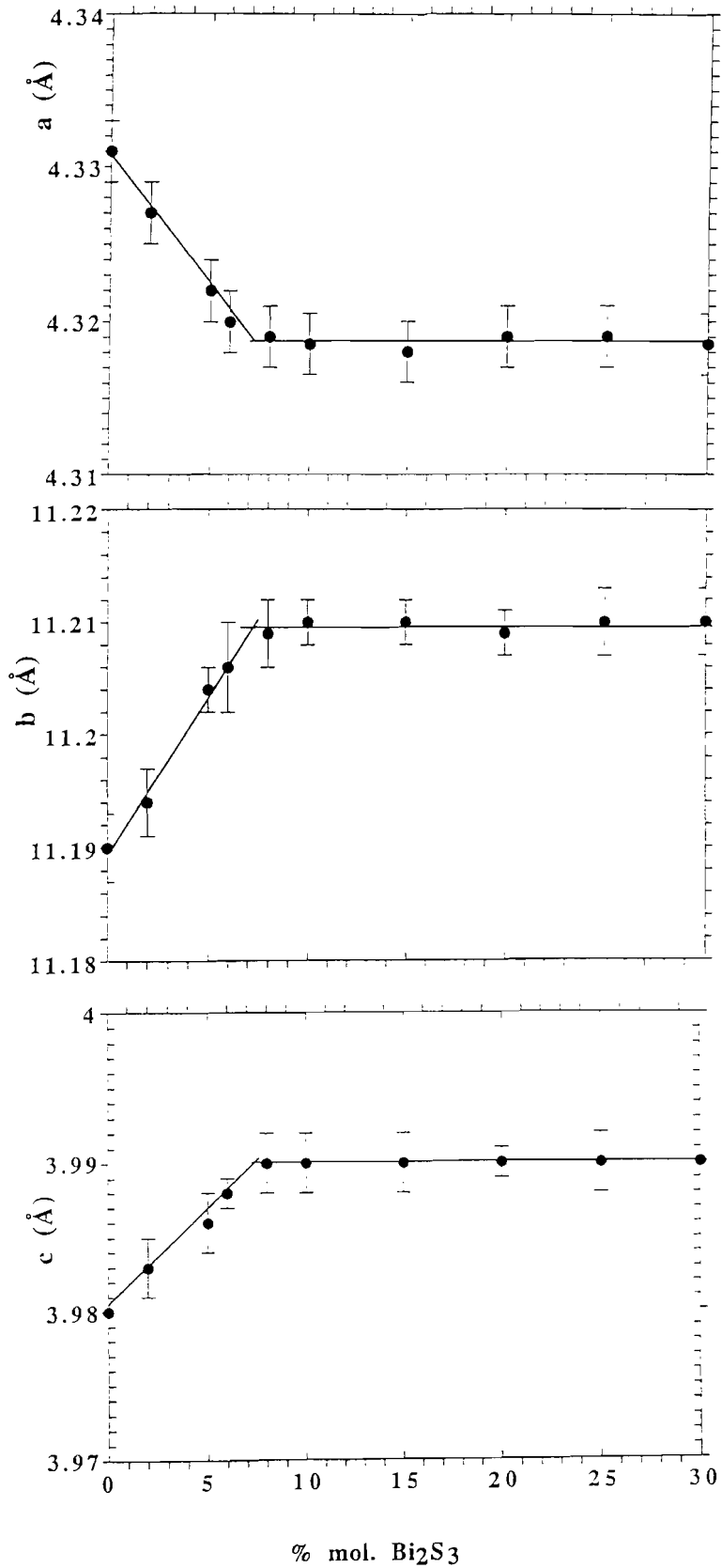


Figure III-27b : Courbes de variation des paramètres de maille des compositions proches de SnS.

Bien que ces résultats soient proches de ceux de Gospodinov et al.[53] certaines différences apparaissent. Dans le travail de ces auteurs, la solution solide <SnS> est caractérisée par une déformation de la maille correspondant à une dilatation des paramètres  $a$  et  $b$ , alors que la valeur du paramètre  $c$  reste constante. La limite de la solution solide <SnS> est donnée à 5 % en mole de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  à  $400^\circ\text{C}$ .

*\* Mise en évidence de la solution solide basée sur  $\text{Bi}_2\text{S}_3$*

L'évolution des paramètres de maille en fonction de la teneur en SnS pour les compositions situées entre 0 et 50% (fig. III-28) permet d'observer une dispersion de valeurs. Ces variations des paramètres de maille ne permettent pas de délimiter la solution solide basée sur  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . En effet en dehors du domaine de solution solide observée par l'analyse des diffractogrammes, la valeur des paramètres de mailles n'est pas constante. Ceci indique que la solution solide basée sur  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  serait de type insertion.

Nous avons préparé une deuxième série d'échantillons pour vérifier le microdomaine signalé par Gopodinov et al. [53]. Les échantillons de compositions 70, 75 et 80% en mole de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ont été préparés à partir des binaires. Le programme de traitement thermique est le suivant :

- montée progressive ( $30^\circ\text{C}/\text{h}$ ) jusqu'à  $700^\circ\text{C}$
- recuit 12 jours à  $700^\circ\text{C}$
- refroidissement lent ( $50^\circ\text{C}/\text{h}$ ) jusqu'à  $630^\circ\text{C}$
- recuit à  $630^\circ\text{C}$  pendant 20 jours
- trempe dans un mélange eau- glace.

Les diffractogrammes de poudre des échantillons de cette série (recuits à  $630^\circ\text{C}$ ) présentent les raies caractéristiques de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  auxquelles se superposent de nouvelles raies n'appartenant ni à SnS, ni à un composé binaire ou ternaire précédemment identifié dans le système Bi-Sn-S. Ces nouvelles raies peuvent donc correspondre à une phase intermédiaire se formant à haute température.

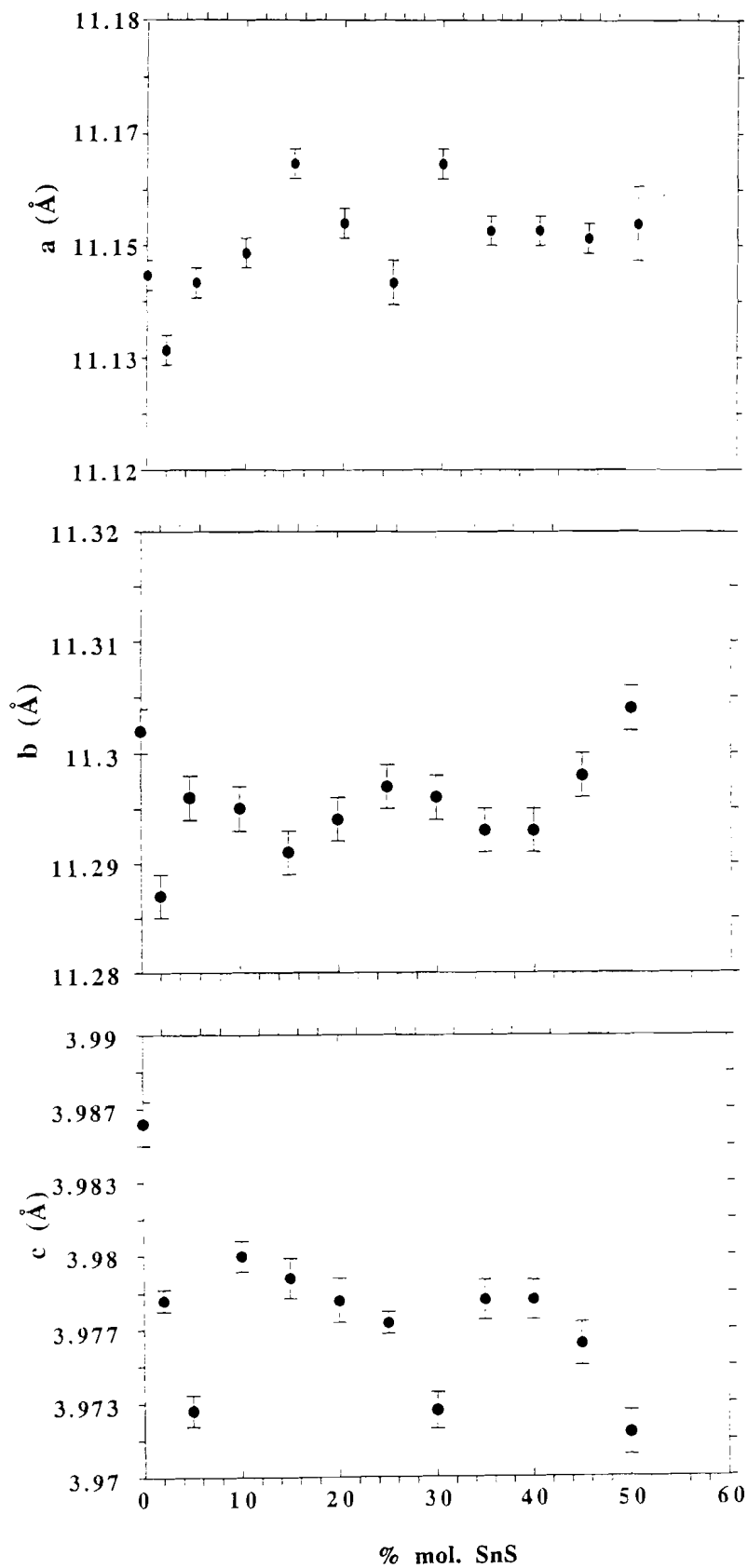


Figure III-28 : Courbes de variation des paramètres de maille des compositions comprises entre 0 et 50% en mole de SnS.

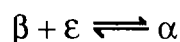
*b) Diagramme d'équilibres entre phases de la section*

Le tracé du diagramme d'équilibres entre phases de la section SnS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> que nous proposons (fig. III-29) a été construit à partir des mesures calorimétriques et de diffraction des rayons X sur poudre. Le diagramme présente :

- deux domaines de solutions solides primaires <SnS>(α, β) et <Bi<sub>2</sub>S<sub>3
- un composé intermédiaire métastable ;
- quatre invariants thermiques à 590°C, 600°C, 630°C et 648°C.</sub>

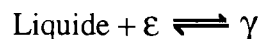
Le composé intermédiaire γ présente un domaine de composition variable et se forme seulement à haute température dans un faible intervalle de températures entre 600° et 648°C. L'étroitesse du domaine d'existence de γ explique les difficultés rencontrées pour isoler cette phase. La composition maximale de cette phase non-stoechiométrique est à 75% en mole de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, soit 1SnS pour 3Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> correspondant à la formule SnBi<sub>6</sub>S<sub>10</sub>.

La température de la transition de phase α→β de SnS est de 592 ± 5°C pour le composé pur et elle diminue légèrement jusqu'à 590°C dans le domaine de solution solide <SnS>. A cette température, la forme (α) basse température de SnS se forme par une réaction de type péritectoïde :

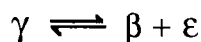


β est la forme haute température de <SnS> et ε est la solution solide <Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Le palier à 648°C est celui de la formation péritectique de la phase non-stoechiométrique γ selon la réaction suivante :



A 600°C la phase non-stoechiométrique ou solution solide intermédiaire γ se décompose par la réaction péritectoïde suivante :



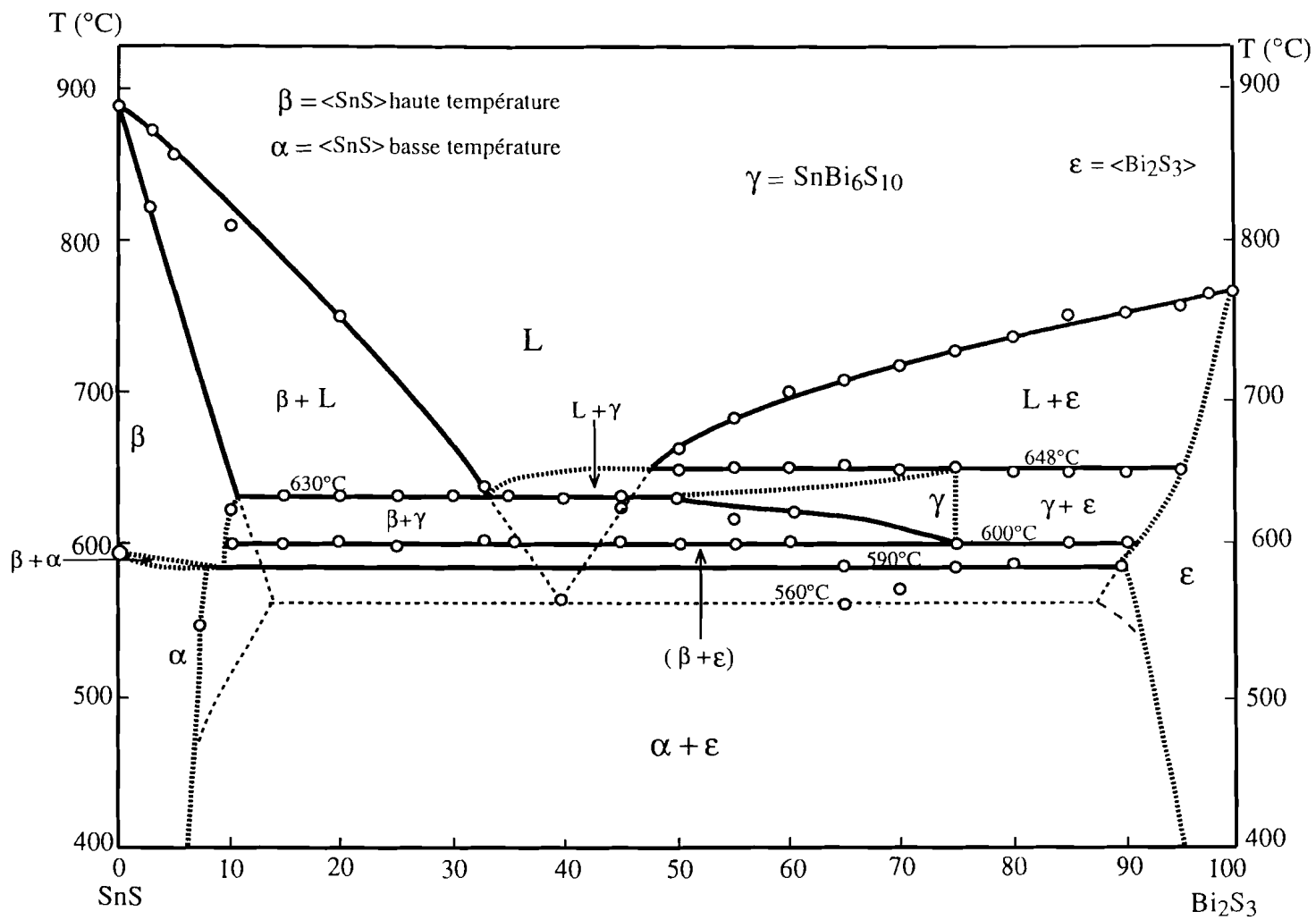
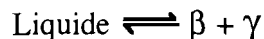


Figure III-29 : Diagramme d'équilibres entre phases de la section SnS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> selon notre étude.

Le palier à 630°C correspond à l'eutectique du système dont la composition est à 33% en mole de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. A cette température le liquide cristallise en donnant β et γ :



Lorsque les conditions de synthèse ne permettent pas de stabiliser la phase intermédiaire, l'eutectique se produisant à la température de 560°C entraîne une disparition des autres invariants thermiques observés lorsque cette phase (γ) se forme (fig.III-29), le système est alors à simple eutectique.

Bien que le diagramme d'équilibres entre phases que nous avons établi (fig. III-29) présente les deux solutions solides primaires et un large domaine biphasé, les résultats de nos travaux diffèrent de ceux publiés par Gospodinov et al. [53]. En effet, le tracé du diagramme d'équilibres entre phases présenté par ces auteurs ne signale pas la phase non-stoechiométrique riche en bismuth que nous obtenons. En ce qui concerne les limites des solutions solides primaires, nos résultats sont en accord avec ceux publiés.

### c) Spectrométrie Mössbauer <sup>119</sup>Sn

Pour les échantillons recuits à 550°C (première série), les spectres expérimentaux du domaine de composition compris entre SnS et 67% en mole de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (fig. III-30) sont constitués d'une seule raie d'absorption ayant la forme d'un doublet asymétrique comme pour SnS. Les paramètres Mössbauer sont rassemblés dans le tableau III-9.

Les déplacements isomériques observés et les éclatements quadripolaires obtenus sont comparables à ceux observés pour le composé SnS. L'asymétrie du doublet mesurée par les deux composantes (C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub>) reste à peu près du même type. Cependant la largeur à mi-hauteur augmente légèrement de 0,96 mm/s pour SnS à 1,01 mm/s pour la composition 50% en mole de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

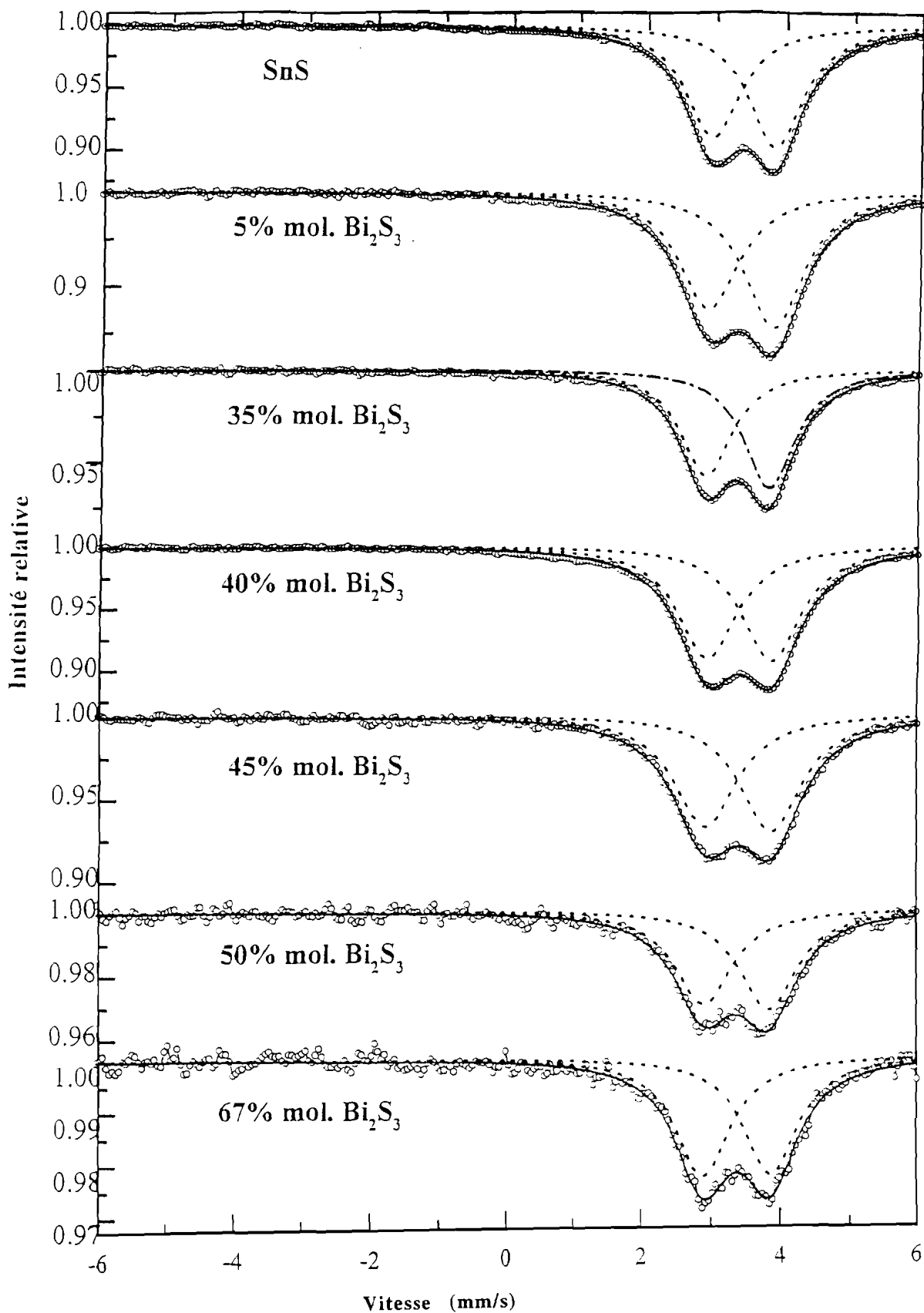


Figure III-30 : Spectres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  relatifs à la section  $\text{SnS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  (recuit à  $550^\circ\text{C}$ ) enregistrés à  $-193^\circ\text{C}$ .



Ces observations permettent de confirmer qu'il n'existe pas de phase nouvelle dans tout le domaine de composition étudié pour un recuit effectué à 550°C.

**Tableau III-9** : Paramètres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  à -193°C relatifs à la section SnS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

$\delta/\text{BaSnO}_3$  = déplacement isomérique par rapport à BaSnO<sub>3</sub>,

$\Delta$  = éclatement quadripolaire,  $\Gamma$  = largeur à mi-hauteur.

% Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$\delta/\text{BaSnO}_3$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	C <sub>1</sub> (%)	C <sub>2</sub> (%)
0	3,30 (2)	0,91 (2)	0,96 (3)	52,17	47,83
5	3,28 (4)	0,94 (4)	1,04 (1)	52,48	47,52
6	3,30 (6)	0,92 (6)	1,09 (3)	51,28	48,72
8	3,32 (7)	0,92 (7)	1,13 (1)	53,62	46,38
35	3,26 (2)	0,91 (2)	0,90 (4)	52,72	47,28
40	3,30 (2)	0,92 (2)	1,04 (4)	50,80	49,10
45	3,29 (2)	0,94 (2)	1,10 (4)	51,10	48,90
50	3,26 (1)	0,93 (1)	1,01 (2)	51,50	48,50
67	3,28 (1)	0,98 (1)	0,95 (2)	50,33	49,67

*C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> sont les contributions des composantes 1 et 2 du doublet.*

Pour le domaine proche de SnS (0 à 8 % en mole de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), la légère augmentation du déplacement isomérique  $\delta$  qui passe de 3,30 mm/s pour SnS à 3,32 mm/s pour la composition 8% en mole de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> indique une augmentation du caractère ionique des liaisons dans lesquelles sont engagés les atomes. Dans ce même domaine de composition (<SnS>) l'éclatement quadripolaire  $\Delta$  augmente, indiquant une légère

augmentation de la distortion de l'environnement des atomes d'étain en accord avec l'existence de solution solide. L'augmentation de la largeur de raie traduit une distribution plus importante des sites de l'étain provoquée par la substitution Sn-Bi dans le réseau de SnS.

Cette étude Mössbauer confirme le tracé du diagramme d'équilibres entre phases pour les échantillons recuits à 550°C. En effet pour les températures inférieures à 600°C, le diagramme présente dans tout le domaine de composition 2 solutions solides primaires et une large zone biphasée.

#### **III-4 : CONCLUSION SUR LES SECTIONS $\text{SnX-Bi}_2\text{X}_3$ (X =Te, Se, S)**

La particularité de ces sections est qu'elles mettent en évidence deux solutions solides primaires et une ou plusieurs phases ternaires. La solution solide basée sur le binaire SnX, notée <SnX>, est de type substitution et sa limite est déterminée par la variation des paramètres de maille de SnX, qui suit une loi de type Végard. La solution solide (ou domaine d'existence) basée sur  $\text{Bi}_2\text{X}_3$  est une intercalation de SnX soit entre les couches  $\text{Bi}_2\text{X}_3$  (X = Te, Se), soit entre les chaînes dans le cas du de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Dans chaque cas, la limite de cette dernière solution solide n'a pas été déterminée avec précision.

L'étendue de la solution solide <SnX> dépend fortement de la structure des deux binaires mis en jeu. En effet celle-ci est d'autant plus grande que les deux binaires de bases cristallisent dans le même système ( $\text{SnS-Bi}_2\text{S}_3$ ) ou bien lorsque le composé SnX possède une grande symétrie cristalline (cas de SnTe cubique). Pour la section SnSe- $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , avec SnSe (orthorhombique) et  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (rhomboédrique) la substitution Sn-Bi est très faible, l'interaction des deux binaires de base conduit à la formation de phases ternaires plutôt qu'à la formation de solution solide.

L'étendue de la solution solide d'insertion dépend non seulement de la symétrie des binaires de base mais aussi de la façon dont sont arrangés les atomes dans chaque structure. En effet, pour SnTe, on a une structure cubique type NaCl, donc un empilement compact ABC. Dans le cas de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> la structure est rhomboédrique (cubique déformé) dans laquelle on peut observer ce même type d'empilement ABC. La solution solide présente ainsi la plus grande étendue.

L'ensemble des trois diagrammes d'équilibres entre phases est représenté sur la figure III-31. Elle permet de comparer les différents équilibres qui s'établissent entre SnX et Bi<sub>2</sub>X<sub>3</sub>. On remarque que les phases ternaires riches en étain (Sn<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>7</sub>, Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>) et en bismuth (SnBi<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>, SnBi<sub>6</sub>S<sub>10</sub>) se forment lorsque la solution solide primaire est de faible étendue. Cette étroitesse de la solution solide primaire conduit à la formation de solutions solides intermédiaires.

Les phases Sn<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>7</sub> et SnBi<sub>6</sub>S<sub>10</sub>, stables à haute température, sont obtenues lorsque SnX possède la forme β métastable à haute température (X= Se, S). La stabilisation de cette forme métastable de SnX par l'effet de la substitution Sn-Bi conduit à la formation de phases stables seulement à haute température.

La spectrométrie Mössbauer de <sup>119</sup>Sn a montré que dans les solutions solides les liaisons Sn-X présentent un caractère plus ionique que dans les phases ternaires à cause de l'effet concurrentiel du Bi vis à vis de X (Sn-X-Bi).

Chapitre III : DIFFRACTION DES RAYONS X, CALORIMETRIE ET SPECTROMETRIE MÖSSBAUER

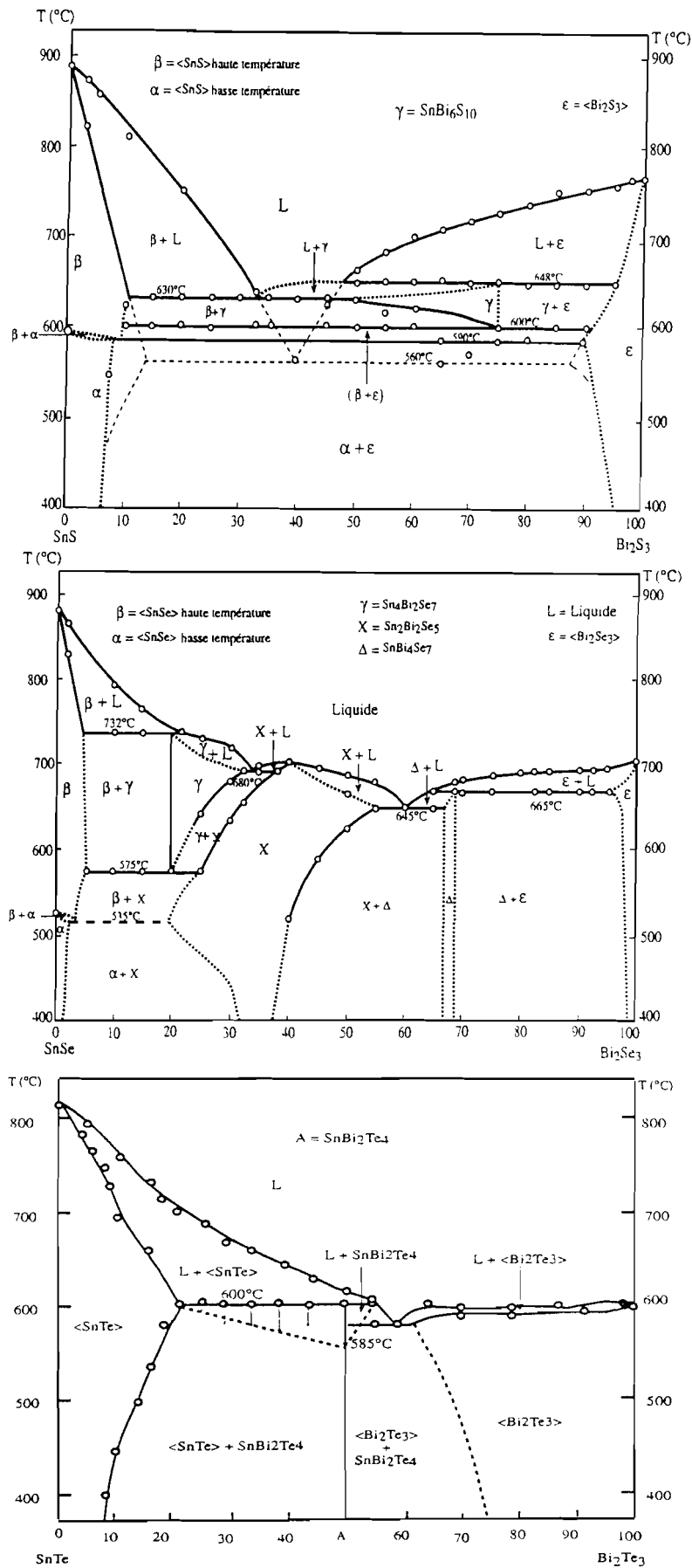
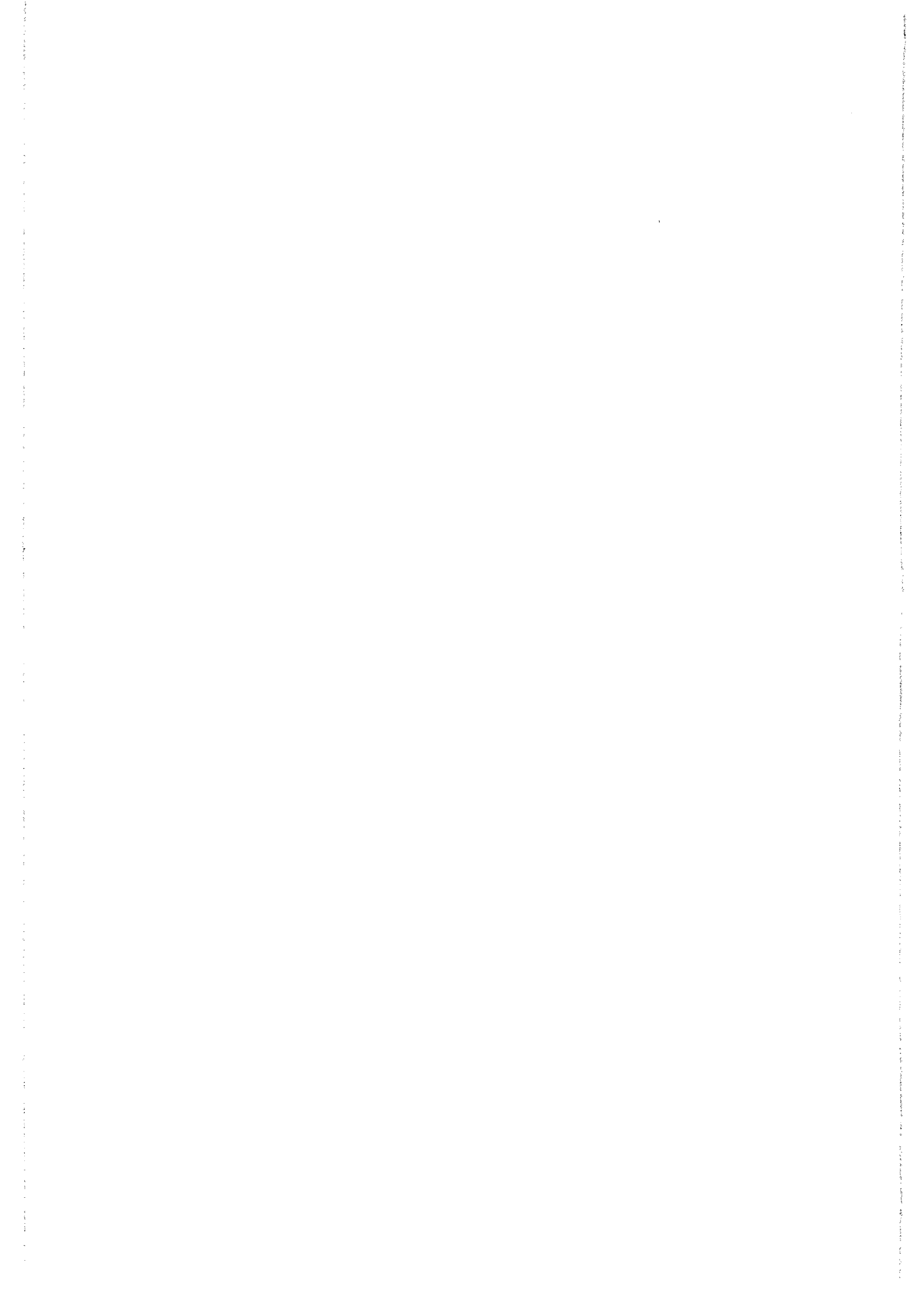


Figure III-31 : Comparaison des diagrammes d'équilibre entre phases des 3 sections.

# CHAPITRE IV

EVOLUTIONS STRUCTURALES



## *CHAPITRE IV*

### *EVOLUTIONS STRUCTURALES*

L'étude des systèmes Sn-Bi-X (X= Te, Se, S) a permis de mettre en évidence plusieurs phases dont la plupart n'ont pas été signalées dans la littérature.

A partir de l'étude la section SnTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nous avons pu confirmer l'existence de deux solutions solides primaires et de la phase intermédiaire SnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> [34] à formation péritectique dont la structure a été décrite par Zhukova et Zaslavskii [114] comme isostructurale de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Pour la section SnSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, notre étude a permis de mettre en évidence trois nouvelles phases, Sn<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>7</sub>, Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> et SnBi<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> présentant chacune un certain domaine d'homogénéité. La phase Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> à fusion congruente présente un domaine d'existence dont l'étendue varie avec la température. Pour la phase SnBi<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> le faible domaine d'existence s'étend autour de 67% en mole de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. La phase Sn<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>7</sub> existe dans l'intervalle de températures 575 et 732°C. Son domaine de composition dépend de la température, il varie de 20 à 35% en mole de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> à la température de 700°C.

Pour la section SnS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, le tracé du diagramme d'équilibres entre phases permet d'observer deux solutions solides primaires et une phase intermédiaire présentant un équilibre stable à haute température dans un domaine de composition mal défini.

Les systèmes  $nA^{IV}X^{VI}-mB_2X_3^{VI}$  (X = Te, Se) mettent en jeu les composés tridimensionnels de structure "type NaCl" (SnTe, GeTe, PbTe, PbSe) et les composés bidimensionnels de structure rhomboédrique lamellaire "type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>" (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>). Les deux types structuraux sont respectivement caractérisés par le rapport y cation / anion, égal à 1 pour le type NaCl et 2/3 pour le type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. La structure des phases ternaires intermédiaires [98, 118] est conditionnée par ce rapport y, compris entre 1 et 0,66 qui impose le passage d'un réseau tridimensionnel (NaCl) à un réseau pseudo-bidimensionnel (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>).

Pour les composés à structure rhomboédrique, les paramètres de la maille hexagonale sont déduits des formules :

$$\mathbf{a_{hex}} = \frac{1}{2}(a_{hex}' + a_c'\sqrt{2}) \quad \mathbf{c_{hex}} = \frac{Z}{3}(ma_c'\sqrt{3} + na_{hex}') \quad (1)$$

Où Z est le nombre de groupements formulaires, n,  $a_{hex}'$  et  $c_{hex}'$  sont respectivement la fraction molaire et les paramètres de maille du binaire  $B_2^V X_3^{VI}$  et m et  $a_c'$  la fraction molaire et le paramètre de maille du binaire  $A^{IV} X^{VI}$ . Le nombre de couches formant la structure de chaque composé ternaire N est donné par la relation :

$$\mathbf{N = Z (2m + 5n)} \quad (2)$$

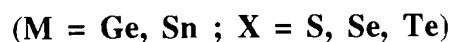
Au cours de ce travail nous avons étudié la transition structurale  $\alpha \rightarrow \beta$  pour SnSe, déterminé la structure de la phase inédite  $Sn_4Bi_2Se_7$  et donné la description structurale de la phase ternaire  $SnBi_2Te_4$  pour laquelle notre étude cristallographique montre une légère différence par rapport aux résultats obtenus par Zukhova et Zaslavskii [2]. Cette étude sera développée dans le paragraphe IV-2-3.

En l'absence de monocristaux de qualité suffisante, les affinements de structure des composés étudiés ont été réalisés à l'aide de la méthode Rietveld [88], à partir de diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre. Cette méthode permet d'affiner les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions des atomes, taux d'occupation des sites, facteurs d'agitation thermique, orientations préférentielles).

Finalement, la spectrométrie Mössbauer de  $^{119}Sn$  nous a permis de déterminer l'environnement local des atomes d'étain.

#### **IV-1 : POLYMORPHISME DE SnSe (y = 1)**

##### **IV-1-1: Polymorphisme des phases MX**



Les monochalcogénures GeS, GeSe, GeTe, SnS, SnSe et SnTe constituent un groupe de composés assez intéressants [48]. Ils sont isoélectroniques des éléments du



groupe V du tableau périodique des éléments. Leurs structures peuvent être considérées comme dérivant du phosphore noir (orthorhombique) ou de l'arsenic gris (rhomboédrique). La structure de ces composés évolue en fonction de la température vers une structure de type NaCl.

Pour les composés dérivant de la structure de l'arsenic gris (rhomboédrique), cette évolution structurale conduit à la structure de type NaCl en une seule étape, tandis que pour le groupe de composés dérivant de la structure du phosphore noir (orthorhombique) cette transformation structurale s'effectue en deux étapes. Dans un premier temps, la structure orthorhombique du type phosphore noir se transforme en une structure orthorhombique de type TII, puis conduit à la structure de type NaCl.

La transformation de phase dérivant de la structure rhomboédrique à la forme NaCl a été observée avec les composés GeTe et SnTe à 397°C et à -198°C respectivement. Pour les composés à structure orthorhombique (GeS, GeSe, SnS et SnSe), la transition de phase dépend du composé. En effet, la transformation de la forme orthorhombique à la forme NaCl de GeSe se produit en une seule étape. Quant aux composés GeS, SnS et SnSe, la transition de phase conduit uniquement à la structure de type TII (fig.IV-1), puis ces composés se délitent avant d'atteindre la forme NaCl.

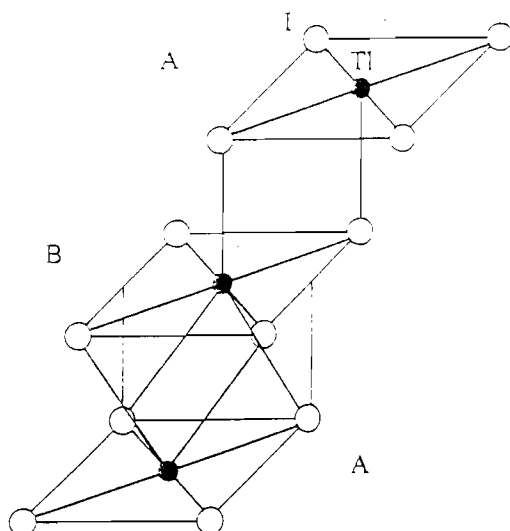


Figure IV-1 : Projection dans la direction (010) de la structure orthorhombique (pseudo-quadratique) de TII [128].

## Chapitre IV : EVOLUTIONS STRUCTURALES

En ce qui concerne SnSe et SnS, les dépôts de couches minces de SnSe recuits à 220°C et de SnS recuits entre 300 et 350°C conduisent à la forme cubique de ces composés, avec pour paramètre de la maille  $a = 5,99 \text{ \AA}$  (SnSe) et  $5,16 \text{ \AA}$  (SnS) [1]

D'une manière générale la structure orthorhombique des composés **MX** ( $M = \text{Ge, Sn}$  et  $X = \text{Se, S}$ ) (fig. IV-2) est constituée de couches, celles-ci pouvant être décrites comme un réseau NaCl fortement distordu. Dans chaque couche, l'atome métallique occupe le centre du carré formé par l'arrangement des atomes **X** (fig. IV-2a). La couche supérieure adjacente possède le même arrangement atomique décalée d'une demi-diagonale. L'ensemble constitué par les deux couches forme alors une structure de type NaCl distordu (fig. IV-2b). La figure IV-2c représente la première couche et la couche adjacente inférieure, correspondant à une forte distorsion de la structure NaCl. Les déplacements de type C1 ont tendance à ramener les atomes dans des sites symétriques pour conduire à la structure du type TII et les déplacements du type C2 permettent alors d'obtenir une structure de type NaCl. La figure IV-2c montre que dans le cas des déplacements du type C2, l'atome **M** possède une coordination 7 (fig. IV-3). Les sept voisins de chaque atome **M** se répartissent de la façon suivante :

- quatre atomes **X** appartiennent à la même couche que l'atome **M**, et sont situés deux à deux à des distances  $d_2$  et  $d_3$  de façon à former un carré dont le centre est occupé par l'atome métallique (fig. IV-2a) ;

- un voisin placé à la distance  $d_1$  de **M**, appartient à la couche supérieure (fig. IV-2b) ;

- les deux derniers voisins appartiennent à la couche adjacente inférieure (fig. IV-2c), ils sont situés à des distances  $d_4$  et  $d_5$  de l'atome métallique (fig. IV-3).

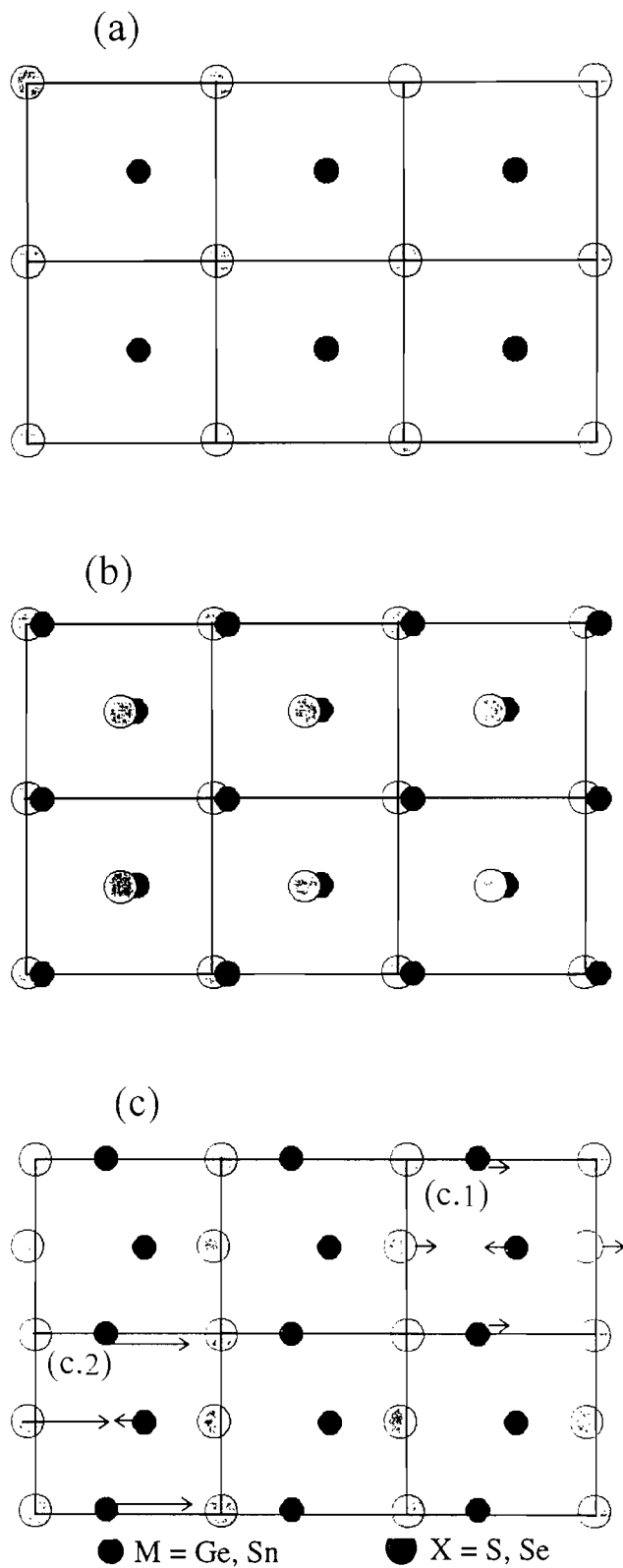


Figure IV-2 : Projection dans la direction (100) de la structure orthorhombique de SnSe

(a) constitue la couche A de la structure TII

(b) = couches A et B

(c) = couches B et C

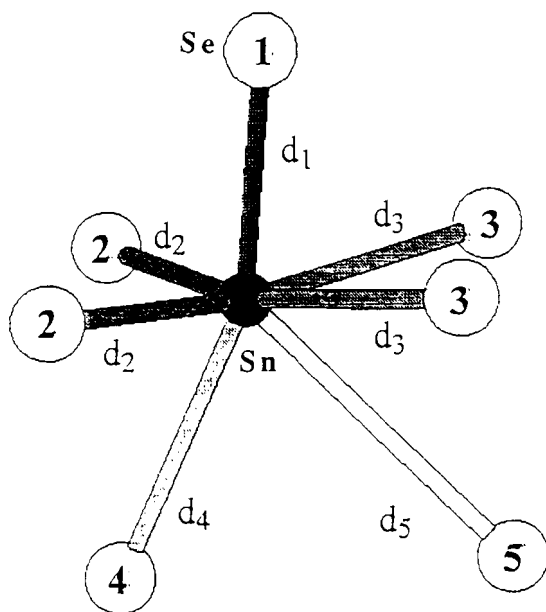


Figure IV-3 : Polyèdre de coordination indiquant les différentes liaisons de l'atome métallique.

#### IV-1-2 : Etude structurale de $\alpha$ -SnSe

La structure orthorhombique de SnSe est bien connue. Les paramètres de maille sont :

$$a = 11,50\text{\AA}, b = 4,15\text{\AA} \text{ et } c = 4,45\text{\AA}$$

avec comme groupe d'espace, le groupe Pnma. Les atomes d'étain et de sélénium sont placés dans des sites de type  $4c$  ( $x, 1/4, z$ ) avec  $x = 0,119$  et  $z = 0,896$  pour les atomes d'étain et  $x = 0,855$  et  $z = 0,518$  pour les atomes de sélénium.

Une étude complète de la structure du composé SnSe à température ambiante a été réalisée précédemment [52] ainsi que l'étude de l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température [49].

### IV-1-3 : Etude structurale de $\beta$ -SnSe

Nous avons repris l'étude de l'évolution structurale en fonction de la température du composé SnSe pour compléter les résultats précédents [123].

L'expérience a été réalisée sur SnSe obtenu par synthèse à l'état solide à partir des éléments (Sn et Se) pris en proportion stoechiométrique. Le mélange est ensuite introduit dans une ampoule de silice, scellée sous vide secondaire ( $10^{-5}$  torr), puis porté à la température de 800°C (30°C/h) à laquelle il est maintenu pendant 4 jours. Deux types de refroidissement ont été utilisés:

- refroidissement lent (50°C/h)
- trempe dans un mélange eau + glace.

Dans les deux cas on obtient la forme  $\alpha$  (basse température) de SnSe. Pour l'étude en fonction de la température nous avons utilisé l'échantillon obtenu par refroidissement lent dont le diagramme de diffraction X atteste d'une meilleure qualité cristalline.

Les mesures en fonction de la température ont été effectuées avec un diffractomètre équipé d'une chambre haute température [89]. Pour réduire l'oxydation du produit au cours de l'expérience, les mesures ont été effectuées dans un milieu inerte sous circulation d'hélium. Les diffractogrammes obtenus en fonction de la température ont alors été analysés à l'aide du programme de calcul "Rietveld Analysis Program DBWS-9411" [88].

La figure IV-4 représente deux diffractogrammes de SnSe obtenus à 450°C, et 580°C comparés à celui obtenu à la température ambiante.

Les paramètres de maille de SnSe affinés en fonction de la température sont rassemblés dans les tableaux IV-1 et IV-2, et leur évolution représentée sur la figure IV-5.

Ces courbes (fig.IV-5) montrent que lorsque la température augmente, la maille subit une contraction le long de la direction  $[0\ 0\ 1]$  (paramètre  $c$ ) et une dilatation selon les directions  $[1\ 0\ 0]$  et  $[0\ 1\ 0]$  paramètres  $a$  et  $b$ ). Au delà de 530°C, on observe que les paramètres  $c$  et  $b$  convergent vers la même valeur, tandis que le paramètre  $a$  atteint une

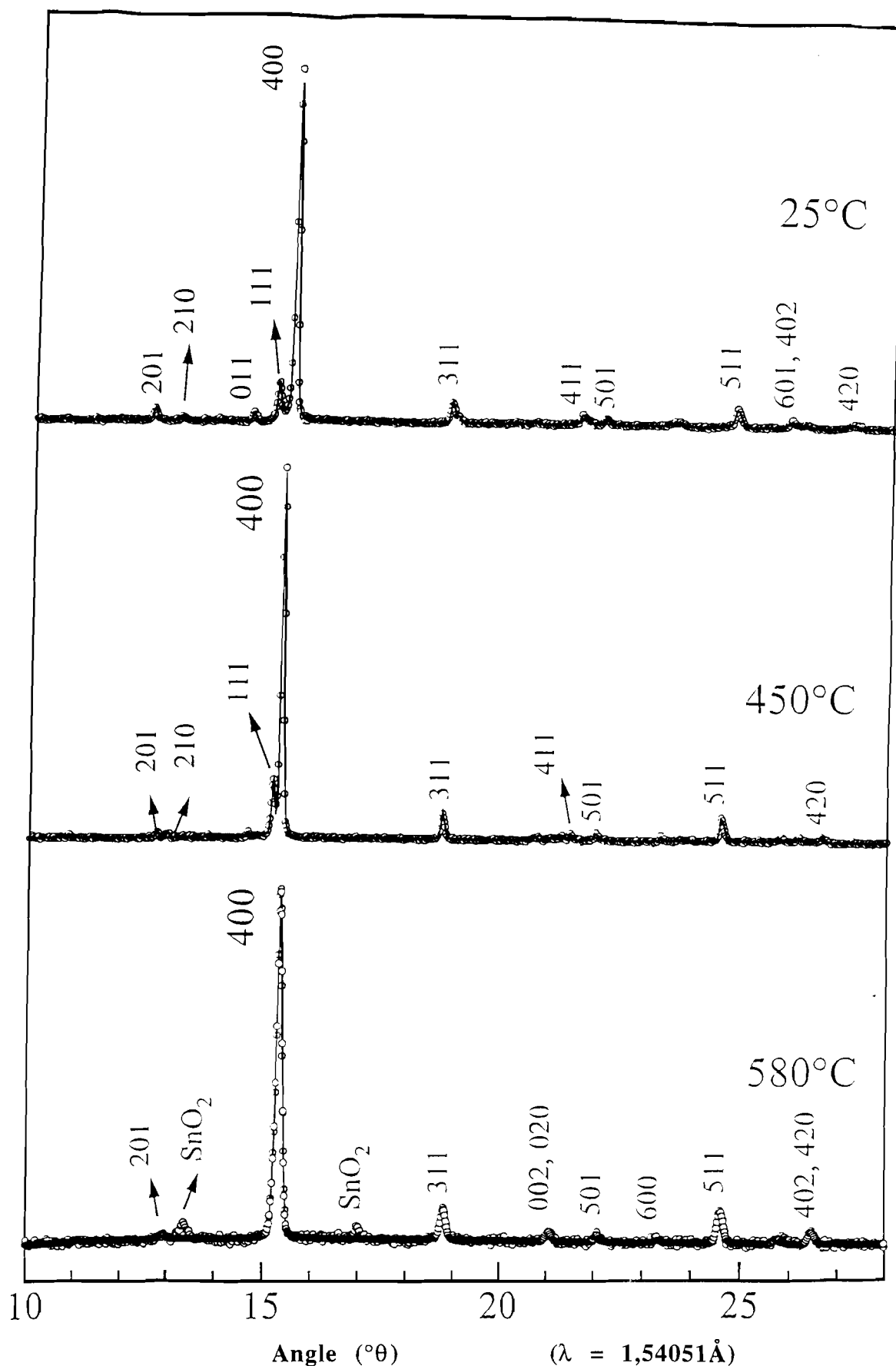


Figure IV-4 : Diffractogrammes de rayons X de SnSe avant (25°C, 450°C) et (580°C) après la transition de phase, indexés dans le groupe d'espace  $Pnma$ .

**Chapitre IV : EVOLUTIONS STRUCTURALES**

valeur maximale. Ces variations en fonction de la température des paramètres de la maille du composé SnSe correspondent à un changement de sa structure, qui passe d'une structure orthorhombique (Pnma) à la température ambiante à une structure pseudo-quadratique (Cmcm) au delà de 530°C.

**Tableau IV-1 : Résultats obtenus par affinement Rietveld (groupe d'espace Pnma)**

T (°C)	Paramètres de maille (Å)			Position de Sn		Position de Se		Facteurs de corrélation	
	a	b	c	x	z	x	z	S	R <sub>BRAGG</sub>
25	11,502(2)	4,153(2)	4,450(1)	0,1208(5)	0,894(2)	0,8551(7)	0,524(2)	0,88	4,58
100	11,521(2)	4,1633(9)	4,440(1)	0,1203(4)	0,898(2)	0,8556(2)	0,520(2)	0,84	4,64
150	11,537(2)	4,1699(9)	4,435(1)	0,1212(5)	0,900(2)	0,8566(6)	0,517(2)	0,87	4,05
200	11,559(2)	4,1806(9)	4,429(1)	0,1216(4)	0,900(2)	0,8544(6)	0,522(2)	0,87	3,18
250	11,571(2)	4,1899(9)	4,419(1)	0,1225(4)	0,908(2)	0,8564(7)	0,528(2)	0,86	3,88
300	11,589(2)	4,2011(8)	4,409(1)	0,1228(4)	0,912(2)	0,8566(8)	0,527(2)	0,85	3,23
350	11,611(2)	4,2161(9)	4,397(3)	0,1221(5)	0,918(2)	0,8575(9)	0,523(2)	0,90	3,33
400	11,636(2)	4,2322(8)	4,3827(9)	0,1210(5)	0,919(2)	0,8562(8)	0,525(3)	0,84	3,44
450	11,660(2)	4,2511(8)	4,3647(9)	0,1226(5)	0,927(2)	0,8551(7)	0,521(3)	0,89	3,68
460	11,662(2)	4,2555(8)	4,3580(9)	0,1224(4)	0,930(2)	0,8558(7)	0,524(3)	0,83	2,98
470	11,671(2)	4,2620(8)	4,3538(8)	0,1246(4)	0,940(2)	0,8570(7)	0,517(3)	0,83	2,80
480	11,676(2)	4,2666(8)	4,3475(9)	0,1229(4)	0,939(2)	0,8555(6)	0,516(3)	0,83	2,86
490	11,681(2)	4,2750(9)	4,3407(9)	0,1232(4)	0,947(3)	0,8557(6)	0,513(4)	0,87	3,20
500	11,687(2)	4,2791(9)	4,359(9)	0,1247(4)	0,951(3)	0,8576(7)	0,508(4)	0,91	3,81
510	11,693(2)	4,286(1)	4,329(1)	0,1263(4)	0,957(3)	0,8592(7)	0,509(4)	1,03	3,87
520	11,698(2)	4,293(1)	4,319(1)	0,1275(5)	0,965(5)	0,859(1)	0,504(6)	1,07	3,10
530	11,708(2)	4,299(1)	4,313(1)	0,1268(5)	0,992(9)	0,858(1)	0,507(9)	1,10	3,65
540	11,711	4,300(1)	4,312(1)	0,1271(7)	0,99(2)	0,860(1)	0,50(2)	1,23	4,54

Tableau IV- 2 : Résultats obtenus par affinement Rietveld (groupe d'espace *Cmcm*)

T (°C)	Paramètres de maille		Sn	Se	Facteurs de corrélation	
	<i>b</i>	<i>a</i> (c)	<i>y</i>	<i>y</i> +1/2	S	R <sub>BRAGG</sub>
540	11,711(2)	4,3061(7)	0,1259(7)	0,861(2)	1,24	4,11
550	11,713(2)	4,3055(7)	0,1248(7)	0,857(1)	1,12	3,47
560	11,713(3)	4,3045(8)	0,1250(1)	0,860(1)	1,31	3,36
570	11,716(3)	4,3071(9)	0,1250(1)	0,859(1)	1,35	4,64
580	11,716(2)	4,3070(1)	0,1240(1)	0,856(2)	1,62	4,77

Dans les conditions où nous avons travaillé, nous n'avons pu observer la forme cubique type NaCl de SnSe signalée par Abrikosov et al. [1]. En effet pour les températures plus élevées ( $T > 580^{\circ}\text{C}$ ), la tension de vapeur devient importante et le composé se délite avant que l'on puisse observer cette transition.

Comme nous l'avons précisé antérieurement, pour  $\alpha\text{-SnSe}$ , les atomes occupent des sites de type  $4c$  ( $x, 1/4, z$ ). Dans ce cas, seules les coordonnées atomiques  $x$  et  $z$  peuvent être affinées. La figure IV-6 montre l'évolution en fonction de la température, de ces paramètres définissant les positions atomiques de l'étain et du sélénium. On remarque que la valeur de  $x$  des deux atomes est quasiment constante dans le domaine de température alors que la valeur de  $z$  pour l'étain varie en fonction de la température de 0,90 à la température ambiante à 0,93 à  $450^{\circ}\text{C}$ .



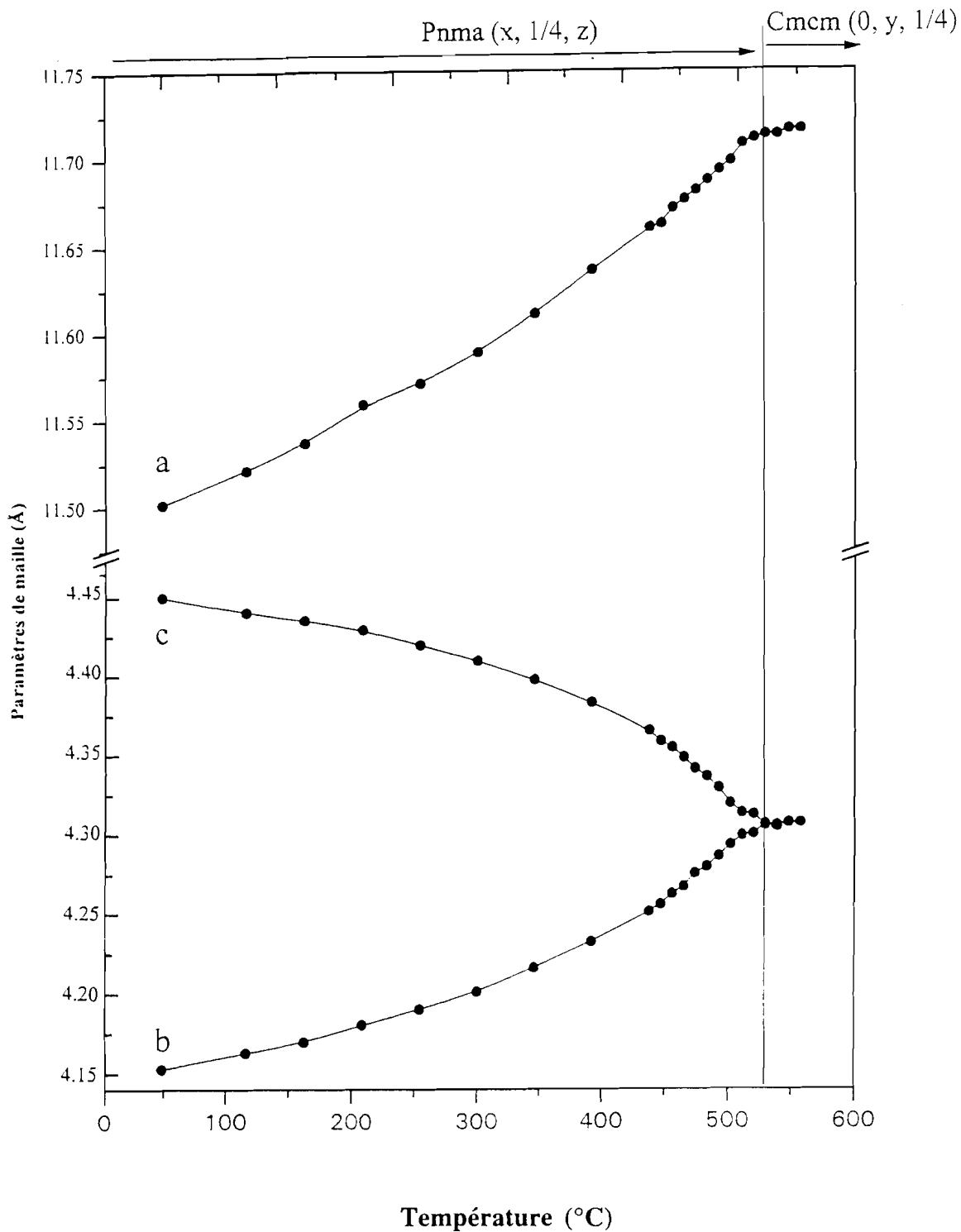


Figure IV-5 : Courbes d'évolution des paramètres de maille de SnSe en fonction de la température.

Au delà de cette température, la valeur de  $z$  croît rapidement jusqu'à 1 à 540°C.

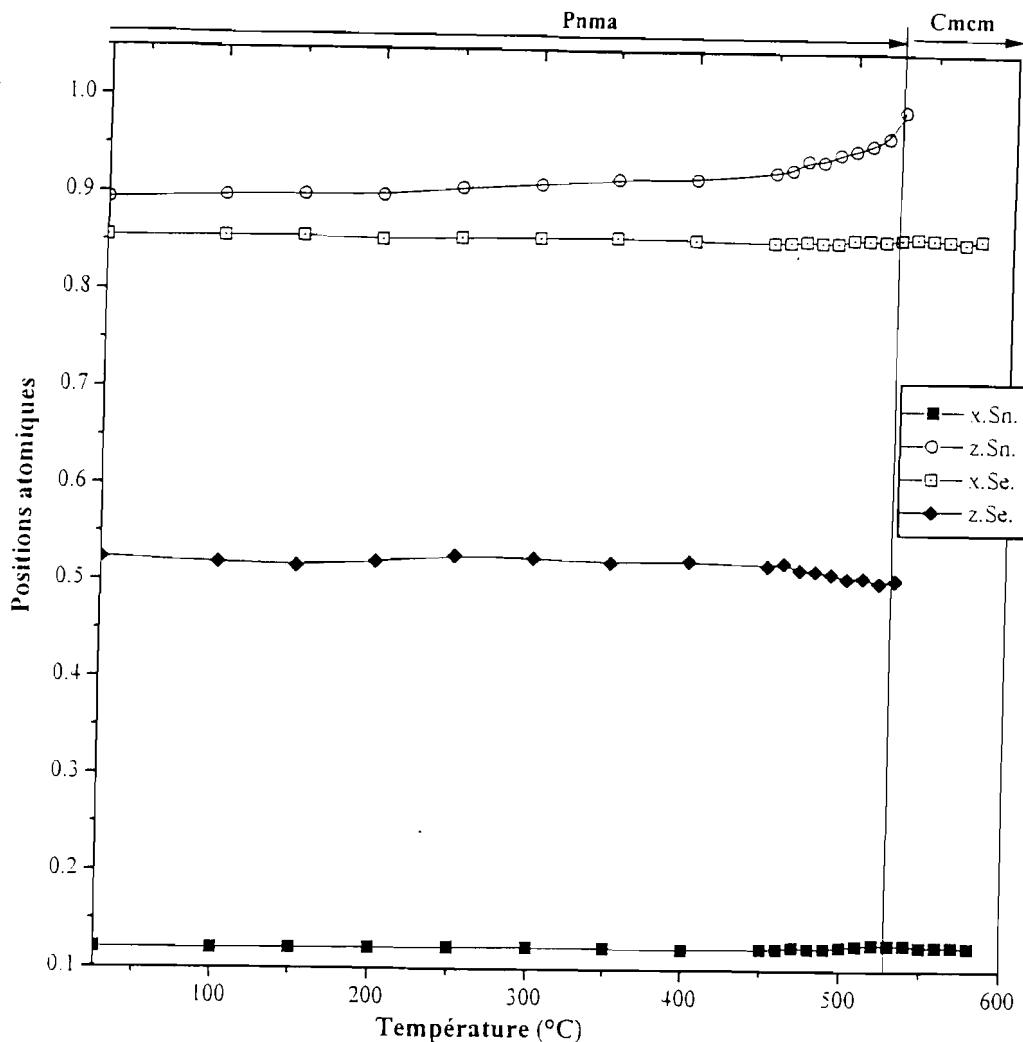


Figure IV-6 : Courbes représentatives de l'évolution des positions des atomes Sn et Se en fonction de la température.

Pour les atomes de sélénium la valeur de  $z$  est constante (0,52) entre la température ambiante et 450°C, puis décroît légèrement jusqu'à 0,50.

L'évolution des valeurs de  $z$  entraîne un changement de la symétrie de la structure en conduisant à l'arrangement du type C1 (fig. IV-2c) et donc à la structure correspondante de type TII (fig. IV-1). Les changements du polyèdre de coordination des atomes d'étain sont représentés dans la figure IV-7 par la projection de ce polyèdre de

coordination sur le plan (0 1 0) à la température ambiante (a et b), et à 540°C (c et d). On peut observer que le déplacement de l'atome d'étain provoque un arrangement des atomes de sélénium de types 2 et 3 de sorte que les distances interatomiques  $d_2$  et  $d_3$  deviennent presque identiques. Ces quatre atomes de sélénium se placent de façon à former un carré dont le centre est occupé par l'atome d'étain.

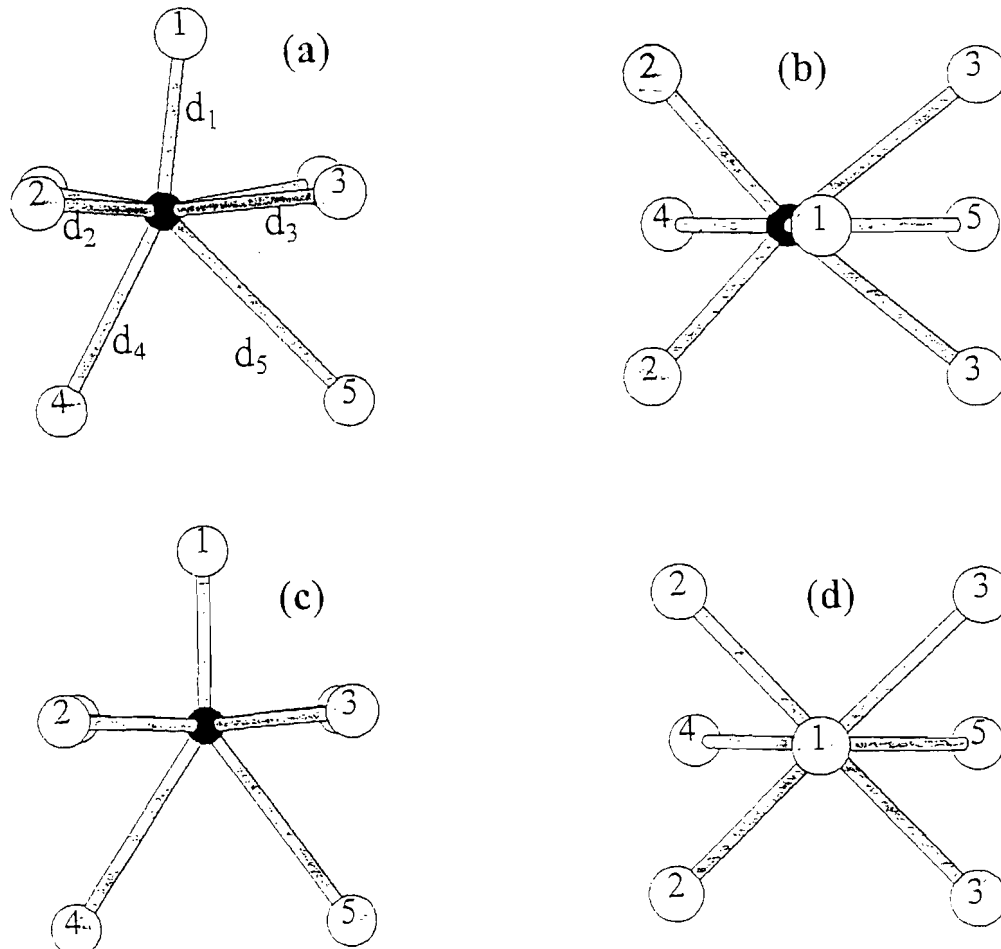


Figure IV-7 : Projection des polyèdres de coordination de Sn dans SnSe selon la direction  $[010]$  (a et c) et selon la direction  $[100]$  (b et d) à l'ambiante (a et b) et à 540°C (c et d).

Les atomes d'étain et de sélénium azimutal (1) se déplacent simultanément dans le même sens de sorte que la distance entre eux ( $d_1$ ) ne varie pas avec la température et a pour valeur  $d_1 \approx 2,72 \text{ \AA}$ .

L'atome de sélénium noté 1 se déplace dans le même sens que l'atome d'étain. Ainsi, ce dernier se place au sommet de la pyramide à base carrée dont les cinq sommets sont occupés par les atomes de sélénium notés 1, (2)x2 et (2)x3.

Par ailleurs l'atome 5 se rapproche de l'atome d'étain tandis que l'atome 4 s'en éloigne, ces deux types de déplacements entraînant finalement une égalité des distances  $d_4$  et  $d_5$ . La figure IV-8 montre l'évolution en fonction de la température des distances interatomiques entre l'étain et les atomes de sélénium.

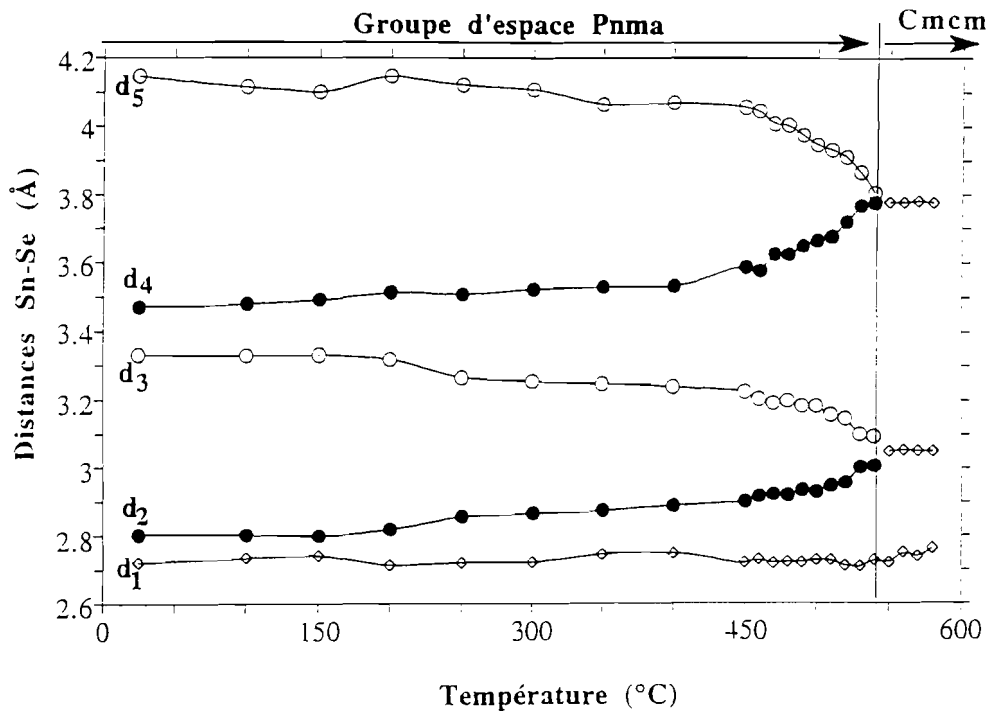


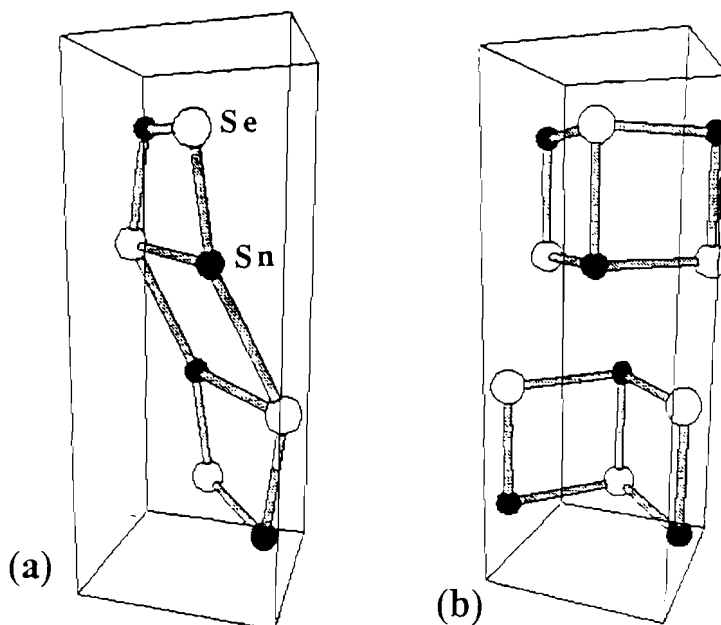
Figure IV-8 : Courbes de variation des distances  $d(\text{Sn-Se})$  en fonction de la température.

Les distances ( $d_2$  et  $d_3$ ) entre l'étain et les quatre atomes de sélénium de la même couche présentent la même évolution que celle que nous avons observée avec les paramètres de maille  $b$  et  $c$ , c'est-à-dire une des distances croît légèrement ( $d_2$ ) tandis que l'autre décroît aussi légèrement ( $d_3$ ) pour se rejoindre vers  $540^\circ\text{C}$ . Entre la température ambiante et  $450^\circ\text{C}$ , ces valeurs varient autour de  $2.80\text{Å}$  pour  $d_2$  et de  $3.33\text{Å}$  pour  $d_3$ . Au delà de  $450^\circ\text{C}$ ,  $d_2$  passe de  $2,80\text{Å}$  à  $3,09\text{Å}$  et  $d_3$  de  $3,33\text{Å}$  à  $3,10\text{Å}$  à  $540^\circ\text{C}$ .

Pour les distances  $d_4$  et  $d_5$ , les évolutions sont similaires à celles de  $d_2$  et  $d_3$ . On observe une augmentation de la valeur de  $d_4$  de  $3,47\text{Å}$  à la température ambiante à  $3,78\text{Å}$  à  $540^\circ\text{C}$  et une décroissance de  $d_5$  de  $4,15\text{Å}$  à la température ambiante à  $3,82\text{Å}$  à  $540^\circ\text{C}$ .

A cause de la valeur de  $z$  de l'atome d'étain qui tend vers 1, sa nouvelle position à 540°C est  $(x, 1/4, 0)$  avec  $x = 0,127$ . Pour les atomes de sélénium, la valeur de  $z$  constante et égale à 0,5, conduit à sa nouvelle position  $(x, 1/4, 1/2)$  où  $x = 0,860$ . Ces nouvelles positions entraînent un changement de la symétrie du polyèdre de coordination qui passe de (.m.) à l'ambiante à  $(m2m)$  à 540°C. Ceci reste aussi valable pour la maille élémentaire.

La nouvelle symétrie structurale est alors  $C2/m\ 2/c\ 2_1/m$  et correspond au groupe d'espace  $Cmcm$ . La figure IV-9 représente la maille élémentaire de SnSe à l'ambiante à 540°C.



**Figure IV-9 :** Représentation schématique de la maille élémentaire de SnSe (a) à la température ambiante ( $Pnma$ ) et (b) à 540°C ( $Cmcm$ ).

Pour confirmer l'hypothèse de la nouvelle symétrie ( $Cmcm$ ), nous avons affiné les diffractogrammes de SnSe obtenus à haute température en tenant compte de la description indiquée dans "International Tables For Crystallography"[129] pour le nouveau groupe d'espace ( $Cmcm$ ).

On obtient alors un changement des axes cristallographiques entre  $\alpha$ -SnSe et  $\beta$ -SnSe:

$$\mathbf{a}_{Cmcm} = \mathbf{c}_{Pnma}$$

$$\mathbf{b}_{Cmcm} = \mathbf{a}_{Pnma}$$

$$\mathbf{c}_{Cmcm} = \mathbf{b}_{Pnma}$$

La matrice de passage de la forme basse température (Pnma) à la forme haute température (Cmcm) de SnSe est :

$$M = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \text{ tel que } \begin{bmatrix} \mathbf{a}_{Cmcm} \\ \mathbf{b}_{Cmcm} \\ \mathbf{c}_{Cmcm} \end{bmatrix} = M \times \begin{bmatrix} \mathbf{a}_{Pnma} \\ \mathbf{b}_{Pnma} \\ \mathbf{c}_{Pnma} \end{bmatrix}$$

Les atomes d'étain et de sélénium sont placés dans des sites de type  $4c$  ; c'est-à-dire, ayant des positions  $(0, y, 1/4)$  où les valeurs de  $y$  pour Sn et Se sont respectivement 0,127 et 0,360. En tenant compte du polyèdre de coordination pyramidal à base carrée, on peut assimiler le paramètre  $c$  au paramètre  $a$  ( $c = a$ ). Comme on peut remarquer dans le tableau IV-2, la qualité de l'affinement est identique à celle que nous avons obtenue lors de l'affinement des positions atomiques. On note cependant une variation de la valeur du facteur de corrélation  $S$  avec la température. Cette variation de  $S$  est due à l'existence d'une réaction parasite d'oxydation de SnSe à haute température. On observe l'apparition des raies de faibles intensités qui sont attribuées à  $\text{SnO}_2$ . La présence de ces raies entraîne une augmentation de la valeur du facteur de corrélation  $S$ . Cependant, cela n'affecte pas l'affinement de la structure comme le montrent les valeurs du facteur de corrélation  $R_{\text{Bragg}}$ , qui ne dépendent que de l'accord entre les intensités calculées et observées pour les différents raies de diffraction. Les valeurs obtenues à haute température sont similaires à celles calculées avant que le phénomène d'oxydation n'ait lieu.

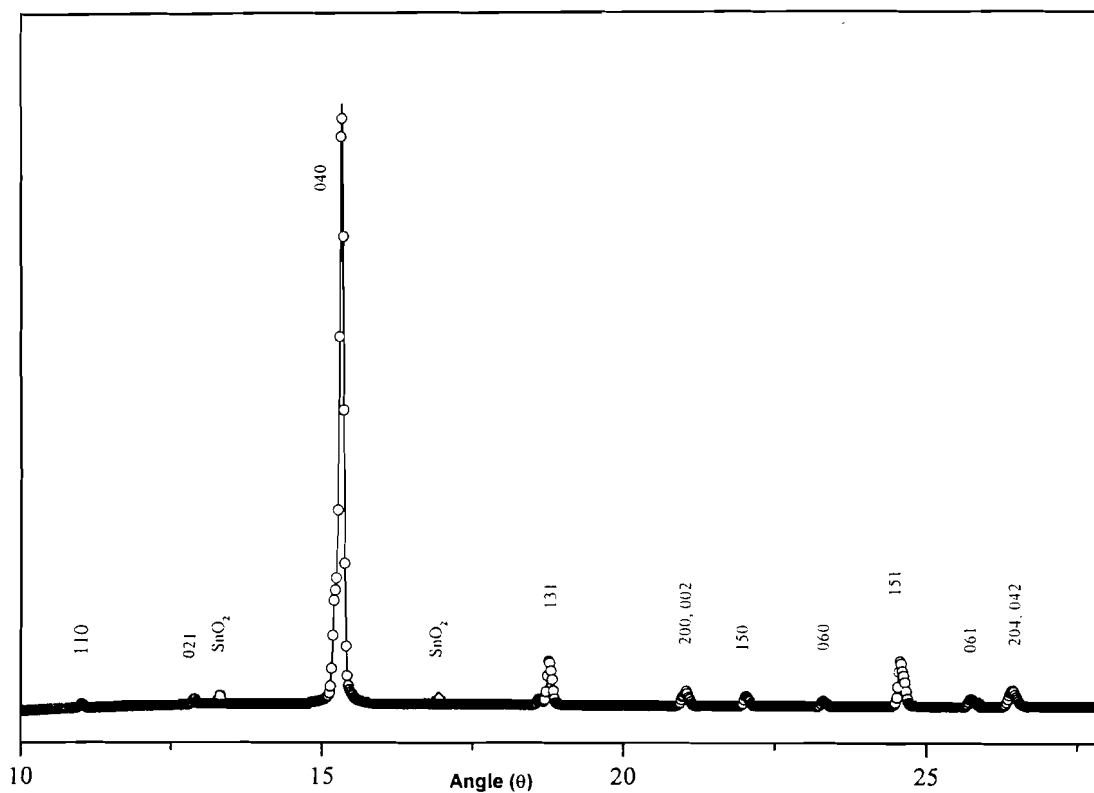
En ce qui concerne les paramètres de maille à  $540^\circ\text{C}$ , les valeurs de  $\mathbf{a}_{Cmcm}$  et de  $\mathbf{c}_{Cmcm}$  sont identiques à la valeur moyenne de  $\mathbf{b}_{Pnma}$  et  $\mathbf{c}_{Pnma}$ . Les distances interatomiques dans cette forme  $\beta$  de SnSe sont  $d_1 \approx 2,753\text{\AA}$  (c'est-à-dire une légère augmentation par rapport à  $d_1$  calculée dans le groupe d'espace Pnma  $2,728\text{\AA}$  à  $540^\circ\text{C}$ ),  $d_2 = d_3 = 3,049\text{\AA}$  (cette valeur correspond à la valeur moyenne de  $d_2$  et  $d_3$  calculées dans

**Chapitre IV : EVOLUTIONS STRUCTURALES**

le groupe d'espace Pnma) et  $d_4 = d_5 = 3,776 \text{ \AA}$  (valeur identique à celle de  $d_4$  obtenue dans le groupe d'espace Pnma). Le tableau IV-3 résume les valeurs des distances interatomiques  $d(\text{Sn-Se})$  de SnSe calculées dans les deux groupes d'espace. La figure IV-10 représente le diffractogramme affiné dans le groupe d'espace Cmc $\bar{m}$  de SnSe à 540°C.

**Tableau IV-3 :** Distances interatomiques en fonction du groupe d'espace utilisé pour l'affinement du diagramme de diffraction des rayons X de SnSe à 540°C

Distances	Pnma	Cmc $\bar{m}$
$d_1$	2,728 Å	2,753 Å
$d_2$	2,802 Å	3,049 Å
$d_3$	3,331 Å	3,049 Å
$d_4$	3,471 Å	3,776 Å
$d_5$	4,147 Å	3,776 Å



**Figure IV-10 :** Diffractogramme de rayons X affiné dans le groupe d'espace Cmc $\bar{m}$  de SnSe à 540°C ( $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ ).

## Chapitre IV : EVOLUTIONS STRUCTURALES

Pour des températures élevées, on observe une légère augmentation du paramètre de maille  $b$  tandis que les paramètres  $a$  et  $c$  ne varient plus. Concernant les distances interatomiques Sn-Se,  $d_2$  et  $d_3$  n'évoluent plus au delà de 540°C,  $d_4$  décroît légèrement et on observe une faible croissance de  $d_1$ .

### IV-1-4 : Conclusion

A la température ambiante SnSe possède une structure orthorhombique (Pnma) dans laquelle chaque atome a un environnement octaédrique fortement distordu avec trois liaisons courtes et trois liaisons relativement longues. Cette distorsion ( $\Lambda$ ) est mesurée par la différence entre la valeur moyenne des liaisons longues et celle des liaisons courtes ( $\Lambda = 0$  pour SnTe),  $\Lambda = 0,64 \text{ \AA}$  pour SnSe à la température ambiante.

L'étude de l'évolution structurale en fonction de la température de SnSe montre que, pour des températures supérieures à 530°C, la structure orthorhombique subit une transformation en une structure pseudo-quadratique (orthorhombique type TII) avec un abaissement de la distorsion de l'environnement des atomes ( $\Lambda = 0,51 \text{ \AA}$ ). Ces résultats ne permettent pas d'observer la forme cubique de SnSe signalée dans la littérature [1]. Notre étude confirme celle de Wiedermeier et Csillag [49].

## IV-2 : ETUDE STRUCTURALE DES PHASES TERNAIRES ( $0.66 < y < 1$ )

L'étude du système SnTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> a permis de confirmer l'existence de la phase ternaire SnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> et celle du système SnSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> permet de mettre en évidence l'existence de plusieurs phases ternaires nouvelles. Nous donnons la description structurale de SnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (50% en mole de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) et présentons celle de la phase riche en étain Sn<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>7</sub>. Cette dernière phase présente un domaine d'existence variable en température et en composition, stable entre 20 et 24% en mole de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> pour des



température allant de 575°C à 732°C et se forme de façon péritectique. La composition stoechiométrique correspondant à la formule  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$  se situe à 20% mole de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

#### **IV-2-1 : Etude de la phase $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$ ( $\gamma$ ) ( $y = 0,86$ )**

L'étude structurale sur monocristal n'a pas été envisagée car l'existence du domaine de stabilité et de la formation péritectique rendent difficile l'obtention de monocristaux de bonne qualité. Cette étude a été réalisée en associant deux méthodes complémentaires : analyse Rietveld et spectrométrie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$ . L'échantillon qui a servi à l'étude structurale a été obtenu par synthèse à l'état solide d'un mélange de stoechiométrie  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$  porté progressivement à 700°C puis recuit à cette température avant d'être trempé dans un mélange eau-glace.

##### ***a) Diffraction des rayons X***

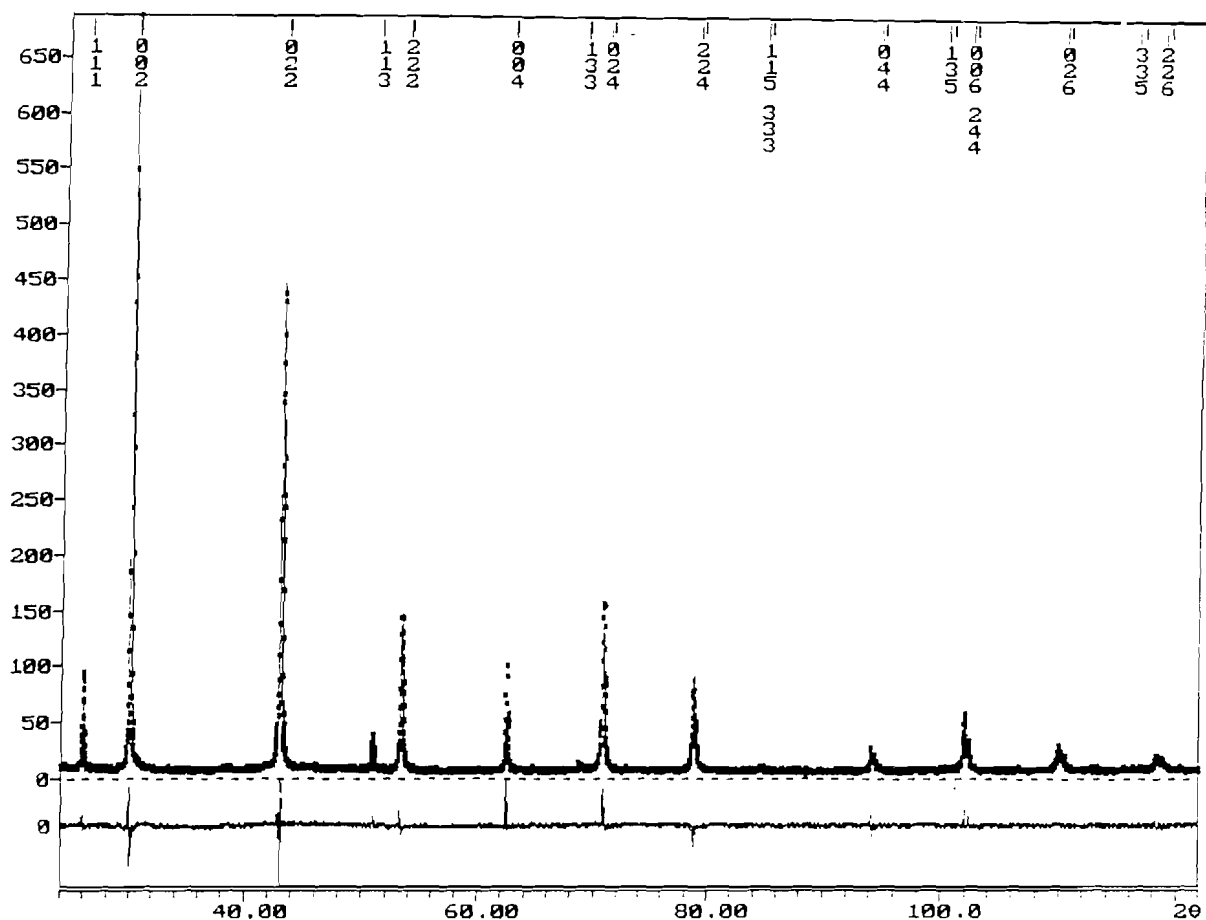
Après traitement thermique, le diffractogramme des rayons X obtenu est identique à celui de l'échantillon de même composition, recuit à 640°C, précédemment décrit dans le chapitre III.

L'utilisation de la méthode Rietveld nécessite la connaissance d'une part des données cristallographiques (groupe d'espace et paramètres de maille) du composé étudié et d'autre part d'un modèle établi à partir d'un composé isotype ou bien d'un composé proche en composition.

Les raies de diffraction de la nouvelle phase  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$  ( $\gamma$ ) ont été indexées dans le système cubique avec comme paramètre de maille  $a = 5.947 \text{ \AA}$ . Les conditions d'existence conduisent à un réseau faces centrées F compatible avec une structure de type NaCl ( $Fm\bar{3}m$ ) (tableau IV-3). En tenant compte de la valeur mesurée de la masse volumique ( $\rho = 6,25 \text{ g/cm}^3$ ) et du volume de la maille ( $210.33 \text{ \AA}^3$ ), le nombre de motif par maille est  $Z = 4$  pour la formule exprimée sous la forme AB :  **$\text{Sn}_{0,571}\text{Bi}_{0,286}\text{Se}$** .

#### Chapitre IV : EVOLUTIONS STRUCTURALES

Dans ces conditions l'analyse Rietveld a été conduite dans le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  en plaçant les atomes de sélénium en site **4b** ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) et les atomes de bismuth et d'étain statistiquement répartis en site **4a** ( $0, 0, 0$ ) avec un taux de lacune de 14,3%. La figure IV-11 montre les résultats de l'affinement. Le tableau IV-4 donne l'indexation, les distances réticulaires observées et calculées et intensité relative des différents plans de diffraction.



Angle ( $2\theta$ )

Figure IV-11 : *Diffraction de rayons X expérimental et affiné de la phase  $Sn_4Bi_2Se_7$  ( $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ ).*

Un bon accord est observé entre le diffractogramme expérimental et le diffractogramme calculé confirmant la validité de ce modèle.

**Tableau IV-4 :** *Indexation, distances recticulaires observées ( $d_{obs}$ ), calculées ( $d_{calc}$ ) et intensités relatives ( $I/I_0$ ) des différents plans de diffraction de la phase  $Sn_4Bi_2Se_7$  (ou  $Sn_{0,571}Bi_{0,286}Se$ )*

H	K	L	$d_{obs}$	$d_{calc}$	I / I <sub>0</sub>
1	1	1	3,429	3,434	17,80
0	0	2	2,972	2,974	100
0	2	2	2,104	2,103	70,31
1	1	3	1,793	1,793	12,26
2	2	2	1,717	1,717	26,91
0	0	4	1,487	1,487	21,58
1	3	3	1,364	1,365	8,96

Le tableau IV-5 rassemble les paramètres affinés et les facteurs de corrélation. La distance entre les atomes Sn, Bi et Se correspond à la moitié du paramètre de maille  $a$  soit 2,97 Å. Cette valeur est proche de la valeur moyenne des distances  $d_1$ ,  $d_2$  et  $d_3$  observées dans la forme  $\beta$  de SnSe (2,95 Å) illustrant la légère réorganisation des couches représentées sur les figures IV-2a et IV-2b. La modification la plus importante concerne la troisième couche représentée sur la figure IV-2c où les atomes sont fortement déplacés selon (C2) pour conduire à la structure de type NaCl.

**Tableau IV-5** : Résultats de l'affinement Rietveld des diffractogrammes de poudre de la phase  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$  obtenus à 25°C et à -143°C\*

Température		25°C $a = 5,9478 (1) \text{ \AA}$			-143°C* $a = 5,9322 (1) \text{ \AA}$		
Site	Atomes	B	$\beta_{ii}$	B	$\beta_{ii}$		
4a	Sn,Bi	0,2500 (2)	0,0119 (1)	0,0028 (3)	0,0004 (3)		
4b	Se	0,3100 (2)	0,0091 (1)	0,0038 (3)	0,0005 (3)		
Facteurs de corrélation		Rwp	S	$R_{\text{Bragg}}$	Rwp	S	$R_{\text{Bragg}}$
		11,95	1,37	5,85	7,59	1,31	4,84

\* La diffraction des rayons X à basse température a été effectuée au Laboratoire de Cristallographie du Solide de l'Université Pierre et Marie-Curie de Paris ( Professeur Quarton).

Aucune transition structurale pour  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$  n'a pu être mise en évidence par une étude à basse température. En effet, à -143°C la structure reste identique avec une légère contraction de la maille (tableau IV-5). Ceci confirme le domaine d'existence stable à haute température de cette phase.

On peut donc conclure que la substitution étain-bismuth stabilise la structure cubique instable pour SnSe.

### *b) Spectrométrie Mössbauer de $^{119}\text{Sn}$*

Le spectre Mössbauer de la phase  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$  présente une seule raie d'absorption (fig. IV-12), les paramètres expérimentaux : déplacement isomérique, éclatement quadripolaire et largeur de raie sont rassemblés dans la tableau IV-6.

A la température ambiante (fig. IV-12a), les paramètres obtenus sont caractéristiques de l'étain au degré d'oxydation II dans un site octaédrique avec une distribution de charge symétrique autour du noyau de l'atome d'étain en accord avec la structure cristalline.

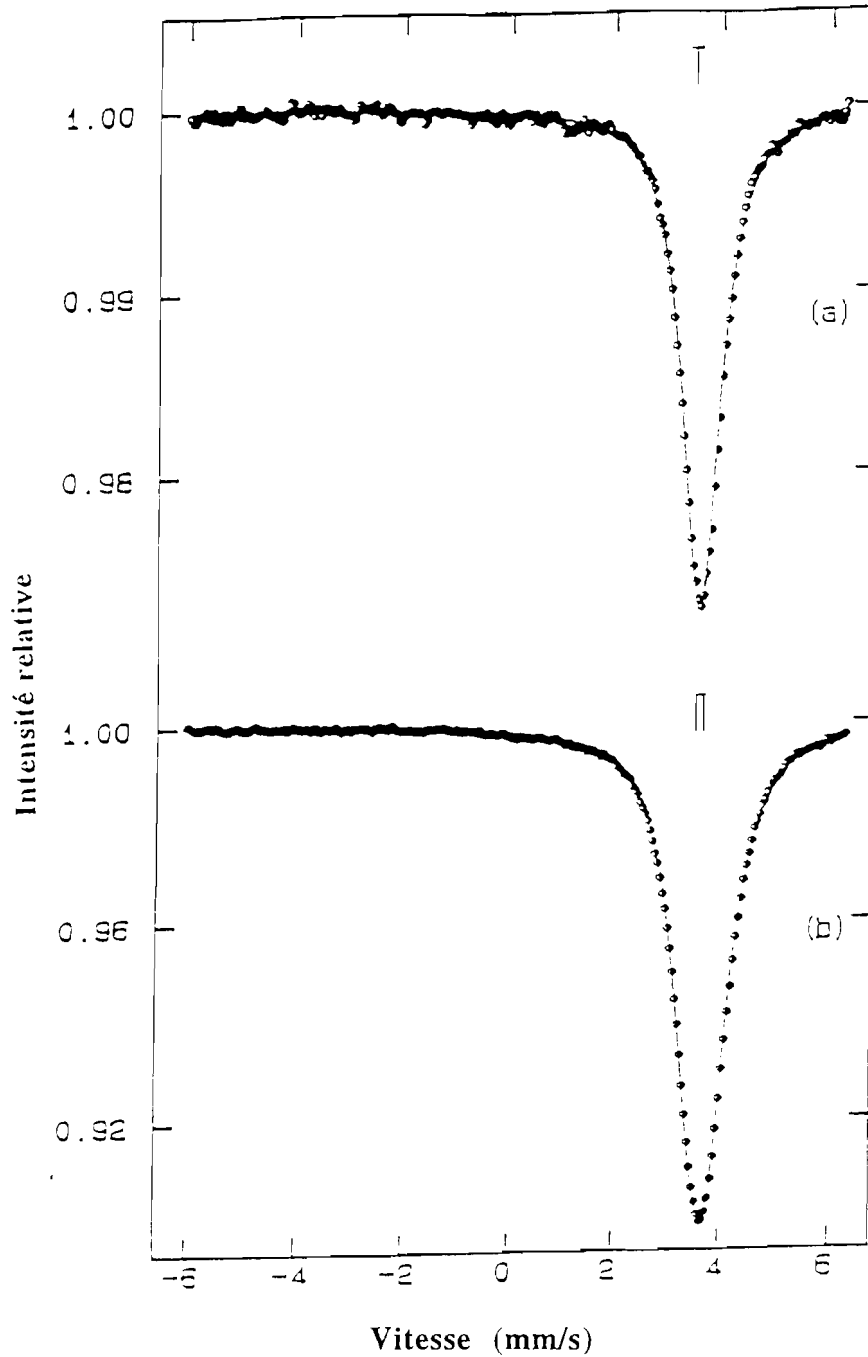


Figure IV-12 : Spectres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  relatifs à la phase  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$  à  $25^\circ\text{C}$  (a) et (b) à  $-193^\circ\text{C}$ .

A la température de l'azote liquide ( $-193^\circ\text{C}$ ), on observe une seule raie d'absorption avec une augmentation du déplacement isomérique et de la largeur à mi-hauteur. L'éclatement quadripolaire  $\Delta = 0,32 \text{ mm/s}$  est caractéristique de la diminution de la symétrie de distribution de charge autour de l'étain.

L'augmentation du déplacement isomérique avec la diminution de la température traduit l'augmentation de la rigidité du réseau.

**Tableau IV-6 :** Paramètres Mössbauer de de la phase  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$  en fonction de la température (écarts-types entre parenthèses)

$\delta/\text{BaSnO}_3$  = déplacement isomérique par rapport à  $\text{BaSnO}_3$ ,

$\Delta$  = éclatement quadripolaire,  $\Gamma$  = largeur à mi-hauteur.

$\chi^2$  = paramètre de contrôle de la qualité de l'affinement

Température (°C)	$\delta/\text{BaSnO}_3$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	$\chi^2$
25	3,49 (2)	-	0,84 (6)	0,79
-193	3,56 (4)	0,32 (5)	0,93 (5)	0,86

A basse température l'apparition d'un éclatement quadripolaire  $\Delta = 0,32$  mm/s indique une perte de sphéricité de la densité électronique due à la présence de la paire électronique libre ou paire E de l'atome d'étain. En effet, à haute température, les vibrations thermiques de l'atome d'étain créent une équivalence des différentes positions de celui-ci donc de la paire E, de sorte que celle-ci n'est pas dirigée dans la même direction pour tous les atomes porteurs de la paire E. Un abaissement de la température provoque une diminution des mouvements thermiques des atomes d'étain qui révèle alors une dissymétrie dans sa structure électronique. Cette diminution de la sphéricité de la charge entraîne alors l'existence d'un faible éclatement quadripolaire non résolu. Cet effet n'affecte que l'environnement local des atomes d'étain et n'a pas d'effet coopératif, il influence donc l'ordre local mais pas l'ordre à longue distance.

#### IV-2-2 : Etude Mössbauer de $\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$ (X) et $\text{SnBi}_4\text{Se}_7$ ( $\Delta$ )

L'étude de la section  $\text{SnSe-Bi}_2\text{Se}_3$  a permis de mettre en évidence deux autres phases nouvelles  $\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$  (X) et  $\text{SnBi}_4\text{Se}_7$  ( $\Delta$ ) qui présentent chacune un domaine de solution solide dont les limites sont variables en composition et en température. Leurs

diagrammes de diffraction X plus complexes que ceux observés pour la phase  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$  (fig. IV-13) n'ont pas encore permis une détermination structurale complète et sont probablement caractéristiques de types structuraux originaux. La figure IV-14 montre les spectres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  relatifs à ces deux phases. Les résultats, obtenus comparés à ceux de  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$ , sont consignés dans le tableau IV-7.

*a) La phase  $\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$  (X) ( $y = 0,80$ )*

A  $-193^\circ\text{C}$ , la raie d'absorption (fig.IV-14b) correspond à un déplacement isomérique  $\delta = 3,45$  mm/s proche de celui de  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$  ( $\delta = 3,56$  mm/s). L'environnement de l'étain est donc octaédrique. L'éclatement quadripolaire ( $\Delta = 0,51$  mm/s) plus élevé que celui observé pour  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$  montre que l'octaèdre est plus distordu. La largeur à mi-hauteur ( $\Gamma = 0,92$  mm/s) est en accord avec l'existence d'un seul site cristallographique pour l'étain.

**Tableau III-7 :** Paramètres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  à  $-193^\circ\text{C}$  relatifs aux phases  $\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$  et  $\text{SnBi}_4\text{Se}_7$  comparés à ceux de  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$  (écarts-types entre parenthèses)

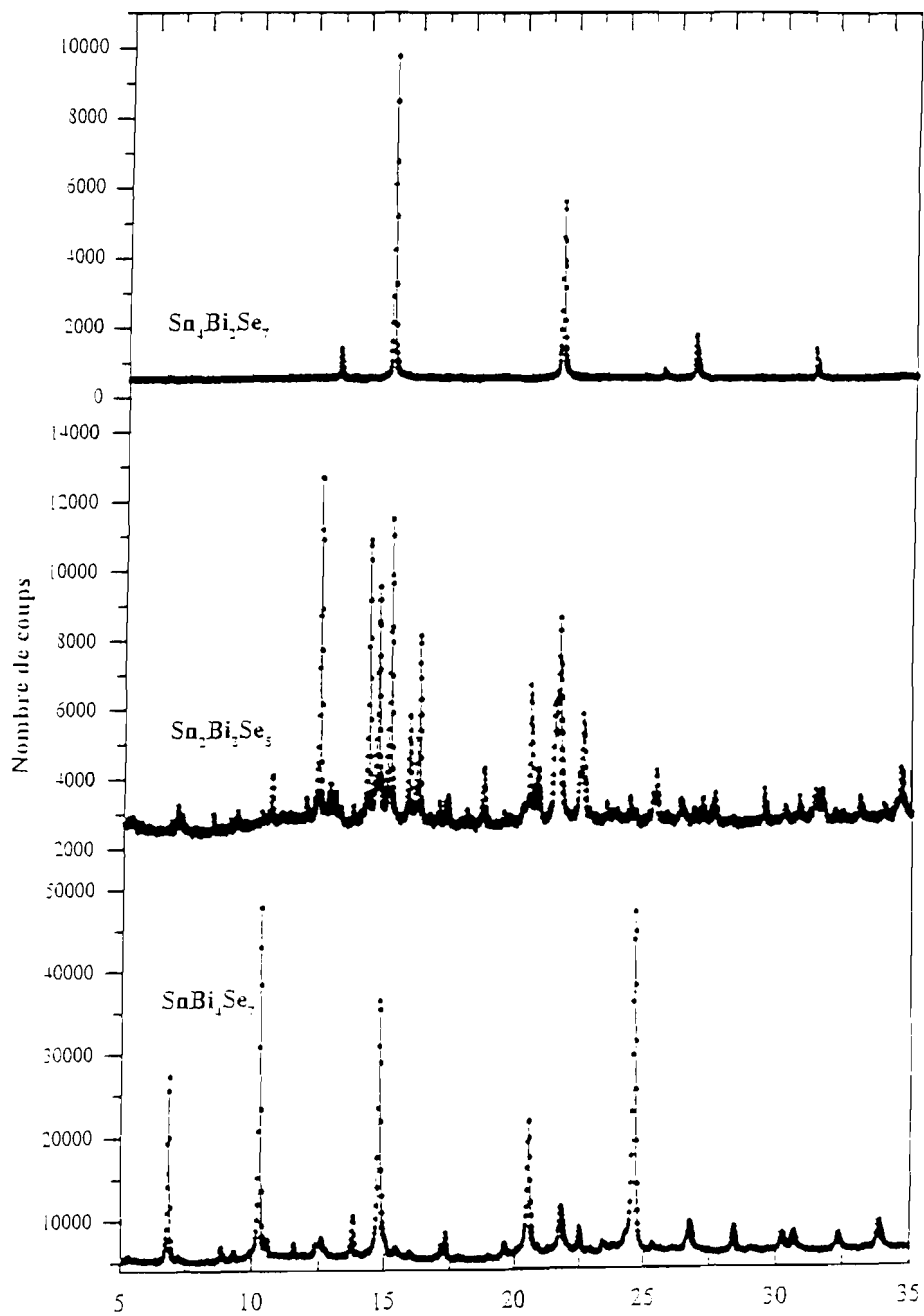
$\delta/\text{BaSnO}_3$  = déplacement isomérique par rapport à  $\text{BaSnO}_3$ ,

$\Delta$  = éclatement quadripolaire,  $\Gamma$  = largeur à mi-hauteur.

$\chi^2$  = paramètre de contrôle de la qualité de l'affinement

Phases	$\delta/\text{BaSnO}_3$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	$\chi^2$
$\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$	3,56 (4)	0,32 (5)	0,93 (5)	0,86
$\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$	3,45 (6)	0,52 (6)	0,93 (1)	0,91
$\text{SnBi}_4\text{Se}_7$	3,59 (4)	-	0,88 (1)	0,60

Les mesures ont été réalisées pour les compositions stoechiométriques.



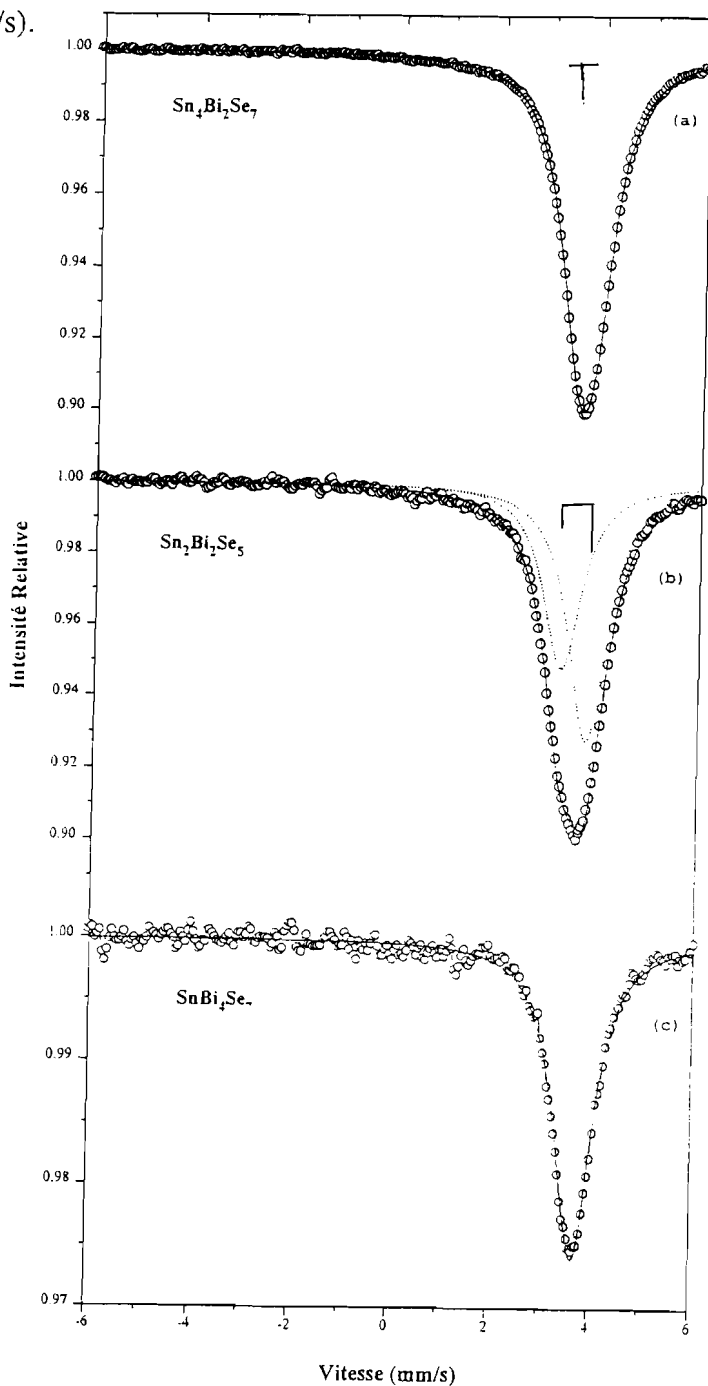
Angle ( $\theta$ ) ( $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ )

Figure IV-13 : Diffractogrammes de  $\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$  et  $\text{SnBi}_4\text{Se}_7$  comparés à celui de  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$ .



*b) La phase  $\text{SnBi}_4\text{Se}_7$  ( $X$ ) ( $y = 0,70$ )*

Le spectre de la troisième phase  $\text{SnBi}_4\text{Se}_7$  (fig. IV-14c) présente également un pic d'absorption dont les paramètres sont caractéristiques de l'étain au degré d'oxydation II dans un site octaédrique. La valeur de l'éclatement quadripolaire ( $\Delta = 0$ ) indique que l'environnement de l'étain est plus symétrique que celui de l'étain de la phase  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$  ( $\Delta = 0,32$  mm/s).



**Figure IV-14 :** Spectres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  relatifs à  $\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$  et  $\text{SnBi}_4\text{Se}_7$  comparés à celui de  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$  enregistrés à  $-193^\circ\text{C}$ .

**IV-2-3 : Etude structurale de SnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (y = 0,75)**

Pour les phases ternaires A<sup>IV</sup>B<sub>2</sub>X<sub>4</sub><sup>VI</sup> (A<sup>IV</sup> = Ge, Sn, Pb ; B<sup>V</sup> = Sb, Bi et X<sup>VI</sup> = Se, Te)[98, 103, 114, 130] le mode de distribution des atomes métalliques (ordonné ou statistiquement reparté) reste un problème majeur pour la description de leur structure.

Pour SnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> la structure a été décrite par Zhukova et Zaslavskii [114] comme étant isotype de la structure en couche de PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (tableau IV-8).

**Tableau IV-8 :** Positions atomiques dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  ( $a = 4,411 \text{ \AA}$  et  $c = 41,511 \text{ \AA}$ ) pour SnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> selon Zhukova et Zaslavskii [114]  
(R = 14,80%)

Atomes	Sites	Positions		
		x	y	z
Sn	3a	0	0	0
Bi	6c	0	0	0,4288
Te(1)	6c	0	0	0,1360
Te(2)	6c	0	0	0,2890

La maille élémentaire comprend N = 3(2 + 5) = 21 [relation (2)] plans homogènes atomiques :

-Sn-Te(1)-Bi-Te(2)...Te(2)-Bi-Te(1)-Sn-Te(1)-Bi-Te(2)...Te(2)-Bi-Te(1)-Sn-Te(1)-Bi-Te(2)...Te(2)-Bi-Te(1)-, constituant trois couches (SnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>) (fig. IV-15). Dans cette représentation la répartition cationique est ordonnée avec Sn en site **3a** et Bi en site **6c**. Dans ces deux sites les cations sont environnés par six atomes de tellure définissant une coordination octaédrique régulière pour l'étain (6 Te(1) à 3,08Å) et déformée pour le bismuth (3 Te(2) à 3,11 Å et 3 Te(1) à 3,39Å). Cette structure ordonnée a été confirmée par Ledda et al. [103] par une étude Mössbauer de <sup>119</sup>Sn, la faible diminution du déplacement isomérique (-0,009 mm/s) traduisant la légère augmentation de covalence des liaisons Sn-Te dans la structure en couche.

L'étude Mössbauer effectuée dans le cadre de ce travail n'est pas totalement en accord avec ces derniers résultats. Compte tenu de ces différences et de la valeur élevée du facteur de reliabilité  $R = 14,80\%$  de la structure proposée par Zhukova et Zaslavskii [114], nous avons repris cette étude structurale.

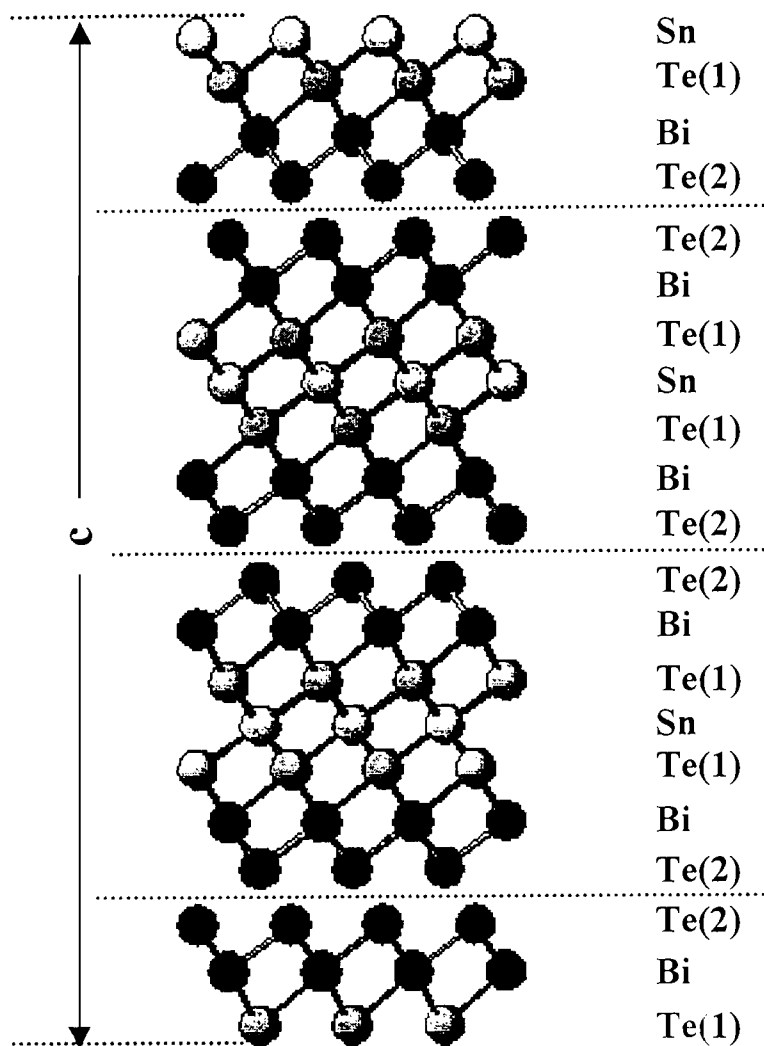


Figure IV-15 : Structure ordonnée de  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$  selon Zhukova et Zaslavskii [114].

a) Diffraction des rayons X

La structure de  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$  a été affinée à partir du diagramme de diffraction X sur poudre par la méthode Rietveld. Deux hypothèses ont été envisagées :

- répartition ordonnée des cations sur les sites **3a** (0, 0, 0) pour Sn et **6c** (0, 0, z) avec  $z = 0,43$  pour Bi selon le modèle de Zhukova et Zaslavskii [114] ;
- répartition statistiquement désordonnée après affinement des taux d'occupation

sur les deux sites **3a** (0, 0, 0) avec 60,67% Sn et 39,33% Bi pour SnBi(1) et **6c** (0, 0, 0,43) avec 19,67% Sn et 80,33% Bi pour SnBi(2).

Les résultats sont consignés dans le tableau IV-9 et les diffractogrammes représentés sur la figure IV-16.

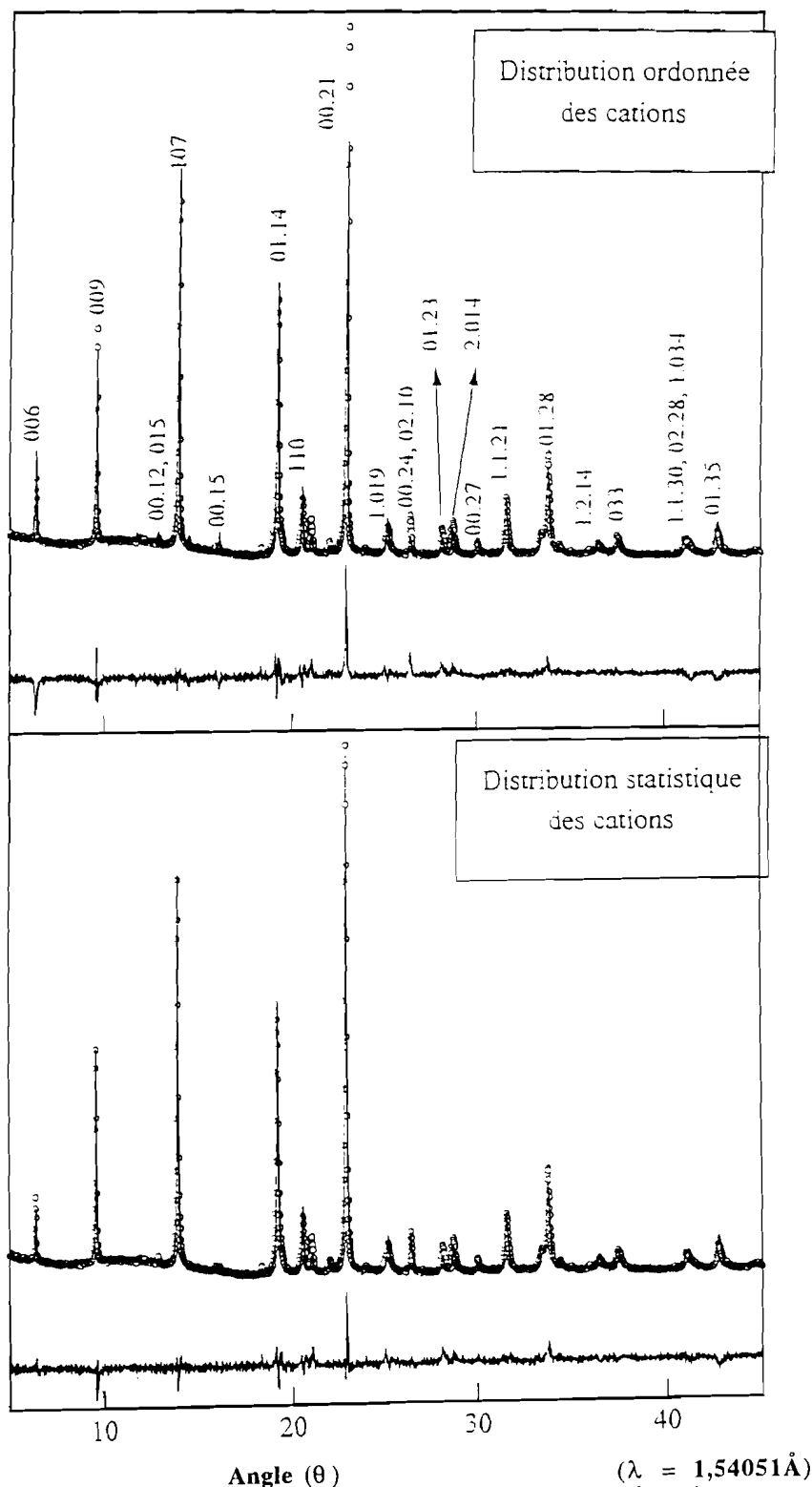


Figure IV-16 : Diffractogrammes de  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$  affinés en fonction de la répartition cationique.

Leur analyse permet de conclure que l'hypothèse d'une répartition statistique Sn, Bi dans les deux sites cationiques est la plus probable. Cette répartition est représentée sur la figure IV-17.

**Tableau IV-9 : Positions atomiques et répartitions cationiques dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  pour  $SnBi_2Te_4$  selon notre étude**

**\*Répartition ordonnée ( $a = 4,395$  (6)Å ;  $c = 41,609$  (2)Å)**

Atomes	site	Positions			Facteurs de corrélation		
		x	y	z	Rwp	S	R <sub>Bragg</sub>
Sn	3a	0	0	0	13,81	2,41	17,93
Bi	6c	0	0	0,4294			
Te(1)	6c	0	0	0,1394			
Te(2)	6c	0	0	0,2912			

**\*Répartition statistique ( $a = 4,396$  (4)Å ;  $c = 41,609$  (2)Å)**

Atomes	Site	Taux d'occupation		Positions			Facteurs de corrélation		
		% Sn	% Bi	x	y	z	R <sub>wp</sub>	S	R <sub>Bragg</sub>
SnBi(1)	3a	60,67	39,33	0	0	0	10,05	1,75	9,25
SnBi(2)	6c	19,67	80,33	0	0	0,4276			
Te(1)	6c			0	0	0,1394			
Te(2)	6c			0	0	0,2906			

Dans ce cas la géométrie des motifs de coordination est légèrement modifiée comme le montrent les résultats rassemblés dans le tableau IV-10 :

Tableau IV-10 : Distances interatomiques pour  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$

Répartition ordonnée		Répartition statistique	
Sn - 6 Te (1)	3,08Å	SnBi (1) - 6 Te (1)	3,10 Å
Bi - 3 Te (2)	3,11Å	SnBi (2) - 3 Te (2)	3,16Å
3 Te(1)	3,39Å	3 Te (1)	3,32Å

La répartition statistique des espèces cationiques tend à diminuer les distortions des octaèdres.

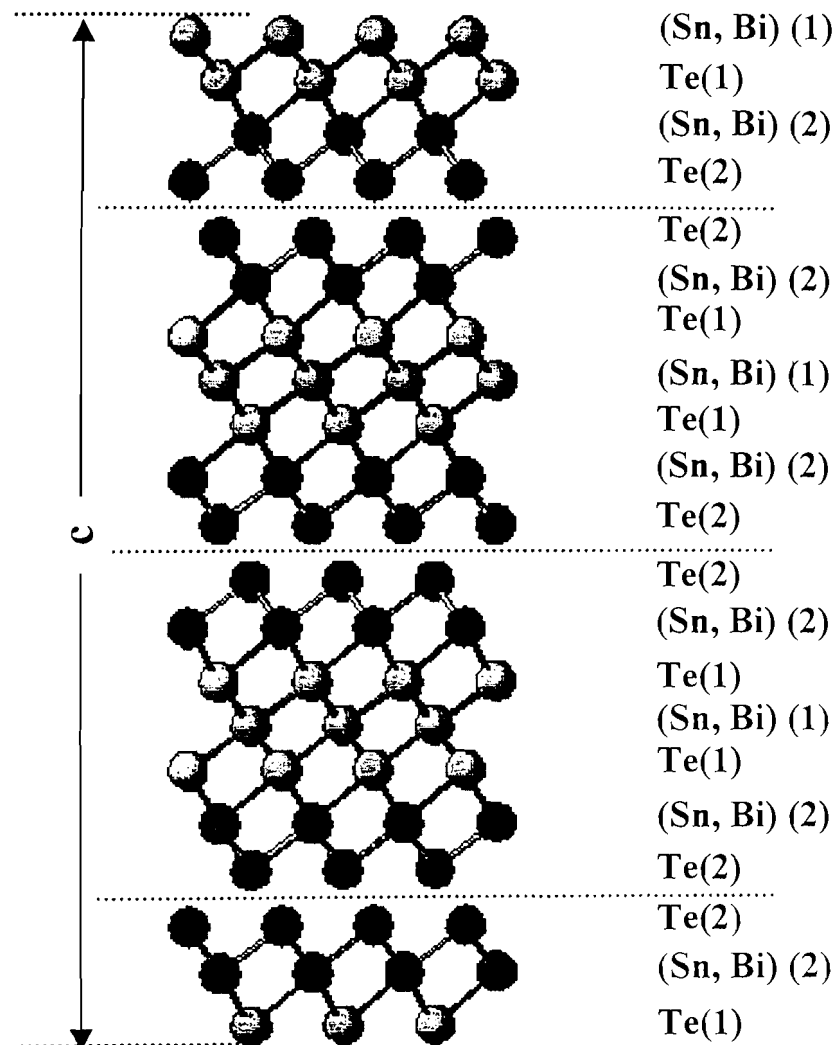


Figure IV-17 : Structure à répartition statistique des cations de la phase  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$  selon notre étude.

b) Spectrométrie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$

Le spectre Mössbauer de  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$  est constitué par un singulet très comparable à celui observé pour  $\text{SnTe}$  (fig.IV-18). Les déplacements isomériques voisins ( $\delta = 3,37$  mm/s) pour  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$  et  $\delta = 3,35$  mm/s pour  $\text{SnTe}$  sont en accord avec l'homogénéisation des longueurs de liaisons des octaèdres  $\text{SnTe}_6$ .

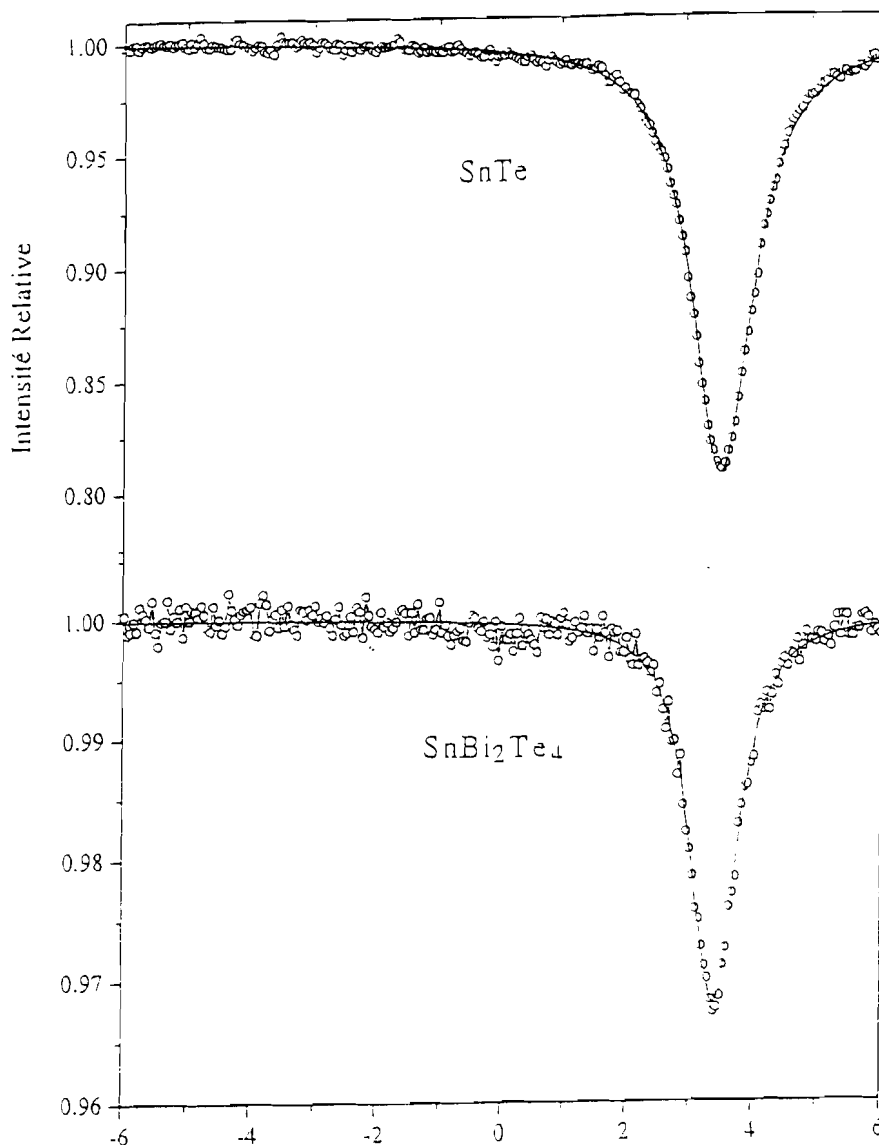


Figure IV-18 : Spectre Mössbauer de  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$  comparé à celui de  $\text{SnTe}$  enregistrés à  $-193^\circ\text{C}$ .

Ces résultats, différents de ceux préalablement publiés[98, 103, 130], soulignant la complexité de ces répartitions cationiques, le degré de désordre pouvant varier et

#### Chapitre IV : EVOLUTIONS STRUCTURALES

dépendant très certainement des conditions de synthèse (température et temps de recuit, pression, etc.....).

#### IV-3 : CONCLUSION SUR LES EVOLUTIONS STRUCTURALES

Dans les composés mis en jeu dans ce travail SnX et Bi<sub>2</sub>X<sub>3</sub> (X = Te, Se, S), chaque atome possède un environnement octaédrique.

Pour les binaires SnX, la structure et l'environnement des sites occupés sont fonction de la taille de l'atome X. Ainsi pour le tellure (plus grand volume atomique), la structure est cubique de type NaCl (SnTe) avec un environnement octaédrique régulier pour Sn et Te. Pour le sélénium et le sulfure d'étain, la structure est orthorhombique avec trois liaisons courtes et trois relativement longues entraînant une distorsion de l'octaèdre de coordination des atomes. Cette distorsion  $\Lambda$  est déterminée par la différence entre la valeur moyenne des liaisons longues et celle des liaisons courtes (tableau IV-11).

**Tableau IV-11** : Longueurs de liaisons Sn-X et distorsion de l'octaèdre

	<u>SnTe</u>		<u>SnSe</u>		<u>SnS</u>
Sn	6 Te 3,15 Å	Sn	1Se 2,77 Å	Sn	1S 2,62 Å
			2Se 2,82 Å		2S 2,68 Å
			2Se 3,35 Å		2S 3,27 Å
			1Se 3,47 Å		1S 3,39 Å
	$\Lambda = 0$		$\Lambda = 0,59 \text{ Å}$		$\Lambda = 0,65 \text{ Å}$

Pour SnSe et SnS ( $\Lambda \neq 0$ ), on observe une évolution de leur structure avec la température. L'étude en fonction de la température de la structure de SnSe a montré que cette évolution structurale ne permet pas l'obtention de la forme à haute température ( $\Lambda = 0$ ) de type NaCl [123].

La particularité des trois binaires est que leur structure peut être décrite comme constituée d'empilement compact de plans homoatomiques de type ABC (X-Sn-X).



#### Chapitre IV : EVOLUTIONS STRUCTURALES

Pour les binaires  $\text{Bi}_2\text{X}_3$ , la structure est soit en couche ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ), soit en chaîne ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ). Cette structure est aussi décrite comme formée d'empilement de plans homoatomiques de type ABC. Leur particularité est qu'il existe dans leur structure des forces de Van der Waals avec la tendance au clivage traduisant une forte anisotropie structurale. La présence d'intervalles de Van der Waals et de couches favorisent l'insertion d'autres atomes de taille plus petite que le Bi en sites octaédriques et conduit à la formation de solutions solides d'insertion ou bien à des composés intermédiaires.

La structure des phases obtenus à partir des alliages des binaires  $\text{SnX}$  et  $\text{Bi}_2\text{X}_3$  est intermédiaire entre celle du composé  $\text{SnX}$  et celle de  $\text{Bi}_2\text{X}_3$ . La spectrométrie Mössbauer permet d'observer dans ces phases intermédiaires, un environnement octaédrique pour les atomes d'étain et de tellure.



# CHAPITRE V

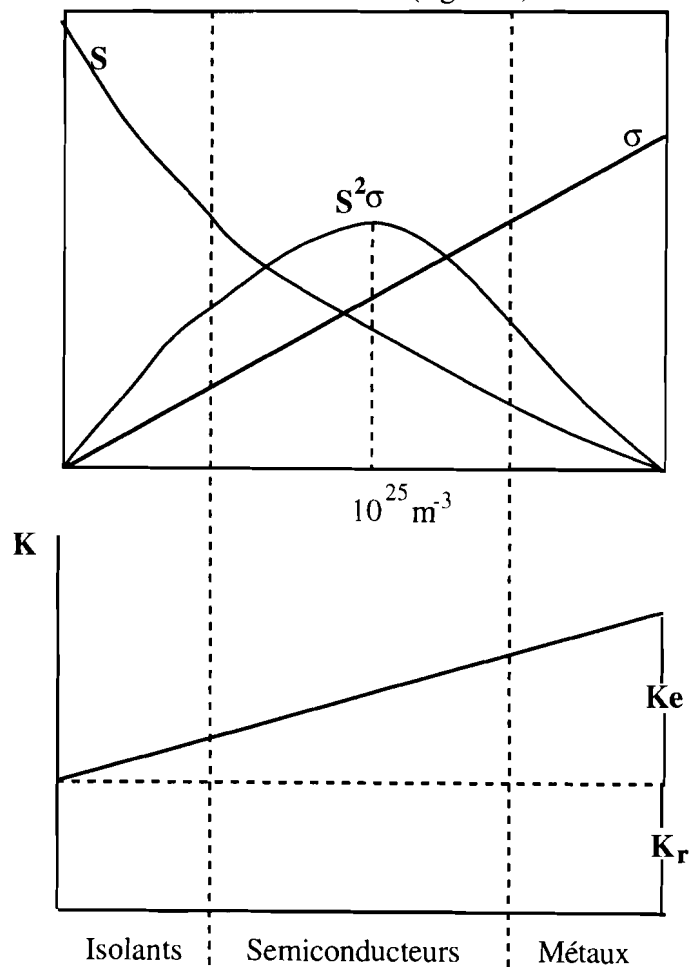
PROPRIETES PHYSIQUES



**CHAPITRE V**  
**QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES**

Afin de mieux définir le comportement physique des différentes phases que nous avons isolées et dont pour certaines les caractéristiques structurales ont été définies, nous présentons dans ce chapitre quelques mesures physiques que nous avons pu effectuer. Il s'agit principalement des mesures du coefficient Seebeck (ou pouvoir thermoélectrique) et de la conductivité électrique.

La valeur de la résistivité donc de la conductivité électrique permet de classer les matériaux solides en 3 grands groupes : **isolants**, **semiconducteurs** et **métaux**. Les matériaux dits semiconducteurs occupent sur l'échelle de résistivité des solides une position moyenne entre les métaux et les isolants (fig. V-1).



**Figure V-1 :** Courbes de classification des matériaux solides [131].

Sur la figure V-1,  $S$  est le coefficient Seebeck,  $\sigma$  la conductivité électrique et  $K$  la conductivité thermique.  $K_e$  et  $K_r$  sont les composantes de  $K$  dues respectivement aux électrons et au réseau.

Pour les semiconducteurs dopés, c'est-à-dire les semiconducteurs contenant un faible taux d'impuretés uniformément réparties, la résistivité varie de  $10^{-3}$  à  $10^4 \Omega.cm$  et la concentration des porteurs libres majoritaires (électron ou trou ou bien électron-trou) varie de  $10^{13}$  à  $10^{19} cm^{-3}$ . De ce point de vue, les limites isolants-semiconducteurs-métaux ne sont pas franches. Toutefois la mesure de la résistance électrique en fonction de la température permet de différencier les métaux des semiconducteurs. En effet, la résistance électrique des métaux croît avec la température tandis que celle des semiconducteurs décroît rapidement à mesure que la température augmente[132].

### V-1 : LES SEMICONDUCTEURS

La position du niveau de Fermi permet de différencier les différents types de semiconducteurs (fig.V-2). Lorsqu'ils sont dépourvus de toutes impuretés susceptibles de modifier la densité des porteurs, ils appartiennent à la classe des semiconducteurs dits **intrinsèques** et s'ils contiennent des défauts ou impuretés, ils sont appelés semiconducteurs **extrinsèques**.

L'incorporation de faibles quantités d'impuretés (ou dopage) dans un semiconducteur intrinsèque permet de le transformer en un semiconducteur extrinsèque.

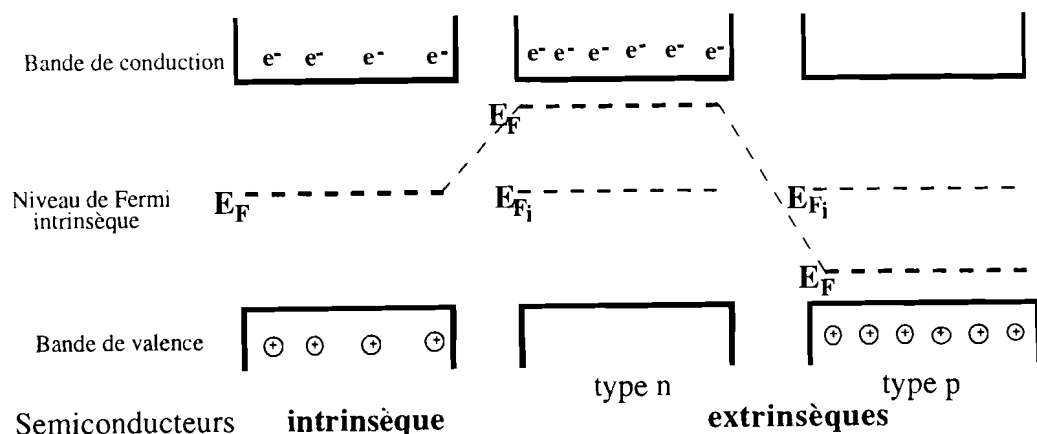


Figure V-2 : Position du niveau de Fermi dans les différents types de semiconducteurs [133].

## Chapitre V : PROPRIETES PHYSIQUES

Le phénomène de dopage consiste à introduire des niveaux d'impureté qui entraînent un déplacement du niveau de Fermi intrinsèque ( $E_{Fi}$ ). Lorsque celui-ci se situe près de la bande de conduction (BC), le semiconducteur est dit de **type n**, par contre lorsque le niveau de Fermi se rapproche de la bande de valence (BV), le semiconducteur est de **type p**. De même, si le niveau de Fermi se situe sous l'effet du dopage dans une bande permise (BV ou BC), on dit que le **semiconducteur est dégénéré**. La nature de la conduction (type n ou p) dépend de la nature des porteurs libres majoritaires dans le matériau.

Pour  $Bi_2Te_3$ , on observe les deux types de conduction en fonction de la stoechiométrie du matériau [1]. Selon Brebrick [134], la conduction de type p dans  $Bi_2Te_3$  est due à un excès de bismuth, tandis que la conduction de type n provient d'un excès de tellure. La structure en couche de  $Bi_2Te_3$  (-Te(2)-Bi-Te(1)-Bi-Te(2)-) et la faible polarité de la liaison Bi-Te (électronégativités voisines) favorisent la formation de quatre types de défauts dont deux défauts par antisite  $Bi_{Te}$  et  $Te_{Bi}$  et de deux lacunes  $V_{Bi}$  et  $V_{Te}$ . En général, la forte densité de lacunes dans ce composé conduit à un matériau de type p [100]. Selon Miller et Che-Yu-Li [135] les défauts antisite constituent le type de défauts majoritaires. Les travaux de Horak et al. [136] ont permis d'expliquer que la conduction par trous dans  $Bi_2Te_3$  et la conduction électronique dans  $Bi_2Se_3$  sont dues à un excès de bismuth. Selon ces auteurs, les concentrations de porteurs libres majoritaires dans  $Bi_{2+x}Te_3$  (trous) et dans  $Bi_{2+x}Se_3$  (électrons) sont données par les expressions suivantes :

$$\text{type p } (Bi_{2+x}Te_3) \quad : \quad [h] = [Bi_{Te}] - [V_{Te}]$$

$$\text{type n } (Bi_{2+x}Se_3) \quad : \quad [e] = [V_{Se}] - [Bi_{Se}]$$

Ces expressions montrent que dans le cas de  $Bi_2Se_3$  la formation de défauts par antisite entraîne nécessairement une diminution de la concentration en porteurs libres majoritaires.

## V-2: EFFET THERMOELECTRIQUE

La performances thermoélectrique d'un semiconducteur est liée à la valeur du facteur de mérite ( $Z$ ). Le facteur ou coefficient de mérite dépend de la conductivité électrique ( $\sigma$ ), de la conductivité thermique ( $K$ ) et de la valeur du coefficient Seebeck ( $S$ ) du matériau. Il est défini par :

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{K} \quad (1)$$

Les matériaux possédant une forte valeur de  $Z$  présentent une bonne performance thermoélectrique. Les semiconducteurs actuellement utilisés dans la réfrigération possèdent un facteur de mérite dont la valeur approche  $5.10^{-3} \text{ K}^{-1}$  [137]. Les grandeurs dont dépend  $Z$  sont fonction, de la concentration de porteurs, de leur mobilité et de la température :

- la conductivité thermique  $K$  est une fonction croissante de la concentration en porteur. En effet,  $K = K_r + K_e$  est une somme de deux conductivités, la composante  $K_r$  due aux phonons donc à la vibration du réseau cristallin est indépendante de la concentration des porteurs, alors que la composante électronique  $K_e$  en dépend ;

- la conductivité électrique  $\sigma$  est une fonction croissante de la concentration en porteur :

$$\sigma = (\mu_n n + \mu_p p) e \quad (2)$$

où  $\mu_i$  est la mobilité des porteurs  $i$  (électrons ou trous),  $n$  et  $p$  sont respectivement le nombre d'électrons et de trous ;

- le coefficient Seebeck, dans le cas d'un semiconducteur extrinsèque, est inversement proportionnel à la concentration en porteur comme le montre l'expression approchée , obtenue par Ioffé [73] dans le cas d'un semiconducteur de type n :

$$S = \frac{k}{e} \left( \alpha + \frac{5}{2} + \text{Ln} \frac{N_v}{n} \right) \quad (3)$$

avec :

$k$  = constante de Boltzman ;

$e$  = la charge de l'électron;

$\alpha$  = paramètre qui dépend du mode de diffusion des porteurs ;

$n$  = concentration électronique ;

$N_v$  = nombre d'états équivalents dans la bande de valence.



## Chapitre V : PROPRIETES PHYSIQUES

$S$  est positif pour un semiconducteur de type p et négatif pour un semiconducteur de type n .

D'après l'expression (1), optimiser  $Z$  revient donc à augmenter les valeurs de la conductivité électrique ( $\sigma$ ) et du coefficient Seebeck ( $S$ ), et à diminuer celle de la conductivité thermique ( $K$ ). Puisque  $K$  est fonction de la concentration en porteur donc de la conductivité électrique, toute augmentation de  $\sigma$  entraîne nécessairement l'augmentation de  $K$ , aussi d'après la figure V-1, seuls les semiconducteurs et les isolants peuvent avoir une valeur élevée de  $S$ .

Les conditions d'optimisation d'un matériau en vue de son application thermoélectrique ont été définies par Ioffé et al. [138].

Dans le tableau V-1 sont rassemblées les caractéristiques thermoélectriques des thermoéléments actuellement utilisés dans l'industrie [139].

**Tableau V- 1 = Caractéristiques thermoélectriques de quelques matériaux [139]**

Matériau	$\rho \cdot 10^{-3}(\Omega.m)$	$S (\mu V/K)$	$Z \cdot 10^{-3}(K^{-1})$
Si	$3.5 \times 10^{-2}$	450	$4.0 \times 10^{-2}$
$Sb_2Te_3$	$5.0 \times 10^{-3}$	+ 130	1.2
$Bi_2Te_3$	-	+ 190	1.8
Ge(Couche mince)	$8.3 \times 10^{-1}$	+ 420	$3.3 \times 10^{-3}$
InAs	$2.0 \times 10^{-2}$	+ 200	$8.0 \times 10^{-2}$
$Bi_2Te_3$	$1.2 \times 10^{-2}$	-	2.2
$Bi_2Te_3$ -25% $Bi_2Se_3$	-	-	2.7
$Bi_2Te_3$ -10% $Bi_2Se_3$	-	-	2.8
PbTe	$7.7 \times 10^{-3}$	-	1.5
$Bi_2Te_3$	-	- 210	2.3
InAs	$2.0 \times 10^{-2}$	- 180	$2.7 \times 10^{-2}$
$Bi_2Te_3$ -25% $Sb_2Te_3$	-	-	2.2
$Bi_2Te_3$ -50% $Sb_2Te_3$	-	-	2.8
$Bi_2Te_3$ -74% $Sb_2Te_3$	-	-	3.0

## Chapitre V : PROPRIETES PHYSIQUES

Les différentes valeurs obtenues pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  proviennent de l'écart à la stoechiométrie que présente ce composé.

On remarque que les matériaux présentant les meilleures performances thermoélectriques sont des alliages à base de bismuth, d'antimoine et de tellure ou de sélénium. Cependant les valeurs élevées de  $Z$  sont observées pour des températures inférieures à 400K.

La figure V-3 illustre l'évolution de la performance thermoélectrique de quelques semiconducteurs en fonction de la température. Elle montre que la performance diminue lorsque la température augmente, de sorte que le matériau "miracle" avec une bonne performance thermoélectrique posséderait un facteur de mérite supérieur à  $3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  et ceci dans un large domaine de température.

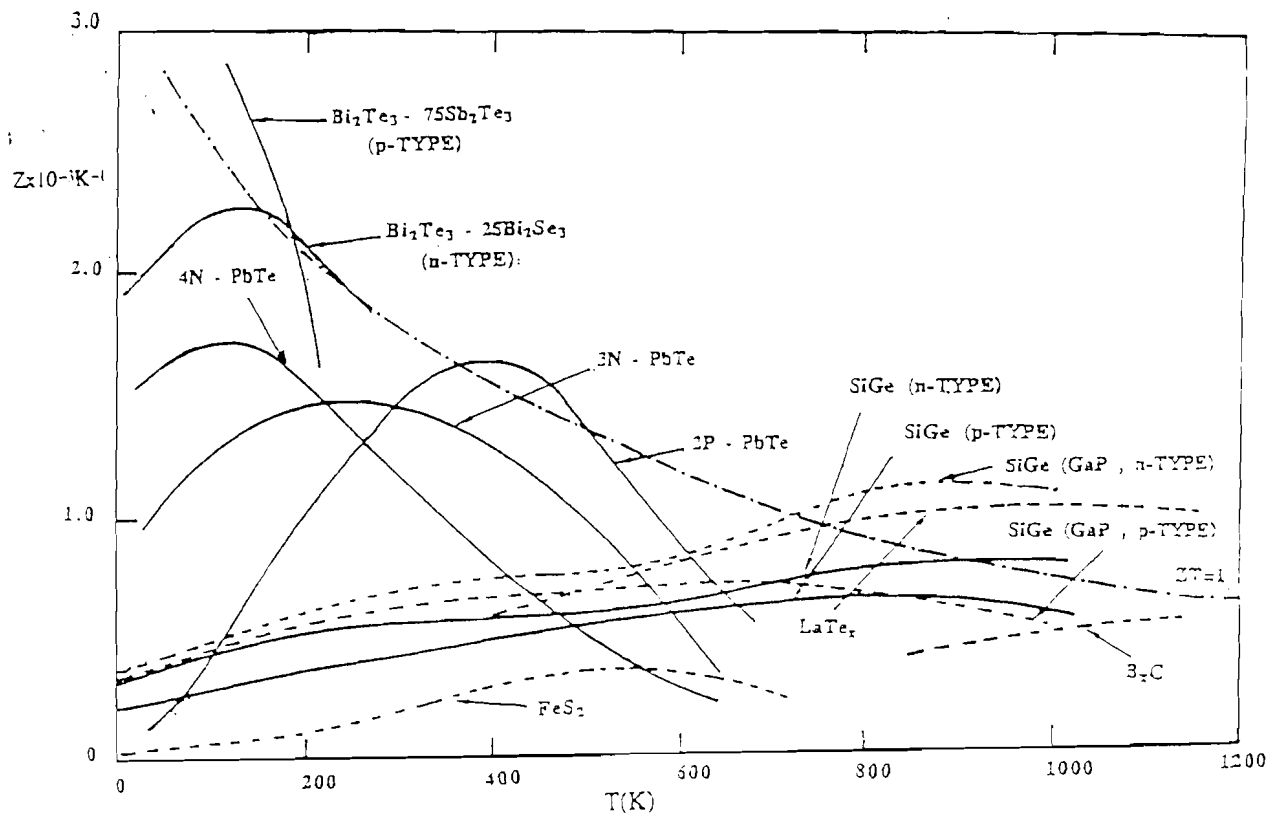


Figure V-3 : Evolution du facteur de mérite en fonction de la température [139].

### V-3 : ETUDE DES SYSTEMES $\text{SnX-Bi}_2\text{X}_3$

Les mesures sont effectuées sur des pastilles d'épaisseur variable et de diamètre constant (13 mm), obtenues par compactage des échantillons finement broyés. Le

## Chapitre V : PROPRIETES PHYSIQUES

principe de la mesure consiste à mettre en contact deux pointes en deux endroits de la surface de l'échantillon, puis à chauffer l'une des pointes à l'aide d'un fer à souder. Cette opération crée une différence de températures entre deux endroits de la pastille, et par effet thermoélectrique une différence de potentiel. Un thermocouple en chromel-alumel permet de mesurer la différence de température ( $\Delta T$ ). La f.e.m. induite ( $\Delta V$ ) est mesurée à l'aide d'un voltmètre. L'automatisation du système permet de tracer les variations de  $\Delta V$  en fonction de  $\Delta T$ . On obtient une droite dont la pente est le coefficient Seebeck. La nature de la conduction est donnée par le signe de  $S$  donc par le sens de variation de  $\Delta V$  en fonction de  $\Delta T$ .

### V-3-1 : Cas de la section SnTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

Les valeurs du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique en fonction du pourcentage molaire en Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> sont indiquées dans le tableau V-2, pour les échantillons recuits à 450°C. Pour SnTe la valeur du coefficient Seebeck (26,8  $\mu\text{V/K}$ ) est en accord avec les résultats de la littérature [4], tandis que pour Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> la valeur que nous avons obtenue ( $S = 107,3 \mu\text{V/K}$ ) est légèrement inférieure aux valeurs publiées [139].

Les variations de  $S$ ,  $\sigma$  et  $S^2\sigma$  en fonction du pourcentage molaire en Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> sont représentées sur la figure V-4 pour les compositions comprises entre 50% et 100% en mole de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Ces courbes montrent des variations irrégulières de  $S$ ,  $\sigma$  et de  $S^2\sigma$  en fonction de la concentration.

Nous nous intéresserons à  $S^2\sigma$  car la conductivité thermique n'a pas été mesurée. Pour SnTe,  $S^2\sigma$  est élevé car la valeur de la conductivité électrique est élevée ( $25 \cdot 10^4 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ). Cela traduit le caractère métallique de ce composé. Pour Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>,  $S^2\sigma$  est élevée car  $S$  est élevé, en accord avec le comportement thermoélectrique de ce composé.

En fonction de la concentration croissante de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, on obtient une valeur maximale à :

- 10% mais cette mesure est peu fiable car pour cette composition, la spectrométrie Mössbauer a montré la présence d'oxyde de type SnO<sub>2</sub> ;

**Chapitre V : PROPRIETES PHYSIQUES**

- 80% liée à une valeur maximale de  $|S|$  et une valeur maximale de  $\sigma$ , ce composé pourrait être un bon thermoélément qu'il faudrait étudier en détail, en particulier la conductivité thermique.

**Tableau V- 2 :** *Coefficient Seebeck et conductivité électrique des phases à la section SnTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> mesurés à 25°C*

Phase	% mole Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	S (μV/K)	σ (Ω.m) <sup>-1</sup>	S <sup>2</sup> σ (w K <sup>2</sup> m <sup>-1</sup> )	Type
SnTe	0	+26,8	0,25 10 <sup>6</sup>	0,18 10 <sup>-3</sup>	p
<SnTe>	5	+75,8	0,12 10 <sup>6</sup>	0,7 10 <sup>-3</sup>	p
	10	+100,20	0,41 10 <sup>6</sup>	4,1 10 <sup>-3</sup>	p
SnBi <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>	50	+49,1	0,20 10 <sup>6</sup>	0,48 10 <sup>-3</sup>	p
	67	-36,3	0,14 10 <sup>6</sup>	0,18 10 <sup>-3</sup>	n
	80	-78,00	0,26 10 <sup>6</sup>	1,58 10 <sup>-3</sup>	n
<Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> >	92	+44,2	0,82 10 <sup>5</sup>	0,16 10 <sup>-3</sup>	p
	95	+59,50	0,43 10 <sup>5</sup>	0,15 10 <sup>-3</sup>	p
	98	+100,40	0,42 10 <sup>5</sup>	0,42 10 <sup>-3</sup>	p
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	100	+107,3	0,62 10 <sup>5</sup>	0,72 10 <sup>-3</sup>	p

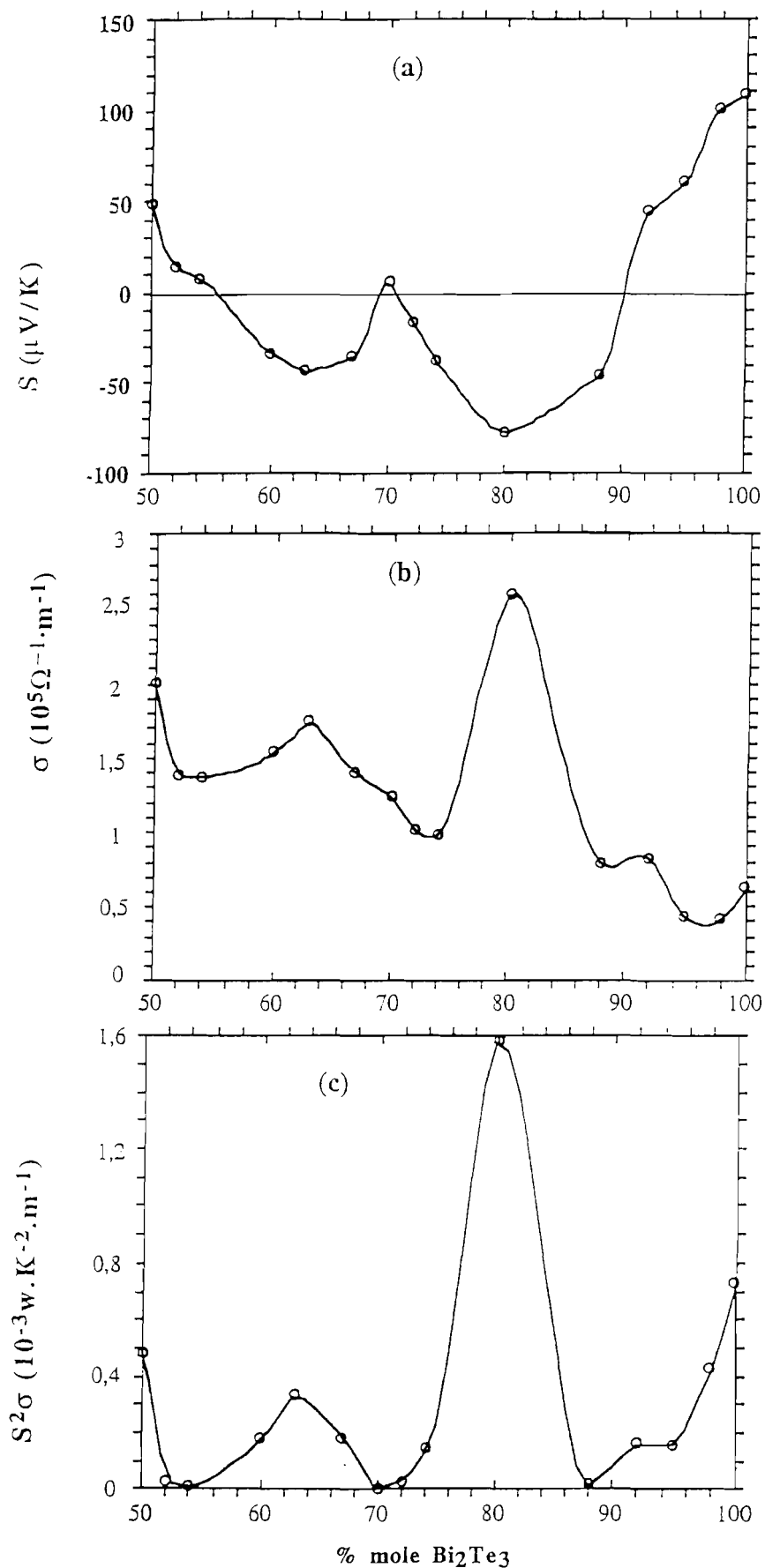


Figure V-4 : Evolutions du coefficient Seebeck (a), de la conductivité électrique (b) et (c)  $S^2 \sigma$  en fonction du pourcentage molaire en  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

V-3-2 : Cas de la section SnSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Les mesures ont été effectuées pour les échantillons recuits à 640°C. Les valeurs de S,  $\sigma$  et  $S^2\sigma$  sont reportées dans le tableau V-3 et leurs variations en fonction de la concentration en Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> sont représentées sur la figure V-5.

Tableau V-3 : Coefficient Seebeck et conductivité électrique des phases de la section SnSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> à 25°C

Phases	% mole Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	S( $\mu$ V/K)	$\sigma$ ( $\Omega$ .m) <sup>-1</sup>	S <sup>2</sup> $\sigma$ (w K <sup>-2</sup> m <sup>-1</sup> )	Type
SnSe	0	+652,4	0,27 10 <sup>2</sup>	11,49 10 <sup>-6</sup>	p
Sn <sub>4</sub> Bi <sub>2</sub> Se <sub>7</sub> ( $\gamma$ )	20	-64,62	0,68 10 <sup>2</sup>	0,28 10 <sup>-6</sup>	n
	22	-58,52	0,16 10 <sup>3</sup>	0,55 10 <sup>-6</sup>	n
	24	-58,76	0,21 10 <sup>3</sup>	0,73 10 <sup>-6</sup>	n
Sn <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> Se <sub>5</sub> (X)	33	-75,74	0,43 10 <sup>3</sup>	2,45 10 <sup>-6</sup>	n
	40	-79,08	0,11 10 <sup>4</sup>	6,88 10 <sup>-6</sup>	n
SnBi <sub>4</sub> Se <sub>7</sub> ( $\Delta$ )	67	-73,5	0,43 10 <sup>3</sup>	2,32 10 <sup>-6</sup>	n
Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	100	-130	0,25 10 <sup>5</sup>	0,4 10 <sup>-3</sup>	n

Dans le domaine de solution solide <SnSe> la courbe  $S = f(\% \text{ mole Bi}_2\text{Se}_3)$  présente de fortes variations qui peuvent être reliées à la concentration de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> et permet de confirmer la limite de cette solution solide à environ 3 %. Le changement de signe de S met en évidence un changement de type des porteurs libres majoritaires.

Au delà de la solution solide <SnSe> , la valeur du coefficient Seebeck est à peu près contante et la conduction reste de type n. Du côté de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> , on observe une légère diminution de S. La valeur maximale de  $S^2\sigma$  est obtenue pour Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

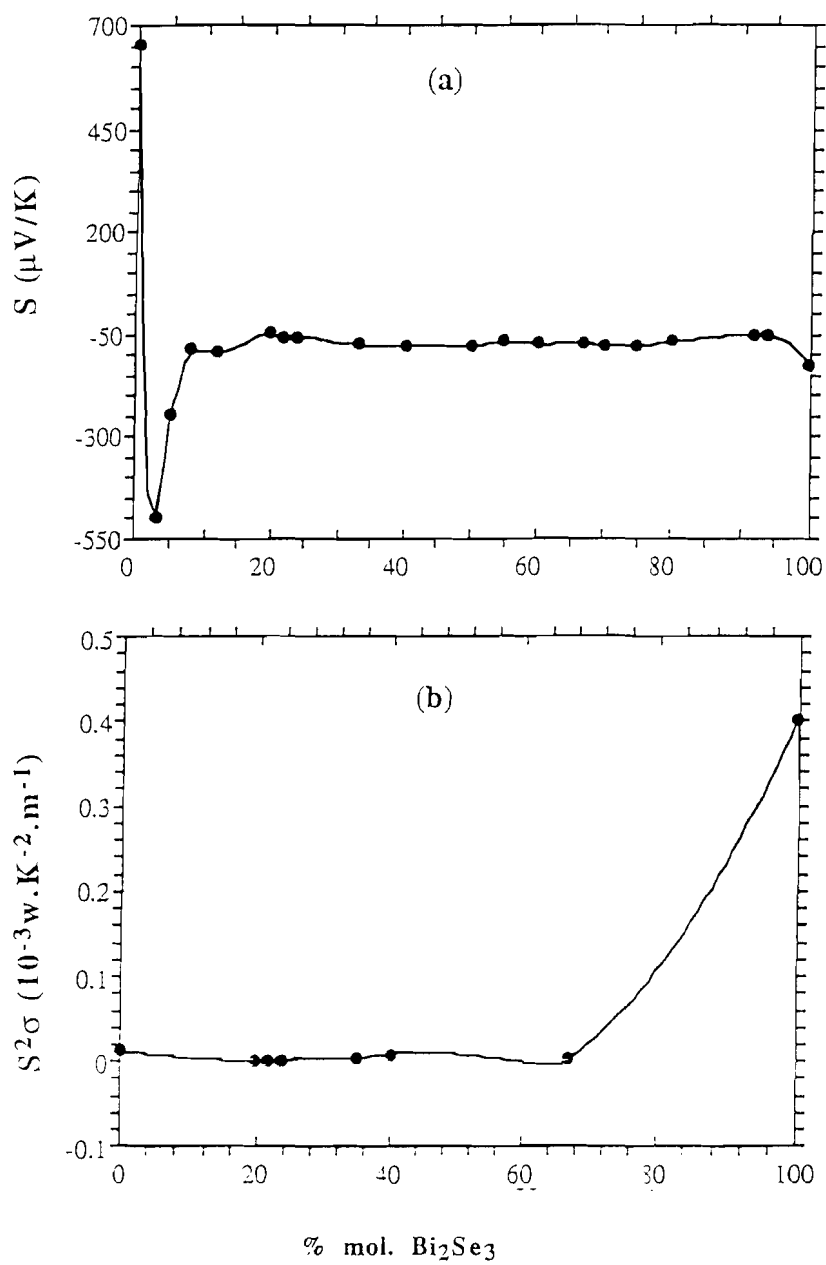


Figure V-5 : Variation du coefficient Seebeck (a) et de  $S^2\sigma$  (b) en fonction de la composition pour les échantillons recuits à  $640^\circ\text{C}$ .

Il est intéressant d'analyser les variations de  $S$  en fonction de  $\sigma$ . La figure V-6 montre que  $S$  varie linéairement suivant la relation :  $S = 0,414 - 12,36 \text{Ln}\sigma$

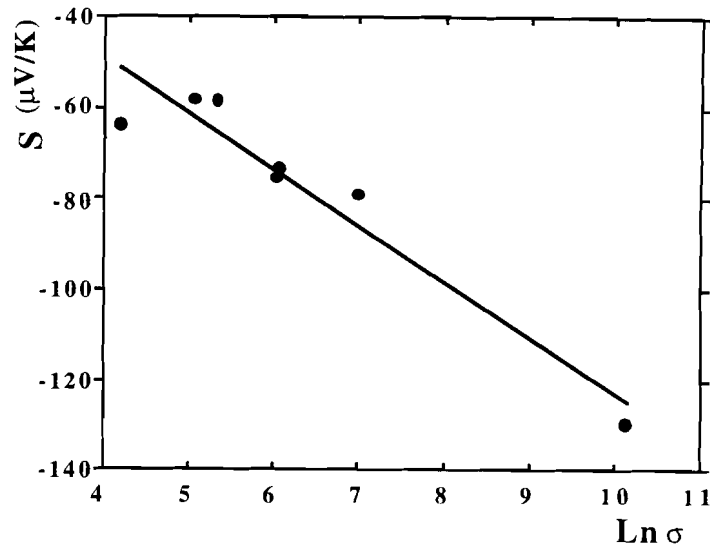


Figure V-6 : Evolution du coefficient en fonction de logarithme népérien de la conductivité électrique.

Cette expression est un rapprochement de celle observée par Ioffé [73]. Elle montre aussi que des variations importantes de  $\sigma$  n'entraîne pas de fortes variations de  $S$  en raison de la variation logarithmique de la conductivité

On a ainsi obtenu une corrélation entre les valeurs du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique mesurées par 2 techniques différentes. Ceci confirme la fiabilité de nos mesures.

### V-3-3 : Cas de la section SnS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Les résultats obtenus avec les échantillons recuits à 550°C pour cette section ont permis de mettre en évidence une solution solide <SnS>, un domaine d'existence de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> noté <Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>> et une phase intermédiaire riche en bismuth (SnS)<sub>0,25</sub>(Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>0,75</sub>. Contrairement aux sections SnTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> et SnSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, la mesure de conductivité n'a pas été possible par la méthode en courant continu et ceci à cause de la forte valeur de la résistance ohmique pour ces matériaux. Seule la mesure du coefficient Seebeck a été



**Chapitre V : PROPRIETES PHYSIQUES**

effectuée et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau V-4. Pour  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  la valeur absolue du coefficient Seebeck mesurée est largement supérieure à celle publiée ( $-700\mu\text{V/K}$ ) [1]. L'ensemble des résultats montre une valeur élevée de  $S$  en accord avec le caractère isolant de ces matériaux.

**Tableau V-4 : Pouvoir thermoélectrique des phases de la section  $\text{SnS-Bi}_2\text{S}_3$  à  $25^\circ\text{C}$  (recuits à  $550^\circ\text{C}$ )**

Phases	% mole $\text{Bi}_2\text{S}_3$	$S(\mu\text{V/K})$	Type
SnS	0	+639,90	p
<SnS> + < $\text{Bi}_2\text{S}_3$ >	15	-741,60	n
	20	-709,85	n
	30	-734,58	n
	35	-851,15	n
	70	-187,58	n
< $\text{Bi}_2\text{S}_3$ >	90	-845,63	n
	95	-867,29	n
	98	-1162,08	n
$\text{Bi}_2\text{S}_3$		-978,80	n

Ces résultats montrent que, excepté pour le composé SnS, tous les alliages ont une conductivité de type n. Un changement de la nature des porteurs libres majoritaires apparaît pour les compositions proches de SnS.

Pour le composé cristallisé  $\text{SnBi}_6\text{Se}_{10}$  obtenu par recuit à  $630^\circ\text{C}$ , on a pu mesurer  $S$  et  $\sigma$ . On obtient une valeur de  $S$  similaire à celle l'échantillon recuit à  $550^\circ\text{C}$  (tableau V-4). La valeur du coefficient Seebeck est  $-129,30 \mu\text{V/K}$  et la conductivité  $\sigma = 0,36 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ . Bien que ce composé possède une bonne valeur du coefficient Seebeck ( $S = -129,30 \mu\text{V/K}$ ), la valeur de sa conductivité électrique reste assez faible ( $\sigma = 0,36 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ) pour

## **Chapitre V : PROPRIETES PHYSIQUES**

qu'il soit un bon thermoélément. Cette composition convenablement dopée pourrait présenter un intérêt pour une éventuelle application dans le domaine de la thermoélectricité.

### **V-4 : CONCLUSION SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES**

La valeur de la conductivité (résistivité) montre que les matériaux (les composés définis) sont des semiconducteurs dopés. Le phénomène de transition de conduction observé dans les solutions solide  $\langle \text{SnSe} \rangle$  et  $\langle \text{SnS} \rangle$  est assez intéressant, en effet deux compositions de conceptions différentes (p et n) dans chaque solution solide convenablement dopées, peuvent être utilisées dans la réalisation d'un dispositif thermoélectrique.

La méthode de poudre que nous avons utilisée ne permet pas d'obtenir une valeur optimale des paramètres mesurés lorsque le matériau présente une anisotropie structurale : c'est le cas des tellurures et sélénures lamellaires. Une étude en fonction de la température sur des monocristaux du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique ainsi que la mesure de conductivité thermique permettra de mieux définir le comportement électrique des différentes phases identifiées dans les systèmes  $\text{SnX-Bi}_2\text{X}_3$  (X = S, Se, Te).

# CONCLUSION

## CONCLUSION GENERALE

L'étude des systèmes "ternaires Bi-Sn-X (X = Te, Se, S)" s'inscrit dans la recherche de nouveaux matériaux à usage thermoélectrique.

L'étude des sections quasi-binaires  $\text{SnX-Bi}_2\text{X}_3$  (X = Te, Se, S) et SnTe-Bi a été réalisée grâce à un ensemble de techniques expérimentales complémentaires : diffraction des rayons X, calorimétrie (ATD, DSC), mesures de masses volumiques et spectrométrie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  et  $^{125}\text{Te}$ . Elle nous a permis de tracer leur diagramme d'équilibres entre phases.

Le diagramme d'équilibres entre phases de la section SnTe-Bi, proposé pour la première fois, ne présente pas de composé intermédiaire. C'est un diagramme à simple eutectique.

Le diagramme d'équilibres entre phases de la section SnTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> a confirmé l'existence de 2 solutions solides primaires et de la phase intermédiaire à formation péritectique SnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> [33].

En ce qui concerne la section SnSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> les résultats obtenus diffèrent assez nettement de ceux déjà publiés [31, 33]. L'association de l'ensemble des données expérimentales permet de mettre en évidence l'existence de trois nouvelles phases (Sn<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>7</sub>, qui n'apparaît qu'à 575°C, Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> et SnBi<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>) et de deux solutions solides primaires de faible étendue. Chacune de ces phases présente un domaine d'existence dont l'étendue est variable en composition et en température.

Pour la section SnS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, bien que les points expérimentaux ne soient pas très différents de ceux de l'étude de Gospodinov et al. [53], notre analyse conduit à une interprétation différente de celle des auteurs précédents. En effet, notre diagramme d'équilibres entre phases met en évidence les deux solutions solides primaires signalées par Gospodinov et al.[53] et une phase intermédiaire non-stoéchiométrique entre 600° et 648°C dans un domaine de composition mal défini.

L'ensemble des équilibres entre phases des systèmes  $\text{SnX-Bi}_2\text{X}_3$  ( $\text{X} = \text{Te, Se, S}$ ) montre que le nombre de composés définis intermédiaires formés est d'autant plus grand que l'étendue des solutions solides primaires est faible. C'est le cas pour la section  $\text{SnSe-Bi}_2\text{Se}_3$  qui montre l'existence de trois composés définis. Pour les deux autres sections, les solutions solides primaires ont des étendues relativement importantes ; on observe alors une seule phase intermédiaire.

Après avoir défini les conditions de formation des phases nous avons abordé une caractérisation. La spectrométrie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  et de  $^{125}\text{Te}$  a permis de définir pour l'ensemble des phases, l'état d'oxydation formel (+II) pour l'étain et (-II) pour le tellure à partir de la valeur des déplacements isomériques  $\delta$  et la symétrie de leur environnement grâce à la valeur des éclatements quadripolaires  $\Delta$ .

Des études structurales ont été réalisées par diffraction des rayons X sur poudre et leurs analyses à partir de la méthode Rietveld.

Dans la section  $\text{SnSe-Bi}_2\text{Se}_3$  la phase  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$  a été étudiée. Elle cristallise dans le système cubique à faces centrées (type NaCl) avec pour paramètre de maille  $a = 5,948$  Å et groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ . L'étude du polymorphisme de SnSe en fonction de la température a montré que la structure de  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$  est proche de celle de la forme  $\beta$  haute température de SnSe.

L'étude de la phase  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$  par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer fait apparaître des différences par rapport à la structure en couche ordonnée de type  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  déterminée par les précédents auteurs [114]. La phase synthétisée dans ce travail présente une répartition aléatoire des atomes d'étain et de bismuth sur les sites cationiques au sein des couches. Ces différences sont certainement liées aux conditions de synthèse.

Les valeurs du pouvoir thermoélectrique (coefficient Seebeck) et de la conductivité électrique ont été mesurées. Ces résultats ont permis de suivre l'évolution de  $S^2\sigma$  en fonction du pourcentage molaire de  $\text{Bi}_2\text{X}_3$  ( $\text{X} = \text{Te, Se}$ ). Les meilleures valeurs de  $S^2\sigma$  sont observées pour la section  $\text{SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ . Pour cette section, la variation de  $S^2\sigma$  admet

## CONCLUSION GENERALE

un maximum pour la composition 80% en mole de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Cette composition est donc particulièrement intéressante et les mesures de conductivité thermique et d'effet Hall seront nécessaires afin de pouvoir évaluer le comportement thermoélectrique de ce matériau.

**REFERENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES**

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] N. Kh. Abrikosov, V.F. Bankina, L.V. Poretskaya, L.E. Shelimova et E.V. Skudnova  
*Semiconducting II-VI, IV-VI and V-VI compounds*, Plenum Press (1969)
- [2] J. Olivier-Fourcade  
L'actualité chimique, Septembre-Octobre (1991), 338
- [3] J. Olivier-Fourcade, A. Ibanez, J.C. Jumas, H. Dexpert, C. Blancard, J.M. Estava et R.C. Karnatak  
Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 28, (1991), 409
- [4] J. Olivier-Fourcade, P. E. Lippens, J.C. Jumas, M. Womes, I. Lefebvre, M. Lannoo, J.M. Estava et R.C. Karnatak  
Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 30, (1993), 139
- [5] A. L. Ajavon  
Thèse de Doctorat, Université-Cocody (Côte, d'Ivoire), (1986)
- [6] A. Ibanez, J.C. Jumas, E. Philippot, A. L. Ajavon, et R. Eholié  
Rev. Chim. Miner. 23, (1986), 281
- [7] A. A. Touré  
Thèse de Doctorat, Université-Cocody (Côte d'Ivoire), (1989)
- [8] A.A. Touré, G. Kra, R. Eholié, J. Olivier-Fourcade et J.C. Jumas  
J. Solid. State Chem., 84, (1990), 229
- [9] A.A. Touré, G. Kra; R. Eholié, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas et M. Maurin  
J. Solid. State Chem., 87, (1990), 245
- [10] G. Akinocho, P. Houenou, S. Oyétola, R. Eholié, J.C. Jumas,  
J. Olivier-Fourcade et M. Maurin  
J. Solid. State Chem., 93, (1991), 245
- [11] G. Akinocho, P. Houenou, S. Oyétola, R. Eholié, J. Olivier-Fourcade  
J.C. Jumas et M. Maurin  
C. R. Acad. Sci. Paris, 314(II), (1992), 1313
- [12] E. Dichi, G. Kra, R. Eholié G. Zégbé, M. L. Elidrissi Moubtassim, J. C. Jumas,  
J. Olivier-Fourcade et G. Langouche  
J. Solid State Chem. 112, (1994), 31
- [13] G. Akinocho, P. Houenou, S. Oyétola; R. Eholié, J. Olivier-Fourcade  
J.C. Jumas et M. Maurin  
J. Société Ouest Africaine de Chimie, 001, (1996), 10
- [14] R.J. Gillespie  
*Molecular Geometry*, Van Nostrand Reinhold, London (1972)
- [15] A. Verbaere, R. Marchand and M. Tournoux  
J. Solid State Chem., 23, (1978), 383



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [16] M. Hansen et Anderko  
*Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed. Mc GrawHill, New York (1958)
- [17] R. P. Elliot  
*Constitution of Binary alloys*, first supp., Mc Graw Hill, New York , (1965)
- [18] T. C. Herman, B. Paris G. E. Miller et H. L. Georing  
*J. Phys. Chem. Solids*, 2, (1957), 187
- [19] N. Abrikosov V. F. Bankina et H. Kharitonovich  
*Zh. Neorg. Khim.* 3 (8), (1958),659
- [20] A. Brown et B. Lewis  
*J. Phys. Chem. Solids* 23,(1962), 11
- [21] M. Stasova  
*Zh. Strukt. Khim.* 5, (1962) 793
- [19] N. Kh. Abrikosov et V. F. Bankina  
*Zh. Neorg. Khim.* 3, (1958), 659
- [22] S. satterhwaite et W. Ure  
*Phys. Rew.* 108, (1957), 1164
- [23] S. A. Semiletov  
*Kristallografiya* 10, (1954), 76
- [24] H. Scherrer, B. Hammou, J. P. Fleurial and S. Scherrer  
*Phys. Lett. A* 130, (1988), 161
- [25] Y. Feutelais, B. Legendre, N. Rodier et V. Agafonov  
*Mat. Res. Bull.* 28, (1993), 591
- [26] R. C. Sharma et Y. A. Chang  
*Bull. Alloy Phases Diagrams* 7 (1986) 72. Ibid 103
- [27] E. Dichi, G. Kra, R. Eholie et B. Legendre  
*J. of Alloys and Compounds*, 552, 194, (1993), 147
- [28] L. Baldé, B. Legendre et A. Balkhi  
*J. of Alloys and Compounds* 216, (1994) , 285
- [29] L. E. Shelimova et N. Kh. Abrikosov  
*Zh. Neorg. Khim.*, 32 (8), (1964),1879
- [30] N. T. Galdkikh, S. P. Chizhik, V. I. Larin, L. K. Grigor'eva, A. L. Samsonik et V. N. Sukhov  
*Russ. Metall.* 1 (1987), 173
- [31] T. Hirai, Y. Takeda et K. Kurata  
*J. Less-Common Metals* 13,(1967), 352
- [32] R. A. Reynolds  
*J. Electrochem Soc.* 114 (5), (1967), 526
- [33] I. N. Odin, G. G. Gospodinov, A. V. Novoselova et A. A. Sher  
*Vestnik Moskovskogo Universiteta Khimiya* 29 (3), (1974), 285

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [34] N. Kh. Abrikosov, E. I. Elagina et R. A. Tskhadaya  
Izvestiya Akademii Nauk SSR, Neorganicheskie Materialy, 11 (11),  
(1975), 2083
- [35] N. Kh. Abrikosov V.F. Bankina et H. Kharitonovich  
Russ. J. Inorg. Chem., 5 (9), (1960), 978
- [36] A. A. Godovikov  
Zh. Strukt. Khim., 3, (1962), 44
- [37] B. Gather et R. Blachnik  
Z. Metallkd., 66 (6), (1975), 356
- [38] S. A. Langstonand et B. Lewis  
J. Phys. Chem. Solids, 24 (11), (1963), 1387
- [39] A. A. Sher, I. N. Odin et A. V. Novoselova  
Izv. Akad. Nauk SSR, Neorg. Mater., 14 (7), (1978), 1270
- [40] A. A. Sher, I. P. Odin et A. V. Novoselova  
Russ. J. Inorg. Chem., 31 (31), (1986), 435
- [41] B. Gardes, G. Brun et J. C. Tedenac  
European J. Solid State Inorg. Chem., 26 (2), (1989), 221
- [42] J. A. Bland et S. J. Basinski  
Canad. J. Phys., 39, (1961), 1040
- [43] M. M. Stasovva  
Izv. Akad. Nauk SSR, Neorg. Mater.; 1 (12), (1965), 2134
- [44] W. Biltz et W. Macklenburg  
Z. Anorg. Chem., 64, (1909), 226
- [45] M. S. Palatnik et V. V. Levitin  
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 96 (5), (1954), 975
- [46] M. I. Karakhanova, A. S. Pashinkin et A. V. Novoselova  
Izv. Akad. Nauk SSR, Neorg. Mater.. 2 (6), (1966), 991
- [47] S. A. Dembovskii, B. N. Egorov, A. S. Pashinkin et Y. A. Polyakov  
Zh. Neorg. Khim. 8 (4), (1963), 1025
- [48] H. Wiedemeier et H. G. Von Schnering  
Z. Kristallogr., 148, (1978), 295
- [49] H. Wiedemeier et F. J. Csillag  
Z. Kristallogr., 149, (1979), 17
- [50] H. G. Schnering et H. Wiedemeir  
Z. Kristallogr. 156 (1981), 143
- [51] S. Dal Corso  
Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, (1994)
- [52] A. S. Avilov, R. M. Imamov et S. N. Navasardjan  
Soviet-Crystallography, 24 (1979), 504

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [53] G. Gospodinov, I. N. Odin B. A. Popovkin et A. V. Novoselova  
Inorg. Materials 7 (3), (1971), 441
- [54] A. A. Movsum-Zade, R. D. Kurbanova et I. B. Bakhtiyarov  
Azerb. Khim. Zhur. 4 (1983), 173
- [55] R. D. Kurbanova, S. A. Sadykhova, A. A. Movsum-Zade et P.G. Rustamov  
Russian J. Inorg. Chem. 31 (6) (1986), 864
- [56] R. Vogel et W. Massanhausen  
Z. Metallk., 41 (3) (1950), 75
- [57] G. G. Urazov, K. A. Bol'shokov, P. I. Federov et I.I. Vasilevskaya  
Zh. Neorg.Khim., 5 (3) (1960), 630
- [58] V. Kupcik et V. Novakova  
Structure Reports "*Metals Inorganic Sections*" Vol.43A (1977), 33
- [59] J. M. Durand  
Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, (1994)
- [60] H. Pelabon  
Compte Rend.142, (1909), 1147
- [61] H. Pelabon  
Ann. Chem. Phys., 17, (1909), 526
- [62] J. S. Anderson et M. J. Ridge  
Trans. Faraday Soc. 39, (1943), 98
- [63] L. D. C. Bok et J. C. Boeyens  
J. South African Chem. Inst., 10 (2), (1957), 49
- [64] R. L. Orr et A. U. Christensen  
J. Phys. Chem., 62 (1), (1958)
- [65] W. Albers et K; Schol  
Philips Res. Rep. 16, (1961), 329
- [66] G. H. Moh  
N. Jb. Mener. Abh. 111 (3), (1969), 227
- [67] A.L. N. Ajavon  
Thèse de Doctorat d'Etat es-Sciences, Abidjan (1986)
- [68] S. Del Buccha, Jean-Claude Jumas et Maurice Maurin  
Acta Cryst. B 37 (1981), 1903
- [69] R. Fourcade et G. Mascherpa  
Revue de Chimie Minérale t.15 (1978), 295
- [70] A. Ibanez, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas, E. Philippot et M. Maurin  
Z. Anorg. Allg. Chem. 540/541 (1986), 106
- [71] D. M. Rowe  
*Handbook of Thermoelectrics* CRC Press New York London Tokyo (1994), 1

- [72] R. Griot  
Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, (1991)
- [73] A. F. Ioffe  
*Semiconducting Coling, Infosearch* London (1957)
- [74] H. J. Goldmid et R. W. Douglas  
J. Appl. Phys, 5, (1954), 386
- [75] W.M. Yim et F. D. Rosi  
Solid State Electronics, 15, (1972), 1121
- [76] N. Kh. Abrikosov, K. A. Dyuldina et T. A. Dinilyan  
Zh. Neorg. Khim., 3 (7) (1958), 1632
- [77] A. A. Machonis et I. B. Cadoff  
Trans. Metall. Soc. AIME, Vol. 230, (1964), 333
- [78] W. H. Rolls et R. Y. Eddington  
Infrared Phys., 10, (1970), 71
- [79] I. Yu Ravich, A. B. Efimova et A. . I. Smirnov  
*Semiconducting Lead Chalcogenide*, London, Plenum (1970)
- [80] J. W. Wagner, A. G. Thompson et R. K. Willardson  
J. Appl. Phys. 42, (1971), 2515
- [81] M. Ocio  
Phys. Rev. B, 10, (1974), 4274
- [82] V. Damodara Das and C. Bahulayan  
Semicond. Sci. Technol., 10, (1995), 1638
- [83] V. Damodara Das et C. Bahulayan  
Jpn. J. Appl. Phys., 34, (1995), 534
- [84] A. T. Mamadalimov, K. E. Onarkulov et T. K. Parpiev  
Semiconductors 30 (4), (1996), 353
- [85] S. A. Nemov, S. F. Musikhin et V. I. Proshin  
Semiconductors, 30 (2), (1996), 179
- [86] V. Fano  
*Handbook of Thermoelectrics* CRC Press New York London Tokyo (1994), 257
- [87] M. J. Peters et L. E. McNeil  
Physical Review B, 41(9), (1990), 5893
- [88] R. A. Young  
*"The Rietveld Method"* International Union of Cristallography, Oxford University Press (1993)
- [89] B. Fraisse  
Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II , (1995)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [90] A. P. Rollet et R. Bouaziz  
*L'analyse thermique*, tome 1, Paris Gauthier-Villars, (1972)
- [91] R. Céolin et B. Legendre  
*Introduction à l'étude des diagrammes de phases*, Paris, SEDES, (1974)
- [92] C. Janot  
*L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique* Paris, Masson et Cie, (1972)
- [93] M. L. Elidrissi Moubtassim  
Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, (1990)
- [94] G. Zégbé  
Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, (1991)
- [95] M.L. Edlidrissi Moubtassim, L. Aldon, P.E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, G. Zégbé et G. Langouche  
*J. of Alloys and Compounds* 228, (1995), 137
- [96] K. Ruebenbauer et T. Birchall  
*Hyperfine Interactions*, 7, (1979), 125
- [97] W. Kundig  
*Nucl. Instr. Meth.*, 75, (1969), 336
- [98] F. Casula, L. Deiana et A. Podda  
*J. Phys. : Condens. Matter* 3, (1991), 1461
- [99] G. V. Gorne, N. K. Zhigareva, A. B. Ivanova et E. I. Rogacheva  
*Izv. Akad. Nauk SSR, Neorg. Materialy*, 24 (7), (1988), 1214
- [100] V. A. Kulbachinskii, M. Inoue, M. Sasaki, H. Negishi, W. X. Gao, K. Takase, Y. Gimantsev, et P. Lostak and J. Horak  
*Physical Review B* 50(23), (1994), 16921
- [101] G. Brun, J. C. Tedenac et M. Maurin  
*Actualité Chimique*, (1986), 1
- [102] V. A. Kulbachinskii, N. B. Brandt, P. A. Cheremnykh, S. A. Azou, J. Horak et P. Lostak  
*Phys. Stat. Sol. (b)* 150, (1988), 237
- [103] F. Ledda, C. Muntoni, S. Serci et L. Pellerito  
*Chem. phys. Letters* 134 (6), (1987), 545
- [104] E. I. Rogacheva, G. V. Gorne, N. K. Zhigareva et A. B. Ivanova  
*Inorganic Materials* 22(1) (1986), 37
- [105] A. Antonini, V. Fano, I. Ortalli et A. Vera  
*Phys. Stat. Sol. (b)*, 114, (1982), 585
- [106] V. V. Voitkiv, G. M. Gaiduchok, D. M. Frenk et I. I. Brodin  
*Soviet Physic Crystallograph*, 16(5), (1972), 930
- [107] Yu. I. Ravich, S. A. Nemov et V. I. Peroshin  
*Semiconductors*, 29(8), (1995), 754

- [108] E. P. Skipetrov  
Semiconductors, 29(8), (1995), 735
- [109] Sh. Sh. Bashkirov et I. A. Dobryakov  
Sov. Phys. Crystallogr., 34(5), (1989), 794
- [110-] H. Scherrer and S. Scherrer  
*Handbook of Thermoelectrics* CRC Press New York London Tokyo (1994), 211
- [111] E. Dichi  
Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie-Curie (1992)
- [112] R. Chami, G. Brun, J.C. tedenac et M. Maurin  
Revue de Chimie Minérale, T. 20, (1983), 305
- [113] T. B. Zhukova et A. I. Zaslavskii  
Soviet Physics Crystallography 16(5), (1972), 796
- [114] N. Frangis, S. Kuypers, C. Manolikas, J. Van Landuyt et S. Amelinckx  
Solid State Communication, 69(8), (1989), 817
- [115] M. Predota, L. Benes et J. Horak  
Phys. Stat. Sol. (a) 100, (1987), 401
- [116] H. Ghoumari-Boûanani  
Thèse de Doctorat, Université Montpellier II (1994)
- [117] R. M. Imamov, S. A. Semiletov et Z. G. Pinsker  
Sov. Phys. Crystallography, 15(2), (1970), 239
- [118] R. M. Imamov and S. A. Semiletov  
Sov. Phys. Crystallography, 15(5), (1971), 845
- [119] Han Wan Shu, Sylvie Jaulmes, Alain Mazurier et Roland Ollitrault-Fichet  
C. R. Acad. Sc. Paris T. 302 Série II No.8, (1986), 557
- [120] S. Jaulmes, Han Wan Shu et J.A. Mazurier  
Acta Cryst. C43, (1987), 2268
- [121] S. Kuypers, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, S. Amelinckx, Ha. Wan Shu, J. Flahaut, S. Jaulmes, et R. Ollitrault-Fichet  
C. R. Acad. Sc. Paris T. 305 Série II No.8, (1986), 433
- [122] Han Wan Shu, S. Jaulmes, R. Ollitrault-Fichet, et J. Flahaut  
J. Solid State Chem., 69 (1), (1987), 48
- [123] K. Adouby, C. Pérez, R. Fourcade, A. Abba Touré et J.C. Jumas  
Z. Kristallogr. 213, (1998), 343
- [124] J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, P. Lavela, J. Morales et J. L. Tirado  
Chem. Mater., 7(6), (1995), 1193
- [125] Vincenzo Fano  
J. of Chemical Physics, 61(12), (1974), 5017
- [126] S. D. Bucchia, J. C. Jumas E. Philippot et M. Maurin  
J. Solid State Chem., 41, (1982), 50

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [127] A. S. Kanisceva, Ju. N. Mikhallov et A. F. Trippel  
*Inorg. Mater.*, 17, (1981), 1466
- [128] A. F. Wells  
*Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1975)
- [129] *International tables for crystallography Vol.A*  
 Kluwer Academic Publishers, Dordrecht / Boston / London (1989)
- [130] G. Goncos, T. M. de Pascale, L. Garbato, F. Ledda,  
 F. Meloni, A. Rucci et M. Serra  
*J. Phys. Chem. Solids*, 53(6), (1992), 791
- [131] C. M. Bhandari and D. M. Rowe  
*Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press (1995), 43
- [132] P. Kiréev  
*La physique des semiconducteurs, Traduit du Russe par S. Medvédev*, Ed. Mir  
 (1975)
- [133] H. Mathieu  
*Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, Masson, (1987)
- [134] R.F. Brebrick  
*J. Phys. Chem. Solids*, 30, (1969), 719
- [135] G.R. Miller et Che-Yu-Li  
*J. Phys. Chem. Solids*, 26, (1965), 177
- [136] J. Horak, J. Navratil et Z. Stary  
*J. Phys. Chem. Solid. Vol.53 N°8*, (1992), 1067
- [137] J. P. Fleural  
 Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (1988)
- [138] A. F. Ioffé, B. Ya. Moizhes et L.S. Sril'bans  
*Soviet Physics Solid State*, 2(11), (1961), 2524
- [139] David M. Rowe  
*Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press (1995), 441

**Influence de l'élément chalcogène sur la formation de composés définis dans les systèmes  $\text{SnX-Bi}_2\text{X}_3$  ( $\text{X} = \text{Te, Se, S}$ ). Conséquences sur les propriétés électroniques.**

**RESUME:**

Ce travail concerne la recherche de nouveaux matériaux à propriétés thermoélectriques. La détermination des domaines monophasés et biphasés des sections quasi-binaires  $\text{SnX-Bi}_2\text{X}_3$  et  $\text{SnTe-Bi}$  ( $\text{X} = \text{Te, Se, S}$ ) et le tracé des diagrammes d'équilibres entre phases ont été effectués à partir des analyses radiocristallographique (DRX), thermiques (ATD, DSC) et spectroscopique (Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  et de  $^{125}\text{Te}$ ).

L'influence de l'élément chalcogène est structurellement importante et conditionne la nature des domaines monophasés des systèmes  $\text{SnX-Bi}_2\text{X}_3$  : solutions solides primaires ou phases intermédiaires.

C'est ainsi que l'élément tellure favorise la formation de larges domaines de solutions solides, de substitution pour le composé de base tridimensionnel  $\text{SnTe}$ , et d'intercalation pour le domaine du composé lamellaire  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

L'élément sélénium ne permet pas l'existence de tels domaines et conduit à la formation de nombreuses phases :  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$ ,  $\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{Se}_3$  et  $\text{SnBi}_4\text{Se}_7$ .

L'élément soufre adopte un comportement intermédiaire entre ceux du tellure et du sélénium. Ceci se traduit par la formation d'une phase non stoechiométrique dans un domaine de composition mal défini.

Les paramètres structuraux ont été déterminés par la méthode Rietveld (DRX) associée à l'analyse par spectrométrie Mössbauer.

L'évolution des propriétés thermique et électrique (coefficient Seebeck, conductivité électrique) met en évidence des comportements différents selon la structure et la composition du domaine étudié.

**Mots clés :** Chalcogénures de bismuth et d'étain- Diagrammes d'équilibres entre phases-Spectrométrie Mössbauer ( $^{119}\text{Sn}$  et  $^{125}\text{Te}$ ) - Structure cristalline - Method Rietveld - Coefficient Seebeck - Conductivité électrique.

**Role of the chalcogene on the formation of well-defined compounds in the  $\text{SnX-Bi}_2\text{X}_3$  ( $\text{X} = \text{Te, Se, S}$ ) systems. Influence on the electronic properties.**

**summary**

This work concerns a research on new thermoelements materials. The determination of one-phase and two-phase domains in the quasi-binaries  $\text{SnX-Bi}_2\text{X}_3$  and  $\text{SnTe-Bi}$  ( $\text{X} = \text{Te, Se, S}$ ) series and the drawing of the phases-equilibria diagrams have been performed from radiocrystallographic and thermal analysis (DTA, DSC) and Mössbauer spectroscopy ( $^{119}\text{Sn}$  and  $^{125}\text{Te}$ ).

The role of the chalcogen element is structurally important and determines the nature of the one-phase domains of the systems  $\text{SnX-Bi}_2\text{X}_3$ , the primary solid solutions or the intermediate phases.

Thus, tellerium favours the formation of wide solid solution domains of a substitutional character of the tridimensional  $\text{SnTe}$  and intercalation-type for the domain based on the layered  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

The selenium element does not allow the existence of such domains and leads to the formation of several phases :  $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$ ,  $\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{Se}_3$  and  $\text{SnBi}_4\text{Se}_7$ .

Sulphur have an intermediate behaviour. This is shown by formation of a non-stoéchioetric phase over a not well-defined composition domain.

Structural parameters have been obtained from a Rietveld method of X-ray diffraction data in addition to the Mössbauer results.

The evolution of thermal and electric properties (Seebeck coefficient, electrical conductivity) shows various behaviours according to the structure and the composition of the studied domain.

**Keywords :** Bi and Sn Chalcogenides - Phases equilibria diagrams - Mössbauer spectroscopy ( $^{119}\text{Sn}$  and  $^{125}\text{Te}$ ) - Cristalline structure - Rietvel method - Seebeck coefficient - Electrical conductivity.