

ENVIRONNEMENT ELECTRONIQUE LOCAL DE L'ETAIN DANS LE SYSTEME



K. Adouby^{1*}, A. A. Touré², J. Olivier-Fourcade³ et J. C. Jumas³

¹ Laboratoire de Procédés Industriels, de Synthèse et de l'Environnement, Département de Génie Chimique et Agroalimentaire, Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny
BP 1313 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire ; kadouby@yahoo.fr

² Laboratoire de Chimie Minérale, UFR SSMT, Université de Cocody
22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire.

³ Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques, Université Montpellier II,
CC15, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier cedex, France.

(Reçu le 12/01/2004 – Accepté après révision le 31/03/2005)

Summary: This work concerns a selenium substitution by tellurium atoms in nonstoichiometric cubic phase $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$. $\text{Sn}_{0,571}\text{Bi}_{0,286}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ system was characterized by X-ray diffraction and ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy. It was established from the lattice parameter variations that solubility of tellurium atoms in $\text{Sn}_{0,571}\text{Bi}_{0,286}\text{Se}$ is less 5%. The local environment of Sn atoms is also analysed. The room-temperature ^{119}Sn spectra and computer fits indicate that there is an ordered distribution of Sn atoms into regular octahedral sites in the region of isomer shifts corresponding to Sn(II). The correlation between results obtained by X-ray diffraction and ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy let us to correlate atomic and electronic structure.

Keywords: ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy- X-ray diffraction- electronic structure

Résumé : Ce travail concerne la substitution des atomes de sélénium par des atomes de tellure dans la phase cubique non stœchiométrique $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$. La substitution sélénium -tellure a été suivie par diffraction des rayons X sur poudre et spectrométrie Mössbauer de l'étain 119 dans le système $\text{Sn}_{0,571}\text{Bi}_{0,286}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$. La solubilité des atomes de tellure dans $\text{Sn}_{0,571}\text{Bi}_{0,286}\text{Se}$ est très faible, moins de 5% at. Te. Dans tout le domaine étudié, l'atome d'étain ^{119}Sn occupe un site octaédrique non distordu. Les valeurs du déplacement isomérique (3,50 à 3,40 mm/s) obtenues à la température ambiante, indiquent que l'atome d'étain est au degré d'oxydation II. Les résultats des analyses de diffraction des rayons X et de spectrométrie Mössbauer de l'étain 119 ont permis de faire une corrélation entre la structure atomique et la structure électronique.

Diligence

Mots clés: Spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn , diffraction des rayons X, structure électronique

I- INTRODUCTION

L'étude des systèmes Sn-Bi-X (X = Te, Se) a permis de mettre en évidence plusieurs phases dont la plupart n'ont pas été signalées dans la littérature.

Concernant la section $\text{SnSe-Bi}_2\text{Se}_3$, notre étude a permis d'isoler trois nouvelles phases : $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$, $\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$ et SnBi_4Se_7 présentant chacune un domaine d'existence^[1].

La détermination de la structure de la phase $\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$ est en cours; alors que celle des phases $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$ et SnBi_4Se_7 a été établie^[2-3]. Ces études montrent que les phases obtenues présentent chacune un domaine d'homogénéité et sont toutes des composés lamellaires du type Bi_2Te_3 pour $\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$ et

SnBi_4Se_7 , et du type SnSe pour $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$ avec des lacunes cationiques.

L'existence de sites vacants (entre couches ou de lacunes) dans ces composés pourrait permettre d'intercaler des atomes chalcogènes plus petits (O, S, Se) pour $X = \text{Te}$ et (O, S) pour $X = \text{Se}$ ou de substituer une partie des atomes X par les autres atomes chalcogènes plus gros. Ceci devrait conduire à la modification des propriétés structurales et physiques de ces phases qui sont des semi-conducteurs^[4].

Les semi-conducteurs constituent un groupe de matériaux assez intéressant du fait de leurs nombreuses applications en électronique et en thermoélectricité. Les effets thermoélectriques régissent la conversion d'énergie électrique en énergie thermique (réfrigération par *effet Peltier*) et vice versa (génération d'électricité par *effet Seebeck*)^[4-5]. Certains matériaux semiconducteurs présentent des propriétés extrêmement intéressantes. C'est le cas par exemple des chalcogénures d'étain et d'antimoine qui présentent un intérêt pour les microbatteries ainsi que pour l'optoélectronique infrarouge. Des études physico-chimiques couplées sont indispensables afin d'optimiser ces matériaux par rapport aux propriétés désirées. En effet, les matériaux généralement utilisés dans les dispositifs thermoélectriques sont des semi-conducteurs convenablement dopés de manière à optimiser leur concentration en porteurs. Dans cette catégorie de composés, les alliages de tellure et sélénure de bismuth ont permis d'obtenir une réduction de la conductivité thermique et lorsqu'ils sont convenablement dopés par des impuretés agissant en tant que donneur d'électrons, ces alliages fournissent des matériaux de type n ^[6].

La structure électronique externe de l'atome d'étain ($5s^2 5p^2$), indique que dans la formation d'alliages, l'atome Sn pourra céder soit ses deux électrons p , soit tous les quatre électrons externes et acquérir le degré d'oxydation II ou IV respectivement. Quant aux chalcogènes, leur configuration externe en $ns^2 np^4$, leur confère le rôle d'accepteur d'électron.

Au cours de ce travail, nous avons entrepris l'étude de la substitution de certains atomes de sélénium dans la phase cubique $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$ par des atomes de tellure : $\text{Sn}_{0.571}\text{Bi}_{0.286}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ avec

$$0 \leq x \leq 0.9.$$

La phase $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$ ^[2] cristallise dans le système cubique de type NaCl ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$). Dans cette structure, les atomes d'étain et de bismuth occupent statistiquement le site 4a (0, 0, 0) avec un taux de lacune de 14%, et les atomes de sélénium sont repartis en site 4b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). La spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn a permis de montrer que cet atome possède le degré d'oxydation formel II dans un environnement octaédrique légèrement distordu à basse température.

Récemment, nous avons repris l'étude de la section $\text{SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ ^[7]. Elle nous a permis de confirmer l'existence puis de reprendre la structure de la phase intermédiaire SnBi_2Te_4 dans laquelle on retrouve une succession de couches (Te-(Sn, Bi)-Te-(Sn, Bi)-Te). Dans cette structure, les atomes d'étain occupent des sites octaédriques réguliers, la valeur du déplacement isomérique ($\delta = 3,37 \text{ mm/s}$) obtenue pour cette phase, est comparable à celle obtenue pour SnTe ($\delta = 3,35 \text{ mm/s}$).

Au cours de ce travail, nous avons utilisé la spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn pour caractériser l'environnement électronique de l'atome d'étain et la diffraction des rayons X (DRX) a permis d'identifier et de suivre l'évolution des paramètres des différentes compositions.

II- CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les échantillons ont été synthétisés à partir des éléments bismuth purifié, étain décapé, sélénium en granulé (Aldrich, 99,999%) et tellure en lingot (Acros, 99,999%), mélangés en proportions stœchiométriques puis introduits dans des ampoules de silice et scellées sous vide secondaire ($\sim 10^{-5}$ torr). Ces ampoules ont été préalablement nettoyées à l'aide d'une solution fluorochromique, rincées à l'eau distillée et ensuite séchées à l'alcool puis à l'étuve.

La purification des éléments

- Le bismuth commercial est fondu sous vide puis refroidi 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.

- Pour l'étain, la purification se fait par décapage dans une solution fluorchromique préparée à partir de 100 grammes de CrO_3 , 115 millilitres d'acide fluorhydrique (32%), le tout est dilué dans 226 millilitres d'eau distillée.

Après synthèse, les ampoules sont portées progressivement à 700°C avec une vitesse de $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$, maintenues à cette température pendant une semaine puis refroidies lentement jusqu'à 622°C . Finalement les échantillons ont été obtenus après un recuit de 17 jours à cette dernière température suivi d'une trempe dans un mélange eau -glace.

Après les traitements, les différentes compositions ont été caractérisées par diffraction des rayons X sur poudre et spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn . Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Phillips utilisant un monochromateur ($\text{Cu-K}\alpha$) décrit par B. Fraisse^[8]. Les mesures de spectrométrie Mössbauer ont été réalisées à l'aide du dispositif précédemment décrit par M. L. Elidrissi-Moubtassim et al.^[9]. Pour cette dernière technique, la source de rayons γ utilisée, d'origine commerciale, d'activité nominale 10 mCi est constituée par l'isotope du parent radioactif $^{119\text{m}}\text{Sn}$ inclus dans une matrice de BaSnO_3 . L'absorbeur est préparé à partir d'une certaine quantité de l'échantillon finement broyé. Avec ces types de composés et pour obtenir un effet Mössbauer appréciable, il faut que la concentration de l'échantillon en ^{119}Sn soit de l'ordre de $2 \text{ mg}/\text{cm}^2$. La masse m (g) de produit nécessaire à la réalisation de l'expérience Mössbauer est donnée par :

$$m = \frac{0,0004M}{0,571} \text{ avec } M \text{ la masse moléculaire de l'échantillon } (\text{Sn}_{0,571}\text{Bi}_{0,286}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x).$$

Le calcul de m tient compte de l'abondance naturelle de l'étain (8,6%), du diamètre du porte échantillon (1,6 cm), de la fraction atomique de l'atome d'étain (0,571 dans $\text{Sn}_{0,571}\text{Bi}_{0,286}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$) et de la masse atomique de l'étain (118,69).

Cette masse d'échantillon est mélangée avec de la graisse Apiezon et le mélange est ensuite placé entre deux rondelles de papier aluminium de dimension 1,6 cm.

L'échelle des vitesses a été calibrée à partir du spectre standard d'un absorbeur de fer obtenu en utilisant une source $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. L'analyse des spectres est réalisée à l'aide des programmes informatiques décrits par Ruebenbauer et Brichall^[10] et Kündig^[11]. 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 les tests " χ^2 " et misfit^[12]. Les enregistrements ont été réalisés à la température ambiante.

III- RESULTATS ET DISCUSSION

La spectrométrie Mössbauer permet d'obtenir des informations sur les interactions entre le noyau étudié et le nuage 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 utilisées dans ce travail sont le déplacement isomérique et l'éclatement quadripolaire.

Le déplacement isomérique (δ) 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 du type coulombien :

$$\delta = \frac{\Delta R}{R} \left[|\Psi(o)|_A^2 - |\Psi(o)|_S^2 \right] \frac{Ze^2}{5\epsilon_0} R^2 \text{ avec } |\Psi(o)|_S^2 \text{ et } |\Psi(o)|_A^2 \text{ représentant les densités en électron } s \text{ au niveau du noyau de la source et de l'absorbeur respectivement. La différence entre ces deux densités est un terme chimique qui contient les informations structurales. Le}$$

rapport $\frac{\Delta R}{R}$, représente la variation du rayon du noyau nucléaire pendant le processus d'excitation. Dans le cas de l'atome d'étain ce rapport étant positif, δ et la densité électronique s au noyau autour de l'atome varient dans le même sens.

Le déplacement isomérique est donné par rapport à la source BaSnO_3 , on définit alors une échelle de déplacements isomériques pour l'élément étain (fig.1) ^[13].

L'éclatement quadripolaire (Δ) ou interaction quadripolaire électrique est due à la déviation par rapport à la distribution sphérique de la charge nucléaire. L'éclatement quadripolaire traduit ainsi l'interaction entre le moment quadripolaire du noyau et le gradient de champ électrique au niveau du noyau et mesure donc la dissymétrie du site de l'atome.

Un troisième paramètre, la largeur à mi-hauteur du pic d'absorption donne les informations sur le nombre de sites occupés par les atomes d'étain.

Ainsi, en utilisant ces paramètres Mössbauer, on peut caractériser l'environnement électronique de l'atome sondé. La figure 2 indique le déplacement isomérique et la forme du spectre d'absorption de ^{119}Sn de quelques composés de l'étain.

Au cours de ce travail, nous avons utilisé principalement cette technique pour discuter l'environnement électronique autour de l'atome de ^{119}Sn dans le système $\text{Sn}_{0,571}\text{Bi}_{0,286}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 0.9$). Cette série est obtenue par la substitution Se-Te dans la phase cubique lacunaire $\text{Sn}_{0,571}\text{Bi}_{0,286}\text{Se}$ ^[1-2]. Les résultats de la diffraction des rayons X permettent de montrer que la solubilité du tellure dans $\text{Sn}_{0,571}\text{Bi}_{0,286}\text{Se}$ ($\text{Sn}_{0,71}\text{Bi}_{0,286}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$) est très faible (moins de 5% at. Te). En effet, les diffractogrammes (fig.3) montrent qu'au-delà de cette composition, on observe un mélange de raies caractéristiques de $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$ avec des raies proches de la forme haute température (540°C) de SnSe ^[2].

Concernant les raies caractéristiques de $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$, une indexation dans le système cubique et la variation du paramètre de maille a en fonction de la composition est

représentée par la figure 4. Elle suit une loi du type Végard et permet d'identifier trois domaines :

- $0,00 \leq x \leq 0,10$: Dans ce domaine, le paramètre de maille change très peu; c'est à dire, lorsque moins 5% de Se sont remplacés par des atomes de Te (plus gros) on conserve quasiment la structure de $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$. Cependant on observe une légère augmentation du déplacement isomérique ce qui indique une faible augmentation des liaisons Sn-Se(Te) ;

- $0,10 \leq x \leq 0,65$: Dans ce domaine, on observe une augmentation linéaire du paramètre de maille. Ceci traduit une augmentation des liaisons Sn(Bi)-X (X = Se, Te) en accord avec la variation du déplacement isomérique en fonction du pourcentage de tellure. Une diminution du déplacement isomérique lorsque le nombre d'atomes de tellure augmente, indique une diminution de la densité électronique s autour de l'atome d'étain. L'abaissement de la densité électronique autour de l'étain est principalement dû à l'augmentation de la liaison entre l'étain et ses plus proches voisins ;

- $0,7 \leq x \leq 0,90$: Pour ces compositions, l'indexation des raies caractéristiques de SnTe (type NaCl) montre que le paramètre ne varie pratiquement pas. Dans ce domaine, les valeurs de la liaison Sn-X (X = Te(Se)) résumées dans le Tableau I, se rapprochent de la valeur de la liaison

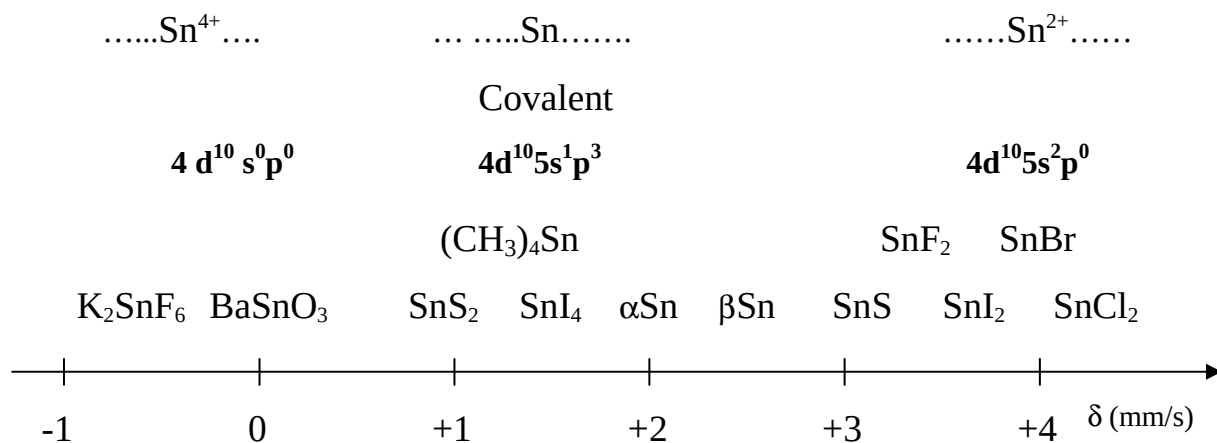


Figure 1 : Gamme des déplacements isomériques observés pour ¹¹⁹Sn [13]

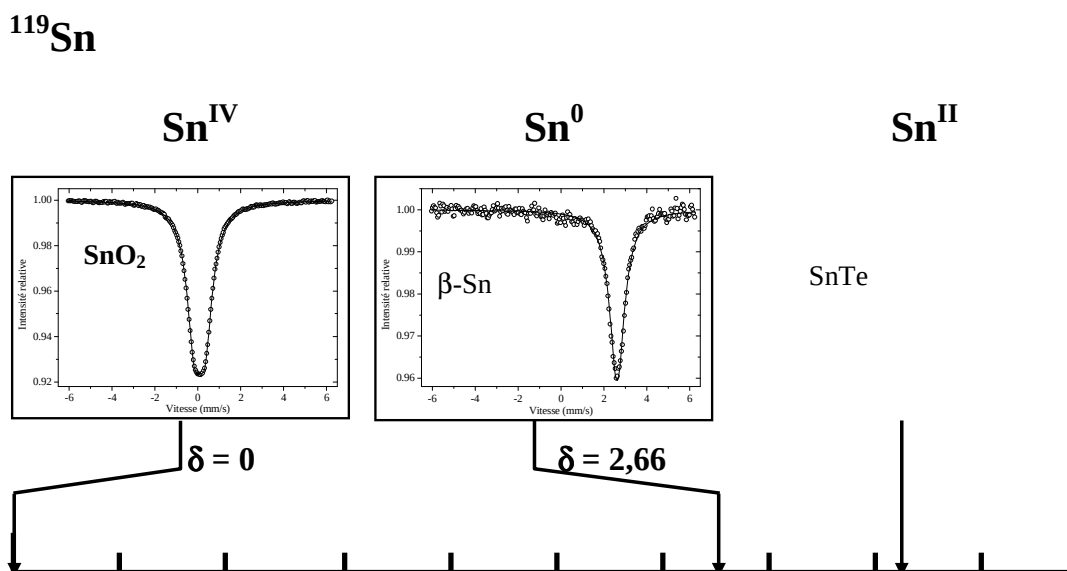


Figure 2 : Forme et position des pics d'absorption Mössbauer de quelques composés d'étain.

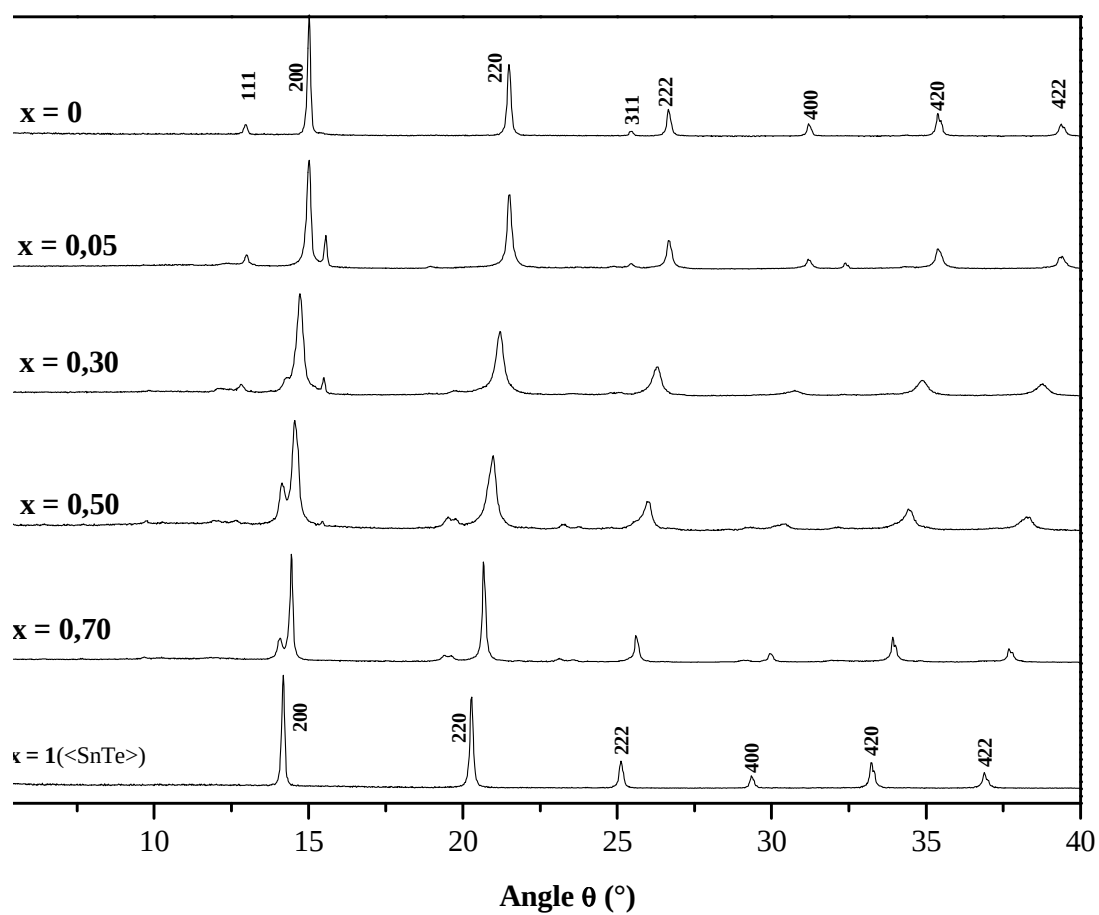


Figure 3 : Diffractogrammes des rayons X des compositions de la série $\text{Sn}_{0,571}\text{Bi}_{0,286}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$.

Tableau I : Valeurs des longueurs de liaison en fonction du pourcentage atomique de tellure et somme des rayons.

x	Sn-Se(Te) (Å)	Somme des rayons
0	2,974	
0,05	2,975	Covalents
0,10	2,982	Ioniques
0,15	2,988	
0,20	2,995	Sn, Te
0,25	3,003	2,76 Å
0,30	3,012	3,33 Å
0,35	3,021	Sn, Se
0,40	3,027	2,58Å
0,45	3,038	3,18 Å
0,50	3,044	
0,55	3,053	
0,60	3,066	
0,65	3,072	
0,70	3,076	
0,80	3,079	
0,90	3,079	

Sn-Te de la limite de la solution solide basée sur SnTe en accord avec les résultats de notre précédente étude; à savoir l'existence pour ces compositions et à la température de recuit (622°C), d'un domaine de transition où coexistent à la fois la solution solide <SnTe> et un liquide homogène^[7].

La spectrométrie Mössbauer de ¹¹⁹Sn montre que dans tout le domaine étudié, les spectres sont des singulets (Fig. 5). L'analyse du calcul des données expérimentales conduit aux paramètres dont les valeurs sont rassemblées dans le Tableau II.

Tableau II : Paramètres hyperfins relatifs à ¹¹⁹Sn à l'ambiante de Sn_{0,571}Bi_{0,286}Se_{1-x}Te_x; δ = déplacement isomérique, donné par rapport à la référence (BaSnO₃); $\Delta\delta$ = erreur sur δ ; Γ = largeur à mi-hauteur; $\Delta\Gamma$ = erreur sur Γ , $\Delta = 0$ (éclatement quadripolaire)

x	δ (mm/s)	$\Delta\delta$ (mm/s)	Γ (mm/s)	$\Delta\Gamma$ (mm/s)	χ^2
0	3,503	0,002	0,909	0,009	0,574
0,03	3,511	0,003	0,800	0,009	0,609
0,05	3,530	0,002	0,836	0,007	0,919
0,10	3,545	0,002	0,861	0,007	0,778
0,20	3,548	0,002	0,856	0,006	0,777

0,40	3,520	0,002	0,854	0,007	0,515
0,50	3,454	0,003	0,850	0,009	0,529
0,65	3,475	0,003	0,847	0,009	0,511
0,70	3,444	0,003	0,819	0,008	0,532
0,8	3,412	0,002	0,817	0,007	0,600
0,90	3,397	0,003	0,814	0,009	0,448

Les valeurs du déplacement isomérique δ indiquent que l'étain présente un état d'oxydation formel (II) et possède un environnement octaédrique semblable à celui observé dans la phase de départ. Les valeurs de la largeur à mi-hauteur indiquent que les atomes d'étain occupent un seul site cristallographique. L'absence d'éclatement quadripolaire ($\Delta = 0$) est en accord avec l'existence d'un environnement non distordu des atomes d'étain.

La représentation du déplacement isométrique en fonction de la quantité d'atome de tellure (fig. 6) présente une légère augmentation suivie d'une décroissance. La légère croissance de δ correspond à l'augmentation de la rigidité du réseau et par conséquent à un faible accroissement de la densité électronique 5s, donc à une diminution de l'effet d'écran due à la densité électronique résiduelle 5p autour de l'atome d'étain. La diminution du déplacement isomérique en fonction du nombre d'atomes de tellure, peut s'expliquer par l'augmentation de la longueur des liaisons Sn-Se(Te). Cette augmentation de la longueur de liaison traduit la faiblesse de l'engagement des deux électrons 5p. Ainsi bien que l'état d'oxydation de l'étain soit II, on assiste à la présence d'une fraction résiduelle d'électrons dans les orbitales 5p.

Pour essayer de comprendre la variation de la densité électronique autour du noyau de l'atome de ¹¹⁹Sn, nous avons calculé et représenté (fig.7) la densité électronique 5p. La fraction d'électrons 5p de l'atome d'étain est obtenue à partir de la relation établie par Less et Flinn [14]:

$$N_p = \frac{(2,58 - \delta)}{2,58}$$

où δ représente la valeur du déplacement isomérique donnée par rapport à l'étain gris et N_p est le nombre d'électrons restant dans les orbitales 5p.

Ces électrons constituent un écran pour les électrons 5s par rapport à une action extérieure au noyau de l'atome de ^{119}Sn .

La variation de la densité électronique 5p (N_p) au noyau de l'atome de ^{119}Sn indique une diminution suivie d'une augmentation, et est en accord avec la variation du déplacement isomérique. L'augmentation de N_p est due principalement à l'augmentation de longueur de la liaison Sn-Se(Te) avec le nombre d'atomes de tellure. En effet, dans la phase cubique $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$ ($\text{Sn}_{0,571}\text{Bi}_{0,286}\text{Se}$), la longueur de la liaison Sn-Se est égale à 2,974 Å.

Cette valeur étant comprise entre la somme des rayons covalents (2,58 Å) et celle des rayons ioniques (3,18 Å) des deux atomes, indique que Sn-Se possède un caractère iono-covalent. La variation de la longueur de liaison Sn-Se(Te) en fonction de la quantité de tellure est résumée dans le Tableau I. Cette variation montre que la substitution Se(Te) entraîne une augmentation de la longueur de la liaison Sn-Se(Te) jusqu'à une valeur voisine de 3,10 Å.

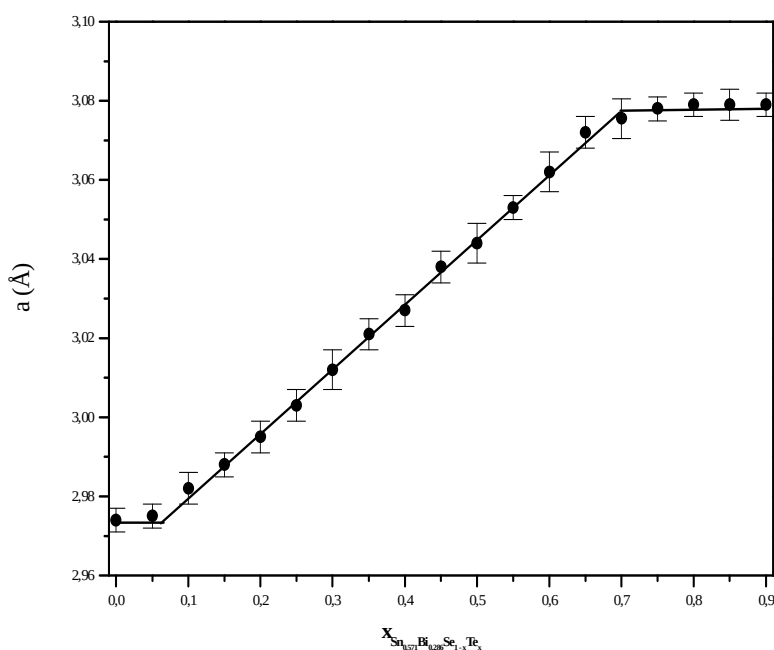


Figure 4 : Courbe de variation du paramètre de maille en fonction du nombre d'atomes de tellure x (dans $\text{Sn}_{0,571}\text{Bi}_{0,286}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$).

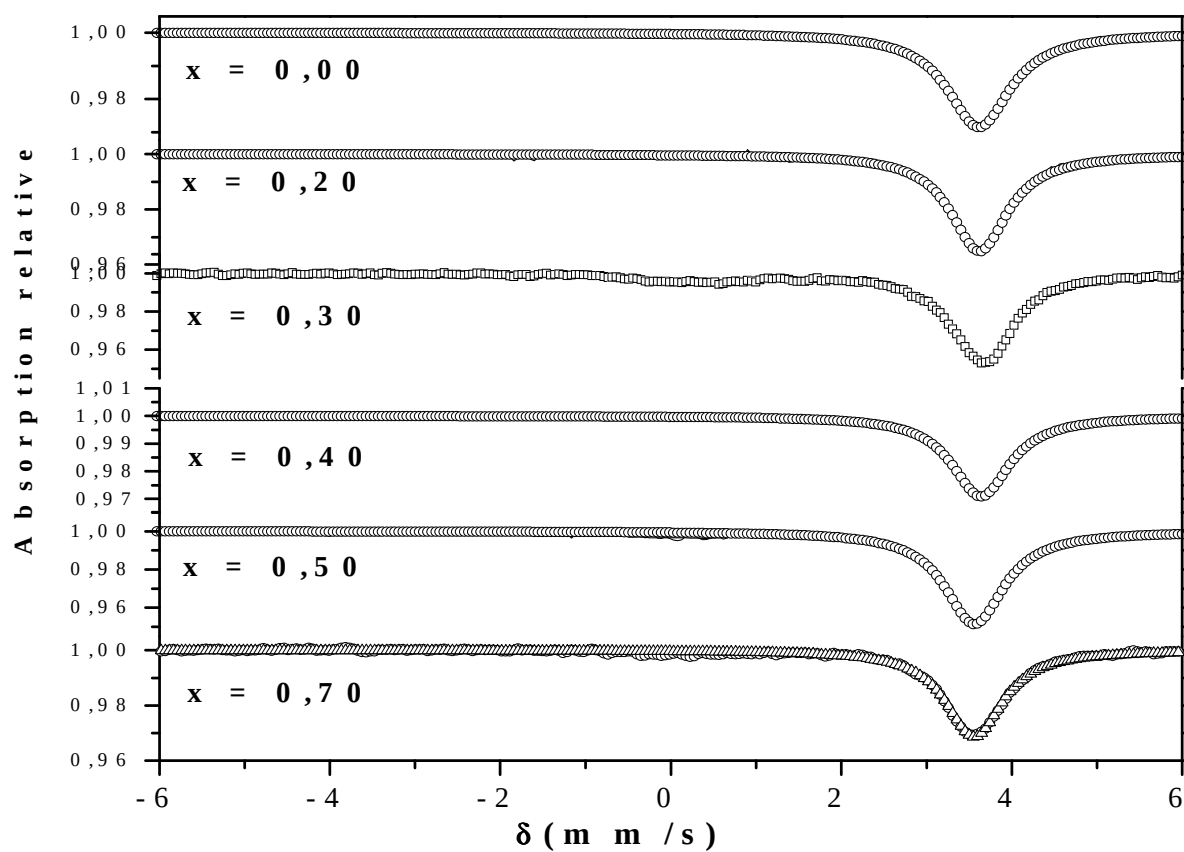


Figure 5 : Spectres Mössbauer de ^{119}Sn relatifs à quelques compositions $\text{Sn}_{0,571}\text{Bi}_{0,286}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ enregistrés à la température ambiante.

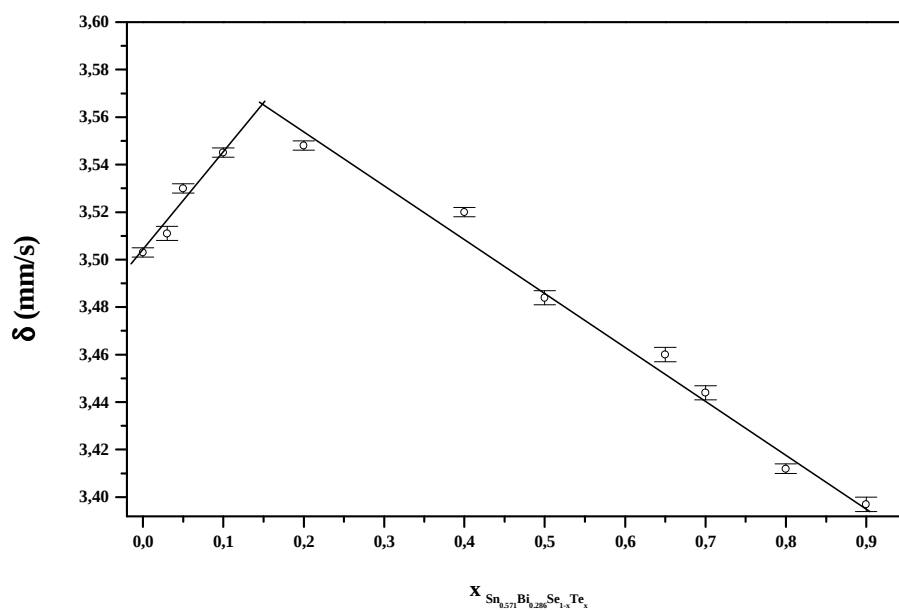


Figure 6 : Variation du déplacement isomérique en fonction du pourcentage d'atomes de tellure.

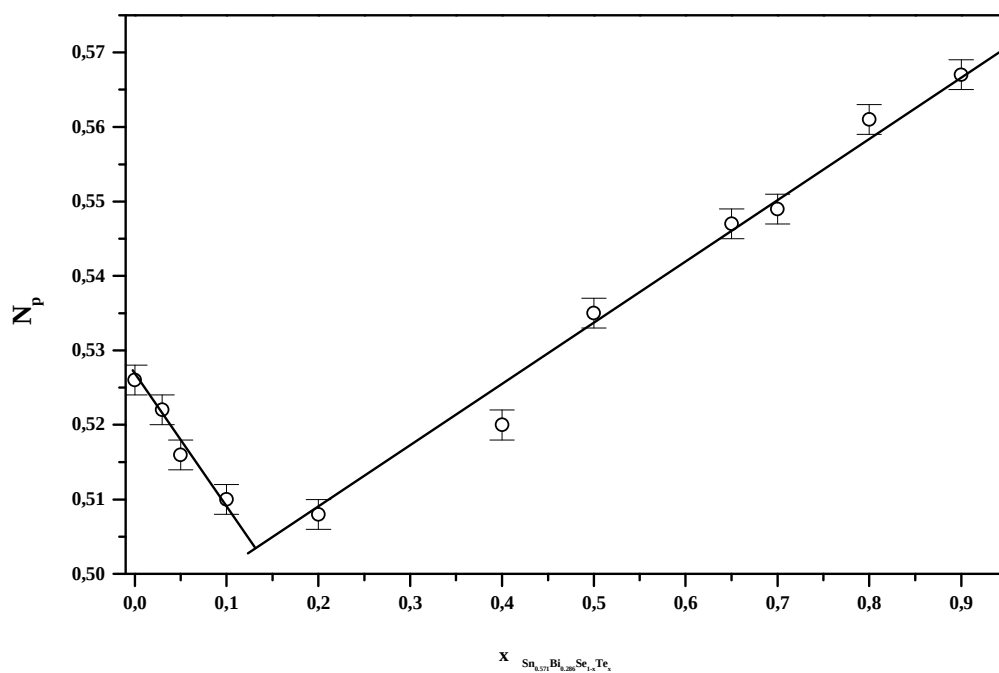


Figure 7 : Variation de la densité électronique 5p en fonction de x dans $\text{Sn}_{0,571}\text{Bi}_{0,286}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$.

Tant que le réseau de $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$ est conservé, c'est à dire pour des valeurs de $x \leq 0,65$, on peut conclure que l'atome d'étain est toujours engagé dans des liaisons iono-covalentes avec un caractère ionique fortement marqué car, $3,10\text{\AA}$ est plus proche de $3,18\text{\AA}$ que de $2,58\text{\AA}$. Dans ce domaine, on observe d'abord pour certaines compositions, une augmentation du déplacement isomérique qui explique la diminution de la fraction résiduelle d'électrons $5p$, ($5s^{2-N_p}5p^{N_p}$) indiquant ainsi le rôle stéréochimique de la paire libre ($5s^2$) de l'atome d'étain ^[15-16]. L'activité stéréochimique du doublet E, en accord avec la longueur des liaisons Sn-Se(Te), pourrait être à l'origine de la symétrie observée pour les pics d'absorption Mössbauer. Par la suite, la diminution de δ et l'augmentation de N_p traduit une compétition entre l'activité de la paire E et le caractère ionique des liaisons de l'étain. Au-delà de $x = 0,65$, les résultats de la diffraction des rayons X présentent des diffractogrammes proches de SnTe. En comparant les différentes longueurs des liaisons Sn-Te(Se) aux valeurs de la somme des rayons covalents ($2,76\text{\AA}$) et ioniques ($3,33\text{\AA}$) des atomes Sn et Te, on remarque aussi que les liaisons Sn-Te(Se) sont covalent-ioniques avec un caractère ionique partiellement marqué, mais cette fois l'activité du doublet libre serait moins dominante. En effet, les résultats obtenus pour l'atome de ^{119}Sn indiquent que son état d'oxydation est II, conséquence de la perte de deux électrons p de la couche de valence. L'existence d'une fraction N_p d'électrons dans les orbitales $5p$ traduit une perte d'une partie des électrons $5s$ entraînant ainsi une diminution de l'activité de la paire libre ce qui a pour conséquence la diminution du déplacement isomérique.

IV- CONCLUSION

L'exploitation des mesures de la spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn et de la diffraction des rayons X sur poudre a permis de caractériser le système $\text{Sn}_{0,571}\text{Bi}_{0,286}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 0,9$) basé sur la phase cubique lacunaire $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$ du pseudo-binaire SnSe-

Bi_2Se_3 . Ce système a été mis en évidence par substitution sélénium-tellure (Se-Te). Les résultats obtenus montrent que les atomes de ^{119}Sn occupent des sites octaédriques non distordus. Dans les différentes compositions, la substitution Se-Te permet de conserver la distribution statistique des cations comme dans le composé de base. Concernant les anions, les valeurs des paramètres hyperfins (Γ et Δ) montrent qu'ils ont une distribution statistique dans leurs sites. Dans tout le domaine étudié, l'environnement électronique des atomes de ^{119}Sn est similaire à celui qu'ils possèdent dans $\text{Sn}_4\text{Bi}_2\text{Se}_7$. La variation de la fraction résiduelle électronique dans les orbitales $5p$ (N_p) des atomes de ^{119}Sn a permis de mettre en évidence l'activité stéréochimique de la partie libre $5s^2$.

REMERCIEMENTS

Ce travail a bénéficié du soutien financier de l'Ambassade de France à Abidjan (Projet Prosup). Les auteurs remercient également l'équipe du Professeur Robert Fourcade (LAMMI-Montpellier II, France) pour les analyses de diffraction des rayons X.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. Adouby ; Thèse de doctorat, Université Montpellier II (1998) ;
- [2] K. Adouby, C. P. Vicente, R. Fourcade A. A. Touré et J. C. Jumas ; Zeit. Für Kristallographie (1998) 123, 343 ;
- [3] C. Pérez-Vicente, K. Adouby, J. C. Jumas, A. A. Touré, G. Kra and J. L. Tirado Inorganic Chemistry (1999) Vol. 38, (9), 2131 ;
- [4] David M. Rowe; Handbook of Thermoelectric, CRC Press (1995);
- [5] G. Brun, J. C. Tedenac et M. Maurin. L'actualité Chimique (1986) octobre, 1 ;
- [6] G. T. Alekseeva, M. V. Vedernikov, P. P. Konstantinov V. A. Kutasov and L. N. Luk'yanova. Semiconductors (1996) 30 (5), 489 ;
- [7] K. Adouby, A. A. Touré, G. Gabrielle, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas and C. P. Vicente ; C. R. Acad. Sci. Paris, Série II, Chimie/ Chemistry (2000) 3, 51 ;
- [8] B. Fraisse ; Thèse de doctorat, Université Montpellier II-France (1995). ;
- [9] M. L. Elidrissi Moubtassim, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas et M. Maurin ; J. Solid State Chem. (1990) 87, 274;

- [10] K. Ruebenbauer and T. Birchall
Hyperfine Interactions (1979) 7, 125;
[11] W. Kündig; Nucl. Instr. Meth. (1969) 75,
336;
[12] I. J. Greverman and C. W. Seidel;
Mössbauer effect Methodology, Plenum Press
1970, New York and London;
[13] A. Ibanez, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas,
E. Philippot et M. Maurin; Z. Anorg. Alloy
Chem. (1986) 540/541, 106;
[14] J. Less and P. A. Flinn; Phys. Letters (1965)
19, 189;
[15] A. Verbaere, R. Marchand et M. Tournoux ;
Journal of Solid State Chemistry (1978) 23, 383;
[16] J. Olivier – Fourcade ; L’actualité
Chimique (1991) septembre – octobre, 338 ;