

Système Gallium-Tellure

Diagrammes de phases, étude structurale de GaTe, Ga₂Te₅ et de Ga₆SnTe₁₀

F. ALAPINI, J. FLAHAUT, M. GUITTARD, S. JAULMES,
ET M. JULIEN-POUZOL

*Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, Associé au C.N.R.S., Faculté des
Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 4, avenue de l'Observatoire, 75006 Paris*

Received June 7, 1978

Three phases are present in the Ga-Te system: Ga₂Te₅, Ga₂Te₃, and GaTe. Ga₂Te₅ is stable in a narrow temperature domain, between about 400 and 495°C (its peritectic decomposition). The phase diagram is established from DTA and X-ray diffraction studies. The crystal structures of GaTe and Ga₂Te₅ are described. The first one contains Ga-Ga pairs and the second one a square plane coordination of Te, in which the atoms are bonded by covalency. The formation of compounds involving monovalent Ga is discussed, in connection with the existence of SnGa₆Te₁₀, in which Sn can be substituted by other monovalent or divalent cations.

Les tellures de gallium ont fait l'objet d'assez nombreux travaux, et cependant de grandes incertitudes existent encore sur des points aussi fondamentaux que le nombre des espèces présentes, leur composition et leurs conditions de formation. Par ailleurs, seule la structure de Ga₂Te₃ est connue.

Toutes ces informations sont pourtant nécessaires à la compréhension des propriétés physiques, et auraient dû précéder l'étude de ces dernières. C'est pourquoi nous nous sommes fixés les objectifs suivants:

Etablissement du diagramme de phase Ga-Te.

Résolution des structures cristallines inconnues.

Nous décrirons ci-après les structures de Ga₂Te₅ et de GaTe, ainsi que celle d'une phase particulière que nous avons obtenue dans le ternaire Ga-Sn-Te, et qui se retrouve vraisemblablement dans le binaire Ga-Te, dans des conditions spéciales de préparation.

I. Analyse bibliographique

I.1. Diagramme de phases

La première description de ce diagramme a été présentée en 1934 par Klemm et Vogel (1) (Fig. 1). Il y est montré que les deux composés GaTe et Ga₂Te₃ ont des fusions congruentes, respectivement à 824 et 790°C. Du côté riche en gallium, des pics situés 740°C, dont l'intensité est maximale au niveau de la composition 33 at.% Te, sont

attribués à la décomposition péritectique d'un composé ayant la formule Ga₂Te. Mais ce composé, qui serait très instable, n'a pu être isolé. Les auteurs envisagent également la possibilité d'une démixtion liquide-liquide dans cette région.

Du côté riche en tellure, une série de pics à 470°C reste inexpiquée; il semble qu'un polytellure puisse exister, et qu'il aît une vitesse de formation relativement lente.

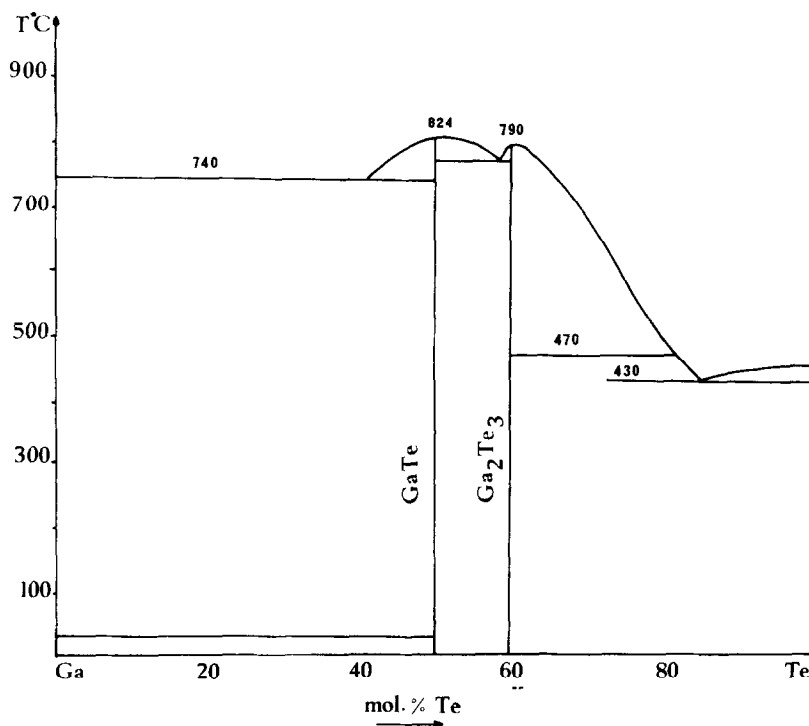


FIG. 1. Diagramme de phase Ga-Te d'après Klemm et Vogel (1).

Une autre description de ce diagramme de phase est due, en 1961, à Newman *et al.* (2) (Fig. 2). A côté de GaTe (F: 835°C) et Ga₂Te₃ (F: 792°C), apparaissent deux nouveaux composés Ga₃Te₂ et GaTe₃, qui subissent des décompositions péritectiques respectivement à 753 et 429°C. Ces deux composés ne sont pas stables jusqu'à la température ambiante, mais leurs limites inférieures de stabilité sont incertaines. Dans le cas de GaTe₃ il apparaît à 408°C un phénomène thermique à l'analyse thermique différentielle et une anomalie dans la courbe de résistivité électrique, qui ne sont pas interprétés.

Dans l'étude de Newman *et al.*, la zone de démixtion liquide liquide n'est pas réétudiée: elle paraît seulement déduite des mesures de Klemm et Vogel, et s'étendrait entre 0 et 33 at.% Te, la température monotectique étant de 746°C.

Plus récemment, Wabst (15), en étudiant les zones de démixtion présentes dans un certain nombre de systèmes binaires formés par le tellure, situe la zone de démixtion précédente entre 10 et 30 at.% Te. Le palier monotectique est à 745°C, et la température critique de démixtion est à 796°C.

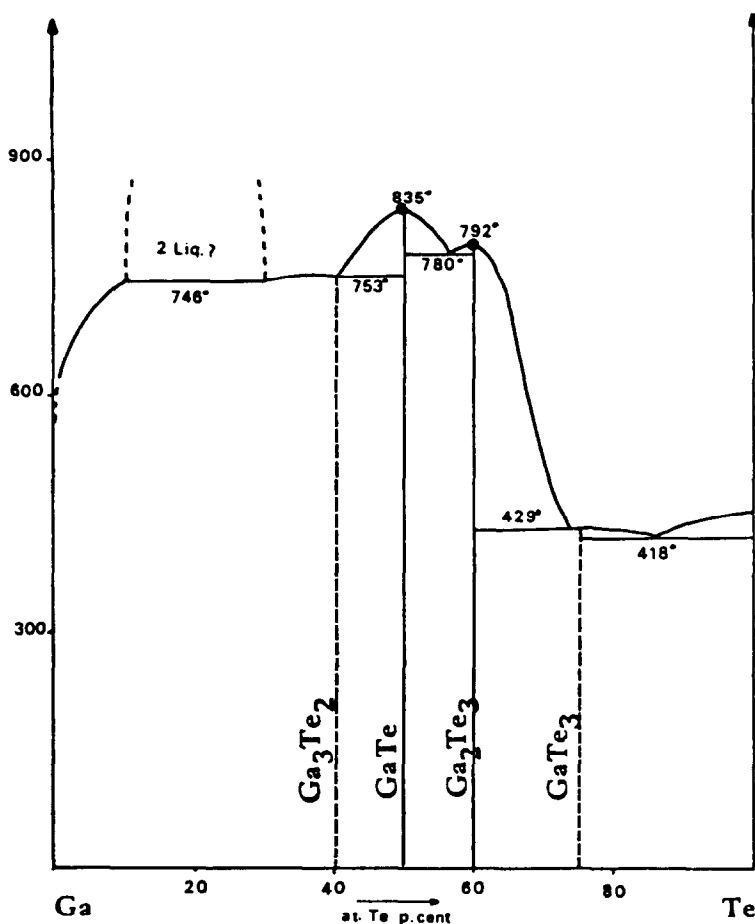
Il faut enfin signaler une étude de Cornet (12) qui établit une corrélation entre la formation de verres et la composition eutectique dans plusieurs systèmes binaires formés par le tellure. Au cours de cette étude, la localisation de l'eutectique du système GaTe est à nouveau déterminée. On dispose ainsi, finalement, pour l'eutectique situé au voisinage du tellure, des évaluations suivantes:

composition en at.% Te:

87 (1), 86 (2), 86 (12)

température (°C):

432 (1), 418 (2), 422 (12).

FIG. 2. Diagramme de phase Ga-Te, d'après Newman *et al.* (2).

I.2. Données structurales

Polytellure. Newman *et al.* (2) attribuent au polytellure de gallium la formule GaTe_3 et interprètent son diagramme de poudre dans un réseau hexagonal de paramètres:

$$a = 6,43, \quad c = 14,20 \text{ \AA}$$

Aucun cristal de ce polytellure n'a été étudié jusqu'ici par diffraction de rayons X.

Ga_2Te_3 . Hahn et Klingler (3) ont, les premiers, indiqué que Ga_2Te_3 possède un réseau cubique de type blende avec $a = 5,87 \text{ \AA}$. La densité mesurée, 5,57 est assez éloignée de la masse volumique calculée, 5,75 g/cm^3 , pour une formule $\text{Ga}_{2,66}\text{Te}_4$ par maille. Les atomes de gallium ont une dis-

position désordonnée sur les sites métalliques de la blende. Compte tenu de ce désordre des atomes métalliques, on pourrait imaginer l'existence de formes ordonnées qui seraient des surstructures de la blende.

Effectivement, Newman et Cundall (4) proposent, pour un échantillon obtenu à 450°C, un réseau orthorhombique de paramètres:

$$a = 4,1, \quad b = 23,6, \\ c = 12,5 \text{ \AA}, \quad Z = 8.$$

La maille est reliée à une maille de type blende par:

$$a = a_0/2^{1/2}, \quad b = 4a_0, \quad c = 3a_0^{1/2}.$$

Composés $Ga_{2+x}Te_3$ ou Ga_3Te_4

Des couches minces de tellure de gallium ont été obtenues par condensation des vapeurs sur un support maintenu à température convenable. Ces dépôts semblent avoir une composition plus riche en gallium que Ga_2Te_3 . Semiletov et Vlasov (5) leur attribuent la formule $Ga_{2+x}Te_3$; le réseau cristallin, déterminé par diffraction d'électrons, serait cubique avec $a = 10,32 \text{ \AA}$ (soit approximativement $a_0 3^{1/2}$).

Lisauskas et Yasutis (9) proposent la formule Ga_3Te_4 , et le réseau obtenu, très voisin du précédent, serait rhomboédrique, avec:

$$a = 10,10 \text{ \AA}, \quad \alpha = 89^\circ 35'.$$

GaTe

Ce composé a reçu plusieurs descriptions. D'après Hahn (6), la maille est monoclinique, de paramètres:

$$a = 12,76, \quad b = 4,03, \quad c = 14,99 \text{ \AA}, \\ \beta = 103,9^\circ, \quad Z = 12, \quad \rho = 5,25 \text{ g/cm}^3.$$

Avec Schubert *et al.* (7), la maille monoclinique reçoit une autre description:

$$a = 23,76, \quad b = 4,068, \quad c = 10,46 \text{ \AA}, \\ \beta = 45,4^\circ, \quad Z = 12, \quad \rho = 5,45 \text{ g/cm}^3.$$

Enfin, d'après Bryden, cité dans Pearson (10), la maille monoclinique, équivalente à la précédente, est décrite par:

$$a = 17,37, \quad b = 4,074, \quad c = 10,44 \text{ \AA}, \\ \beta = 104^\circ 12', \quad Z = 12.$$

D'autre part, pour Semiletov et Vlasov (5), le composé obtenu en couche mince par condensation des vapeurs sur une paroi froide et examiné par diffraction d'électrons, est hexagonal de type InSe, avec:

$$a = 4,06, \quad c = 16,96 \text{ \AA}, \quad Z = 4, \\ \rho = 5,44 \text{ g/cm}^3.$$

Les atomes ont les positions suivantes du groupe P6/mmc:

$$\begin{array}{lll} 4 \text{ Ga} & \text{en } 4f & \text{avec } z = 0,170, \\ 4 \text{ Te} & \text{en } 4f & \text{avec } z = -0,102. \end{array}$$

Les distances interatomiques valent: Ga-Ga = 2,71 Å, Ga-Te = 2,61 Å, Te-Te = 4,20 Å.

Les distances Ga-Ga, très supérieures à celles déterminées dans les structures connues, paraissent beaucoup trop longues. Par ailleurs, aucun autre chercheur n'a confirmé l'existence de cette forme hexagonale qui ne semble exister que dans ces conditions spéciales de préparation.

II. Préparation

Le gallium est le métal de la classification périodique qui possède le plus grand intervalle de température entre son point de fusion (29°C) et son point d'ébullition (2400°C). Par suite, la tension de vapeur du gallium est faible dans les conditions opératoires et la combinaison du gallium et du tellure est difficilement totale. Il est nécessaire de chauffer le mélange à 1000°C au moins.

Lorsque nous avons recherché l'existence de matériaux amorphes ou vitreux, nous avons trempé les liquides depuis la température de 1100°C. Lorsque les échantillons sont destinés à l'analyse thermique différentielle, ils sont préparés à 1000°C et soumis soit à une trempe soit à un refroidissement lent.

III. Phases présentes dans le système Ga-Te

L'analyse par diffraction de rayons X de produits trempés 1000 ou 1100°C, ou refroidis lentement jusqu'à la température ordinaire, ne conduit qu'à la présence des deux composés GaTe et Ga_2Te_3 .

Par diffraction de rayons X en température variable, en chambre de Guinier Lenné, les deux composés GaTe et Ga_2Te_3 restent

identiques à eux-mêmes de la température ambiante à leur point de fusion.

Du côté plus riche en gallium que GaTe, l'intervention de techniques de préparations différentes reposant en particulier sur des recuits à diverses températures suivies de trempe, ne révèle aucune autre phase. La même conclusion ressort d'un examen par diffraction de rayons X en chambre de Guinier Lenné, entre la température ordinaire et 1000°C, d'un échantillon de composition 3 Ga + 2 Te où seuls sont caractérisés GaTe et le gallium.

Du côté plus riche en tellure que Ga₂Ta₃ dans la zone de composition comprise entre 65 et 80 at.% Te, une troisième phase apparaît dans des conditions bien définies, par trempe d'échantillons recuits entre 400 et 490°C. Nous montrerons plus loin que cette phase est un polytellurure de composition Ga₂Te₅ (Alapini *et al.* (8)) et non GaTe₃ comme le pensaient Newman *et al.*

Conditions de formation et domaine d'existence de Ga₂Te₅. Par trempe d'échantillons de compositions comprises entre 65 et 80 at.% Te, préalablement fondus à 1000°C, on obtient un mélange de Ga₂Te₃ et de tellure cristallisés dispersés dans un matériau vitreux riche en tellure. L'analyse thermique en température croissante montre un pic exothermique peu intense vers 400°C, après lequel apparaît la phase Ga₂Te₅. Puis un pic endothermique relativement intense, observé entre 65 et 80 at.% Te à 495°C, correspond à la décomposition péritectique de cette phase.

Si les mêmes compositions sont soumises à un refroidissement lent, elles sont formées uniquement d'un mélange de Ga₂Te₃ et de tellure cristallisés. A l'analyse thermique, le pic exothermique ne se manifeste plus, et aucun pic endothermique ne correspond à la formation de la phase Ga₂Te₅ qui pourtant se forme toujours au-dessus de 400°C.

On peut déduire de ces résultats que le pic exothermique est lié à la cristallisation du matériau partiellement vitreux obtenu par

trempe depuis l'état liquide, et ne semble pas devoir être attribué à Ga₂Te₅. La formation de ce composé, qui a lieu au-dessous de l'eutectique par réaction du tellure solide sur Ga₂Te₃ cristallisé, devrait se manifester par un phénomène endothermique. On peut penser que la lenteur de la réaction dilue le phénomène thermique dans le temps, et le rend inappréciable à l'analyse thermique. Cependant, au cours de l'étude du système ternaire Ga-Sn-Te (Alapini (11)), au voisinage de la région riche en tellure du système binaire Ga-Te, il a été observé que le pic exothermique de cristallisation du verre (425°C) est précédé d'un petit pic endothermique qui peut être attribué à la formation de Ga₂Te₅ (à 400°C). On peut admettre que dans le binaire Ga-Te, le phénomène exothermique, en devenant plus intense, se développe plus précocement et recouvre le phénomène endothermique de formation de Ga₂Te₅; il est également possible que le phénomène exothermique facilite la réaction de formation de Ga₂Te₅, et accélère son déroulement.

Remarquons enfin que, quelle que soit la nature du matériau étudié, on observe toujours, pour les compositions comprises entre 60 et 71 at.% Te, la présence du pic endothermique dû à l'eutectique. Normalement ce pic ne devrait pas exister en raison de la présence de Ga₂Te₅; mais compte tenu de la lenteur de la formation, ou de la formation partielle à l'état solide, de Ga₂Te₅ à partir de Ga₂Te₃ + 2 Te, on a toujours un mélange des 3 phases Ga₂Te₃, Ga₂Te₅ et tellure en arrivant au voisinage de la température eutectique. Le phénomène est le même lorsque l'on part de Ga₂Te₅ pur obtenu par trempe, car audessous de 400°C ce composé est instable et se décompose plus ou moins complètement.

Il faut encore préciser que Ga₂Te₅ ne se conserve pas à la température ordinaire lorsqu'il est à l'état polycristallin: en quelques semaines, il donne naissance à un mélange de Ga₂Te₃ et de tellure. Par contre,

un monocristal a été conservé sans altération apparente plus de 6 mois, circonstance favorable à son étude structurale.

IV. Description du diagramme de phase (Fig. 3)

Le diagramme que nous obtenons est très proche de celui décrit par Klemm et Vogel. Les différences essentielles portent sur les points de fusion des composés définis, nettement plus élevés que ceux cités, sans

doute en raison d'une combinaison plus complète des éléments.

V. Recherche de verres

Signalés par Cornet (12) au voisinage de l'eutectique, entre 75 et 85 at.% Te, ces verres n'ont pu être préparés sous forme homogène au cours de ce travail. Les trempes, effectuées depuis l'état liquide à diverses températures allant jusqu'à 1100°C sur des quantités de l'ordre de 400 mg, n'ont conduit

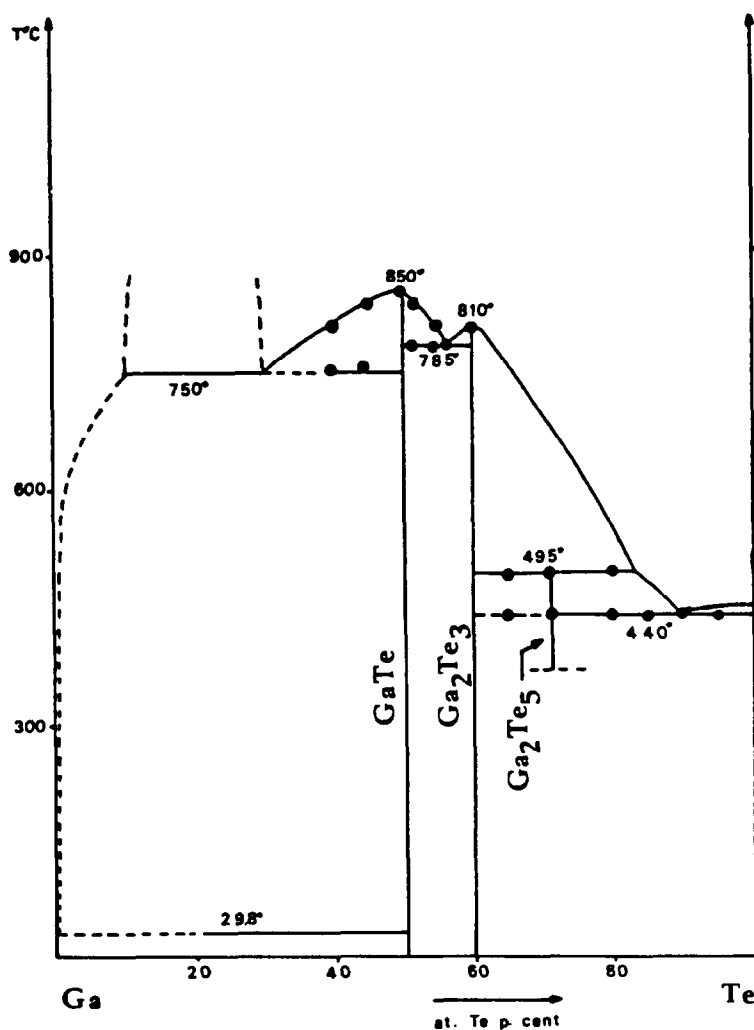


FIG. 3. Diagramme de phase Ga-Te d'après notre travail.

qu'à des matériaux contenant toujours, à côté de verre, du tellure et du Ga_2Te_3 cristallisés. Sur les diffractogrammes se manifestent l'anneau caractéristique de l'état amorphe et les raies des produits cristallisés.

Nous avons signalé plus haut que la cristallisation de ces matériaux a lieu vers 400°C .

Notons cependant que pour Cornet les températures de cristallisation sont nettement inférieures: il observe tout d'abord la nucléation et le grossissement de grains de tellure pur, entre 150 et 200°C suivant la composition, puis la cristallisation de la matrice qui se produit à température sensiblement constante vers 260 – 280°C .

VI. Etudes structurales

Des monocristaux de toutes les phases présentes ont été préparés et ont servi à la résolution des structures cristallines.

VI.1. Structure cristalline de Ga_2Te_5

Le cristaux obtenus par chauffage en ampoule scellée en présence de traces d'iode, ont montré une maille quadratique de paramètres:

$$\begin{aligned} a &= 7,913 \text{ \AA}, & c &= 6,848 \text{ \AA}. \\ \text{Groupe spatial } I4/m, & & Z &= 2, \\ \rho &= 6,02 \text{ g/cm}^3. \end{aligned}$$

La structure a été résolue par Julien-Pouzol *et al.* (13) avec un facteur de concordance $R = 0,069$ pour 475 réflexions indépendantes par symétrie (tableau 1).

La Figure 4 donne la description de la structure en projection sur le plan a, a .

Tous les atomes de gallium sont au centre de tétraèdres formés par les atomes de tellure II. Les 4 distances Ga–Te sont égales à $2,64 \text{ \AA}$ et sont peu différentes de la somme des rayons covalents tétraédriques ($2,58 \text{ \AA}$). Les atomes de tellure qui délimitent les arêtes du tétraèdre sont distants les uns des autres de $4,02$ et $4,45 \text{ \AA}$. Les tétraèdres forment des chaînes infinies parallèles à c par mise en commun des arêtes Te–Te courtes.

TABLEAU I
STRUCTURE DE Ga_2Te_5 ^a

Positions atomiques—groupe $I4/m$ (no. 87)				
Te ₁	2a	0	0	0
Te ₂	8h	0,1904	0,3318	0
Ga	4d	0	0,5	0,25
Distances interatomiques (en $\text{\AA}$)				
Ga–Te ₂	2,641			
Te ₁ –Te ₂	$3,027 \times 2$			
Te ₂ –Te ₂	$3,780 \times 2$			
Te ₂ –Te ₂	$3,943 \times 3$			
Te ₂ –Te ₂	$4,021 \times 2$			
Te ₂ –Te ₂	$4,451 \times 2$			

^a Julien-Pouzol *et al.* (13).

Les atomes de tellure I sont situés à égales distances des tétraèdres $[\text{Ga Te}_4]$, au centre de carrés d'atomes Te II, et ils assurent l'assemblage des chaînes de tétraèdres. La distance Te I–Te II ($3,027 \text{ \AA}$) est proche de celle observée dans le tellure hexagonal élémentaire, et la liaison entre ces deux atomes de tellure est essentiellement covalente.

Il n'existe pas dans les autres chalcogénures de gallium de composés de ce type: il n'a pas été signalé jusqu'ici de poly-

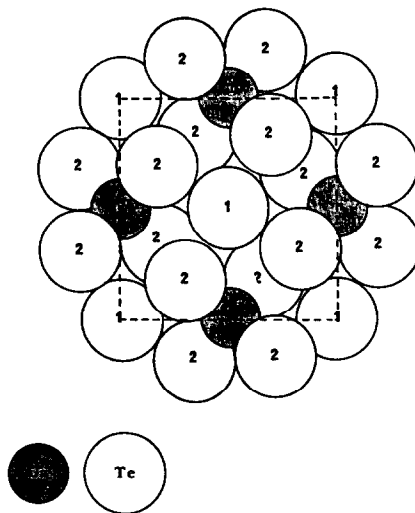


FIG. 4. Structure cristalline de Ga_2Te_5 . Vue en projection sur le plan de base de la maille quadratique (Julien-Pouzol *et al.* (13)).

sulfure ou de polysélénure de gallium, et de plus, dans ceux-ci, s'ils existaient, les non métaux seraient associés en anions différenciés, tels que S_2^{2-} par exemple.

Par contre, un polytellurure a été décrit dans le cas de l'indium, avec la même formule générale In_2Te_5 (Sutherland *et al.* (16)). Mais il s'agit d'un composé très différent de Ga_2Te_5 , monoclinique, formé de feuilletés parallèles. Dans ces feuilletés, les atomes d'indium sont entourés par des tétraèdres d'atomes de tellure, et il intervient des enchainements covalents de 3 atomes de tellure dans lesquels les distances interatomiques sont encore plus courtes (2,83 et 2,84 Å) que celles que nous observons dans Ga_2Te_5 .

VI.2. Structure cristalline de Ga_2Te_3

De très nombreux cristaux ont été prélevés sur des produits trempés ou recuits à différentes températures.

Ils présentent tous une maille cubique à faces centrées (Fd3m) de type blende, sans surstructure, conforme à la description de Klemm et Vogel (1). Le paramètre a vaut 5,90 Å.

VI.3. Structure cristalline de GaTe

Les cristaux ont été obtenus par action de vapeurs de tellure sur du gallium fondu à 1100°C suivie d'un recuit prolongé à 400°C.

Ils appartiennent au système monoclinique avec:

$$\begin{aligned} a &= 17,404 \text{ Å}, & b &= 10,456 \text{ Å}, \\ c &= 4,077 \text{ Å}, & \alpha &= 104^\circ 26' \\ \text{Groupe spatial: } B2/m, & & Z &= 12, \\ \rho &= 5,47 \text{ g/cm}^3. \end{aligned}$$

Cette maille est identique à celle citée par Pearson (10).

La structure a été résolue par Julien Pouzol *et al.* (14) avec un facteur de concordance $R = 0,031$ pour 825 réflexions indépendantes par symétrie (tableau II).

La figure 5 reproduit la projection de la structure sur le plan a, b .

TABLEAU II
STRUCTURE DE $GaTe^a$

Positions atomiques			
Te ₁	0,1583	0,1777	0
Te ₂	0,4597	0,1726	0
Te ₃	0,1566	0,5513	0
Ga ₁	0,8628	0,0809	0
Ga ₂	0,7588	0,1994	0
Ga ₃	0,4367	0,4172	0
Distances interatomiques (en Å)			
Ga ₁ -Ga ₂	2,431	Ga ₂ -Te ₁	2,669 × 2
Ga ₃ -Ga ₃	2,433	Ga ₂ -Te ₃	2,655
Ga ₁ -Te ₁	2,638	Ga ₃ -Te ₃	2,678 × 2
Ga ₁ -Te ₂	2,659 × 2	Ga ₃ -Te ₂	2,685

^a Julien-Pouzol *et al.* (14).

^b Tous les atomes occupent les positions 4i du groupe B2/m (no. 12).

Les atomes de gallium sont tous groupés par paires. La distance Ga-Ga (2,43 Å) est égale à celle observées dans les dérivés GaX (2,52 Å dans GaS et 2,38 Å dans GaSe β et γ).

L'atome de Ga est au centre d'un tétraèdre peu déformé dont un sommet est occupé par

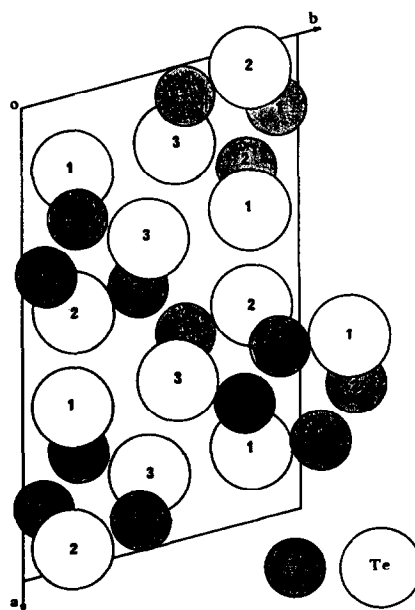


FIG. 5. Structure cristalline de GaTe. Vue en projection sur le plan $OxOy$ de la maille monoclinique (Julien-Pouzol *et al.* (14)).

un atome de gallium, les trois autres par des atomes de tellure. Les distances Ga-Te valent en moyenne 2,65 Å. Les paires Ga₂ et les atomes de tellure forment des feuillets covalents de longueur infinie disposés parallèlement les uns aux autres et parallèles au plan 2 $\bar{1}$ 0.

Chaque atome de tellure échange trois liaisons covalentes, orientées vers trois sommets d'un tétraèdre, avec 3 atomes de gallium voisins. On peut admettre que le quatrième sommet, vacant, est occupé en réalité par la paire électronique 6s² du tellure-2 qui joue un rôle stéréochimique important. Toutes les paires sont localisées dans l'espace comprise entre deux feuillets voisins et doivent participer à la liaison entre ceux-ci.

Les composés GaS et GaSe ont des structures très proches l'une de l'autre, mais différentes de celle de GaTe. GaSe manifeste un polytypisme important, les deux formes usuellement rencontrées étant l'une hexagonale 2H (ou ϵ), l'autre rhomboédrique 3R (ou γ). GaS ne montre pas de polytypisme, et n'existe que dans l'une des deux formes hexagonales 2H de GaSe, la forme β . Dans toutes ces structures, les atomes de gallium sont associés par paires Ga-Ga où ils sont liés par covalence.

Ces composés sont formés de feuillets; chaque feuillet, de symétrie ternaire ou sénnaire, comprend 4 couches atomiques: une couche de non-métal, deux couches d'atomes de gallium formant les paires, et une seconde couche de non-métal. A l'intérieur du feuillet, les atomes sont tous liés par covalence. D'un feuillet à l'autre, les atomes de sélénium contigus sont liés par des liaisons de Van der Waals. Ainsi, comme dans GaTe, chaque atome de gallium est dans un tétraèdre dont les 4 sommets sont occupés par 3 atomes de non-métal et par le second atome de gallium de la paire. De même, chaque atome de non-métal est lié par covalence à 3 atomes de gallium situés sur 3 des sommets d'un tétraèdre; le quatrième

sommet du tétraèdre est vide, et correspond à la localisation du doublet électronique stéréochimiquement actif. Dans tous les cas, les doublets sont situés entre les feuillets, et doivent participer à leur liaison.

Finalement, GaS et GaSe d'une part, et GaTe d'autre part, font intervenir la superposition de feuillets parallèles, et la différence essentielle de ces 2 séries de structures réside dans la constitution des feuillets: dans GaS et GaSe, toutes les paires Ga-Ga sont parallèles entre elles (et à l'axe sénnaire ou ternaire) et donc perpendiculaires au plan du feuillet. Dans GaTe, les paires Ga-Ga sont alternativement parallèles et perpendiculaires au plan du feuillet.

VI.4. Recherche d'une phase dérivée de Ga₂Te₃ "non stoechiométrique"

Le fait que la seule forme connue de Ga₂Te₃ soit une forme dans laquelle les atomes de gallium ont une répartition désordonnée sur un réseau lacunaire, nous a conduits à rechercher une forme ordonnée.

Dans la série des chalcogénures de gallium, on note une évolution très importante de la stabilité relative des formes ordonnées et désordonnées en allant du sulfure au tellure. Pour le sulfure Ga₂S₃, il est très difficile d'obtenir une forme désordonnée de type wurtzite, qui ne peut être préparée que par une trempe très énergique du liquide; la forme usuelle résulte de la mise en ordre des atomes de gallium sur le réseau de wurtzite qui est alors légèrement déformé de façon monoclinique (Collin *et al.* (17)). Dans le cas du sélénure, Ga₂Se₃, la forme désordonnée de type blende est stable à haute température, audessus de 730°C, et est obtenue par trempe du matériau fondu. Une surstructure n'apparaît par recuit que dans des conditions bien définies: elle est monoclinique et résulte de la mise en ordre des atomes de gallium sur le réseau de la blende qui est alors déformé de façon quadratique (Ghemard *et al.* (18, 19)).

Dans le cas du tellure Ga₂Te₃, on peut prévoir que l'évolution précédente se développera, et que la forme ordonnée sera encore plus difficile à préparer. On peut même imaginer que la présence de faibles proportions d'atomes étrangers ou que des écarts à la stoechiométrie soient nécessaires pour permettre cette mise en ordre.

Tous les essais que nous avons entrepris pour mettre en évidence une phase non-stoechiométrique analogue à celles décrites par Semiletov et Vlasov (5) et Lissauskas et Yasutis (9) sont restés sans résultats. Il est vrai que nous opérons par union directe des éléments en ampoule scellée, alors que les auteurs précédents étudiaient des couches minces obtenues par condensation de vapeurs. Pour Semiletov *et al.* (5), le réseau est cubique avec $a = 10,32 \text{ \AA}$; pour Lissauskas *et al.* (9), il est rhomboédrique avec $a = 10,10 \text{ \AA}$, $\alpha = 89^\circ 35'$.

Au cours de l'étude des systèmes Ga₂Te₃-SnTe, Ga₂Te₃-PbTe et Ga₂Te₃-In₂Te, nous avons rencontré des phases isotypes, riches en tellure de gallium, et dont les réseaux cristallins sont rhomboédriques, avec des paramètres très voisins de ceux déterminés par Lissauskas *et al.* De plus, compte tenu de la valeur de l'angle α , tous ces réseaux peuvent être facilement confondus, lorsque l'étude est conduite sur des diagrammes de poudre, avec des réseaux cubiques analogues à celui de Semiletov *et al.* (5).

Dans le cas du dérivé de l'étain, les monocristaux étudiés au diffractomètre conduisent aux paramètres: $a = 10,207 \text{ \AA}$, $\alpha = 89,74^\circ$, et au groupe spatial R32. La composition a été déterminée au cours de l'établissement de la structure cristalline. On aboutit à la formule SnGa₆Te₁₀, la maille contenant 2 masses formulaires (Julien-Pouzol *et al.* (20)).

Cette structure ne peut se relier à une blende ou à une wurtzite, même déformées. En effet, les atomes d'étain occupent de façon désordonnée des sites octaédriques fortement lacunaires. Les atomes de gallium,

par contre, sont toujours à l'intérieur de tétraèdres de tellure.

Si tous les sites octaédriques partiellement lacunaires étaient occupés, la formule cristallographique serait MGa₃Te₅. Ceci implique que les atomes M soient monovalents. C'est le cas du composé obtenu dans le système Ga₂Te₃-In₂Te, puisque l'indium est facilement monovalent dans ses chalcogénures. Son étude structurale est actuellement en cours. Il est de plus possible que le composé préparé en couche mince par Semiletov et Vlasov (5) et Lissauskas et Yasutis (9) contienne du gallium monovalent et corresponde donc à la formule Ga₄Te₅ (et non Ga₃Te₄ d'après (9)). Bien que le gallium monovalent n'ait pas encore été signalé dans les chalcogénures, la méthode suivie pour préparer ces couches minces pourrait être favorable à l'obtention de dérivés du gallium monovalent et à la formation de types structuraux métastables. Rappelons également que beaucoup de matériaux peuvent être obtenus à l'état amorphe par ce procédé.

Des travaux sont actuellement poursuivis dans cette direction.

Conclusions

Nous avons montré qu'à côté des deux phases Ga₂Te₃ et GaTe, il existe dans le binaire Ga-Te une troisième phase de composition Ga₂Te₅, stable entre environ 400 et 490°C. Les structures cristallines de Ga₂Te₅ et de GaTe ont été résolues. La première est un polytellure dans lequel se présentent des enchaînements covalents d'atomes de tellure. Dans la seconde, existent des paires Ga-Ga liées par covalence aux atomes de tellure voisins.

Ainsi, tandis que dans le tellure normal Ga₂Te₃, on note l'alternance tridimensionnelle de gallium et de tellure, dans les deux autres combinaisons, l'excès de gallium ou l'excès de tellure par rapport à la formule précédente entraîne la présence de groupements homoatomiques covalents:



Dans le premier, les atomes de gallium trivalents présentent une hybridation tétraédrique. Dans le second, l'atome de tellure central présente une hybridation plan-carrée.

A côté de ces 3 phases, bien caractérisées dans le diagramme de phase Ga-Te, il est possible qu'il apparaisse, dans des conditions particulières de préparation, un quatrième tellure de gallium métastable. Par comparaison avec les phases apparemment isotypes qui existent dans les systèmes ternaires Sn-Ga-Te, Pb-Ga-Te et In-Ga-Te, et dont la structure a été décrite pour $\text{SnGa}_6\text{Te}_{10}$, ce tellure de gallium aurait pour formule Ga_4Te_5 . Il serait le seul tellure de gallium à contenir une partie des atomes de gallium dans l'état monovalent: $\text{Ga}'\text{Ga}'''\text{Te}_5$. Mais des études complémentaires sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

Bibliographie

1. V. W. KLEMM ET H. U. V. VOGEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **219**, 45 (1934).
2. P. C. NEWMAN, J. C. BRICE ET H. C. WRIGHT, *Philips Res. Rep.* **16**, 41 (1961).
3. V. H. HAHN ET W. KLINGLER, *Z. Anorg. Chem.* **259**, 135 (1949).
4. P. C. NEWMAN ET J. A. CUNDALL, *Nature* **200**, 876 (1963).
5. S. A. SEMILETOV ET V. A. VLASOV, *Kristallografiya*, **8** (6), 877 (1963) *Soviet Phys. Crystallogr.* **8**, 704 (1963).
6. H. HAHN, *Angew. Chem.* **65**, 538 (1963).
7. K. SCHUBERT, E. DORRE, ET E. GUNZEL, *Naturwissenschaften* **41**, 448 (1954).
8. F. ALAPINI, M. GUITTARD, M. JULIEN-POUZOL, ET J. FLAHAUT, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **282**, 543 (1976).
9. V. S. LISAUSKAS ET V. V. YASUTIS, *Litov Fiz. Sb. SSSR* **12**, 1019 (1972).
10. W. P. PEARSON, "Structures of Metal and Alloys," Vol. 2, p. 958, Pergamon, Elmsford, N.Y. (1967).
11. F. ALAPINI, Thèse Doctorat ès Sciences, Université Paris VI (Déc. 1977).
12. J. CORNET, 18-24 Nov. 1975, 6th International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors, Leningrad.
13. M. JULIEN-POUZOL, S. JAULMES ET F. ALAPINI, *Acta Crystallogr. B* **33**, 2270 (1977).
14. M. JULIEN-POUZOL, S. JAULMES ET F. ALAPINI, *Acta Crystallogr.*, à paraître.
15. M. WABST, *Scripta Metall.* **5**, 583 (1977).
16. H. H. SUTHERLAND, J. H. C. HOGG ET P. D. WALTON, *Acta Crystallogr. B* **32**, 2539 (1976).
17. G. COLLIN, J. FLAHAUT, M. GUITTARD, ET A. M. LOIREAU-LOZACH, *Mater. Res. Bull.* **11**, 285 (1976).
18. G. GHEMARD, R. OLLITRAULT-FICHET, ET J. FLAHAUT, *C.R. Acad. Sci. Paris* **282**, 831 (1976).
19. G. GHEMARD ET J. ETIENNE, *Acta Crystallogr.*, sous presse.
20. M. JULIEN-POUZOL, S. JAULMES, M. GUITTARD, ET F. ALAPINI, *Acta Crystallogr.* à paraître.
21. M. GUITTARD, F. ALAPINI, S. JAULMES, ET M. JULIEN-POUZOL, *Mater. Res. Bull.* **13**, 1157 (1978).