

Domaine de Stabilité de la Phase Hexagonale de Type NiAs dans le Diagramme Ternaire Nickel-Lithium-Soufre à 540° C*

PAR JACQUES REY ET MARC LAFFITTE

Laboratoire de Chimie Générale, Faculté des Sciences, Place Victor Hugo, 13-Marseille (3^e), France

(Reçu le 30 mars 1966)

The stability range of lithium-doped nickel monosulfide (NiAs-type structure) has been determined at 540°C. The limits of this hexagonal phase have been evaluated with the help of the crystallographic parameters *versus* composition curves of compounds such as $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{S}$. Magnetic susceptibility measurements have confirmed the non-ionic character of the chemical bond in these compounds.

Pour étudier l'influence de la nature des défauts sur l'étendue des variations de composition des phases non stoechiométriques, nous avons pensé qu'il serait intéressant de remplacer les lacunes de nickel des composés non stoechiométriques $\text{Ni}_{1-x}\square_x\text{S}$ par du lithium, tout en conservant la structure hexagonale de l'arséniure de nickel dont on sait l'intérêt cristalochimique considérable.

L'un de nous (Laffitte, 1956) a montré que le sulfure de nickel hexagonal, dont le groupe spatial est $P6_3mc$, est susceptible de présenter des écarts de composition dus à des lacunes de nickel; les limites de stabilité de la phase hexagonale sont $\text{Ni}_{1,000}\text{S}$ du côté riche en nickel, $\text{Ni}_{0,943}\text{S}$ du côté riche en soufre, entre 480° et 780°C (Laffitte & Bénard, 1956). Dans un autre travail (Laffitte & Rey, 1966), les lacunes ont été remplacées par du lithium et des composés $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{S}$ obtenus: nous avons alors observé un élargissement considérable du domaine de la phase hexagonale jusqu'à $\text{Li}_{0,143}\text{Ni}_{0,857}\text{S}$, limite qui a été obtenue en mesurant les paramètres cristallographiques d'une série de composés préparés dans le domaine homogène et à son voisinage. Des mesures de la susceptibilité magnétique ont confirmé le caractère non ionique de la liaison dans ces composés.

Pour essayer de généraliser les résultats obtenus avec les composés $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{S}$ nous avons cherché à déterminer, à 540°C, le domaine de stabilité de la phase hexagonale de type NiAs correspondant à des composés $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{S}$, dans le diagramme ternaire nickel-lithium-soufre.

Pour réaliser cette étude nous avons préparé sept séries différentes d'échantillons que nous avons appelées: *A-B-C-D-E-G* et *H*. Ces séries se classent en deux catégories:

(1) Séries *A-B-G-H*, dont le rapport métal (nickel + lithium) sur soufre est constant, avec les valeurs respectives 0,98-0,96-1,02 et 1,04.

(2) Séries *C-D-E*, dont le rapport lithium sur soufre est constant avec les valeurs respectives 0,09-0,035 et 0,12.

* Ce travail a pu être entrepris grâce à l'aide financière de l'OTAN (bourse de recherches n° 268) que nous tenons à remercier.

De cette façon les points figuratifs des échantillons de chaque série se trouvent alignés:

(1) Sur des parallèles à l'axe Li-S du diagramme ternaire Ni-Li-S pour les séries *A-B-G-H* (lignes *A-B-G-H* de la Fig. 2).

(2) Sur des droites faiblement inclinées sur l'axe Ni-S pour les séries *C-D-E*, étant donné la faible concentration en lithium des composés étudiés (lignes *C-D-E* de la Fig. 2).

La méthode de préparation des échantillons a déjà été décrite lors de l'étude des composés $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{S}$ (Laffitte & Rey, 1966).

Pour déterminer dans chaque série la quantité maximale de lithium qui peut être introduite dans le sulfure de nickel Ni_{1-x}S par substitution ou addition, nous avons mesuré les variations des paramètres cristallographiques de la phase hexagonale en fonction de la composition: les résultats des mesures cristallographiques sont consignés dans les Tableaux 1 à 7.

La Fig. 1 donne un exemple des courbes de variation de ces paramètres en fonction de la composition, pour la série *C*: $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_{0,09}\text{S}$. Dans toutes les séries, les courbes donnant les paramètres en fonction de la compo-

Tableau 1. Paramètres cristallographiques de $\text{Li}_{x-0,02}\text{Ni}_{1-x}\text{S}$ à 540°C (série A)

| Composition | <i>a</i> | <i>c</i> | <i>c/a</i> |
|--|----------|----------|------------|
| $\square_{0,02}\text{Ni}_{0,98}\text{S}$ | 3,4364 Å | 5,3364 Å | 1,5529 |
| $\text{Li}_{0,02}\text{Ni}_{0,96}\text{S}$ | 3,4342 | 5,3360 | 1,5538 |
| $\text{Li}_{0,04}\text{Ni}_{0,94}\text{S}$ | 3,4317 | 5,3340 | 1,5543 |
| $\text{Li}_{0,068}\text{Ni}_{0,912}\text{S}$ | 3,4310 | 5,3326 | 1,5542 |
| $\text{Li}_{0,08}\text{Ni}_{0,90}\text{S}$ | 3,4300 | 5,3317 | 1,5544 |
| $\text{Li}_{0,10}\text{Ni}_{0,88}\text{S}$ | 3,4295 | 5,3309 | 1,5544 |
| $\text{Li}_{0,14}\text{Ni}_{0,84}\text{S}$ | 3,4294 | 5,3309 | 1,5545 |
| $\text{Li}_{0,16}\text{Ni}_{0,82}\text{S}$ | 3,4288 | 5,3309 | 1,5547 |

Tableau 2. Paramètres cristallographiques de $\text{Li}_{x-0,04}\text{Ni}_{1-x}\text{S}$ à 540°C (série B)

| Composition | <i>a</i> | <i>c</i> | <i>c/a</i> |
|--|----------|----------|------------|
| $\square_{0,04}\text{Ni}_{0,96}\text{S}$ | 3,4339 Å | 5,3232 Å | 1,5502 |
| $\text{Li}_{0,02}\text{Ni}_{0,94}\text{S}$ | 3,4310 | 5,3258 | 1,5522 |
| $\text{Li}_{0,03}\text{Ni}_{0,93}\text{S}$ | 3,4300 | 5,3305 | 1,5540 |
| $\text{Li}_{0,04}\text{Ni}_{0,92}\text{S}$ | 3,4288 | 5,3311 | 1,5548 |
| $\text{Li}_{0,06}\text{Ni}_{0,90}\text{S}$ | 3,4288 | 5,3315 | 1,5549 |
| $\text{Li}_{0,08}\text{Ni}_{0,88}\text{S}$ | 3,4287 | 5,3313 | 1,5549 |

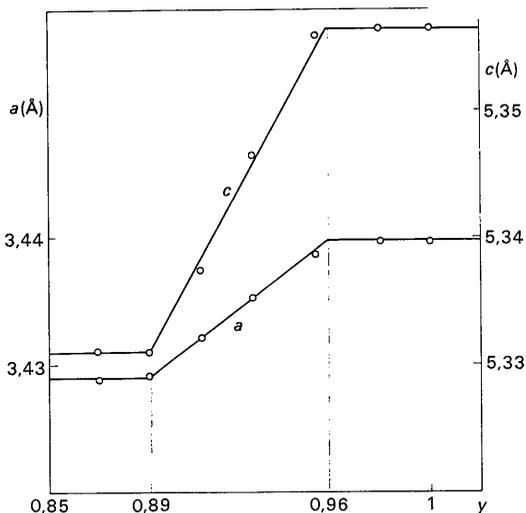


Fig. 1. Variation des paramètres cristallographiques a (Å) et c (Å) de $\text{Li}_{0,09}\text{Ni}_{1-x}\text{S}$ (série C) en fonction de $1-x$.

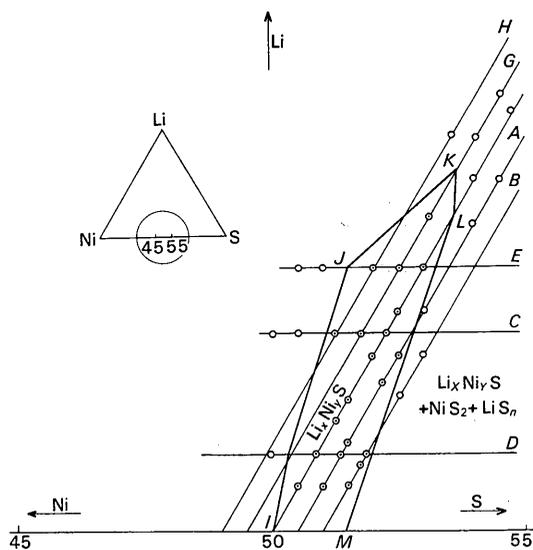


Fig. 2. Domaine de stabilité de la phase hexagonale $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{S}$ à 540°C . (●) composé monophasé de type NiAs ; (○) composé polyphasé).

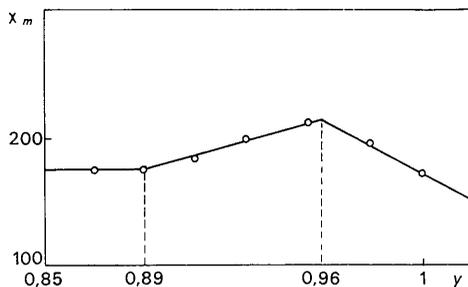


Fig. 3. Susceptibilité magnétique moléculaire χ_m (u.e.m.C.G.S. $\times 10^6$) de $\text{Li}_{0,09}\text{Ni}_y\text{S}$ (série C) en fonction de y .

Tableau 3. Paramètres cristallographiques de $\text{Li}_{0,09}\text{Ni}_y\text{S}$ à 540°C (série C)

| Composition | a | c | c/a |
|---|----------|----------|--------|
| $\text{Li}_{0,09}\text{Ni}_{0,87}\text{S}$ | 3,4288 Å | 5,3312 Å | 1,5548 |
| $\text{Li}_{0,09}\text{Ni}_{0,89}\text{S}$ | 3,4292 | 5,3310 | 1,5545 |
| $\text{Li}_{0,09}\text{Ni}_{0,91}\text{S}$ | 3,4322 | 5,3375 | 1,5551 |
| $\text{Li}_{0,09}\text{Ni}_{0,93}\text{S}$ | 3,4354 | 5,3466 | 1,5563 |
| $\text{Li}_{0,09}\text{Ni}_{0,955}\text{S}$ | 3,4388 | 5,3562 | 1,5575 |
| $\text{Li}_{0,09}\text{Ni}_{0,98}\text{S}$ | 3,4398 | 5,3565 | 1,5572 |
| $\text{Li}_{0,09}\text{Ni}_{1,00}\text{S}$ | 3,4398 | 5,3565 | 1,5572 |

Tableau 4. Paramètres cristallographiques de $\text{Li}_{0,035}\text{Ni}_y\text{S}$ à 540°C (série D)

| Composition | a | c | c/a |
|--|----------|----------|--------|
| $\text{Li}_{0,035}\text{Ni}_{0,945}\text{S}$ | 3,4336 Å | 5,3344 Å | 1,5536 |
| $\text{Li}_{0,035}\text{Ni}_{0,965}\text{S}$ | 3,4363 | 5,3440 | 1,5552 |
| $\text{Li}_{0,035}\text{Ni}_{0,975}\text{S}$ | 3,4378 | 5,3522 | 1,5569 |
| $\text{Li}_{0,035}\text{Ni}_{0,982}\text{S}$ | 3,4385 | 5,3540 | 1,5571 |
| $\text{Li}_{0,035}\text{Ni}_{1,00}\text{S}$ | 3,4395 | 5,3562 | 1,5573 |

Tableau 5. Paramètres cristallographiques de $\text{Li}_{0,12}\text{Ni}_y\text{S}$ à 540°C (série E)

| Composition | a | c | c/a |
|--|----------|----------|--------|
| $\text{Li}_{0,12}\text{Ni}_{0,88}\text{S}$ | 3,4300 Å | 5,3340 Å | 1,5551 |
| $\text{Li}_{0,12}\text{Ni}_{0,92}\text{S}$ | 3,4365 | 5,3486 | 1,5564 |
| $\text{Li}_{0,12}\text{Ni}_{0,94}\text{S}$ | 3,4386 | 5,3558 | 1,5576 |
| $\text{Li}_{0,12}\text{Ni}_{0,96}\text{S}$ | 3,4391 | 5,3556 | 1,5573 |
| $\text{Li}_{0,12}\text{Ni}_{0,98}\text{S}$ | 3,4392 | 5,3556 | 1,5573 |
| $\text{Li}_{0,12}\text{Ni}_{0,90}\text{S}$ | 3,4333 | 5,3427 | 1,5582 |

Tableau 6. Paramètres cristallographiques de $\text{Li}_{x+0,02}\text{Ni}_{1-x}\text{S}$ à 540°C (série G)

| Composition | a | c | c/a |
|--|----------|----------|--------|
| $\text{Li}_{0,035}\text{Ni}_{0,985}\text{S}$ | 3,4390 Å | 5,3547 Å | 1,5570 |
| $\text{Li}_{0,09}\text{Ni}_{0,93}\text{S}$ | 3,4352 | 5,3456 | 1,5561 |
| $\text{Li}_{0,12}\text{Ni}_{0,90}\text{S}$ | 3,4330 | 5,3410 | 1,5558 |
| $\text{Li}_{0,143}\text{Ni}_{0,877}\text{S}$ | 3,4318 | 5,3376 | 1,5553 |
| $\text{Li}_{0,16}\text{Ni}_{0,86}\text{S}$ | 3,4306 | 5,3350 | 1,5551 |
| $\text{Li}_{0,18}\text{Ni}_{0,84}\text{S}$ | 3,4303 | 5,3346 | 1,5551 |
| $\text{Li}_{0,20}\text{Ni}_{0,82}\text{S}$ | 3,4303 | 5,3346 | 1,5551 |

Tableau 7. Paramètres cristallographiques de $\text{Li}_{x+0,04}\text{Ni}_{1-x}\text{S}$ à 540°C (série H)

| Composition | a | c | c/a |
|--|----------|----------|--------|
| $\text{Li}_{0,09}\text{Ni}_{0,95}\text{S}$ | 3,4383 Å | 5,3532 Å | 1,5569 |
| $\text{Li}_{0,12}\text{Ni}_{0,92}\text{S}$ | 3,4364 | 5,3486 | 1,5563 |
| $\text{Li}_{0,143}\text{Ni}_{0,897}\text{S}$ | 3,4352 | 5,3449 | 1,5549 |
| $\text{Li}_{0,18}\text{Ni}_{0,86}\text{S}$ | 3,4352 | 5,3449 | 1,5549 |

sition sont pratiquement rectilignes d'une limite de la phase hexagonale à l'autre. Le Tableau 8 donne les compositions à la limite de phase et les volumes des mailles élémentaires pour les différentes séries d'échantillons.

En comparant ces résultats à ceux relatifs aux sulfures non dopés $\text{Ni}_{1-x}\square_x\text{S}$, nous constatons:

(1) pour les séries $A-B-G-H$ et $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{S}$ où $M/S =$ constante une variation beaucoup plus faible des paramètres avec la diminution de la concentration en nickel en particulier pour l'axe c ,

(2) pour les séries $C-D$ et E où la concentration en lithium est constante, une variation des paramètres identique à celle des sulfures non dopés $\text{Ni}_{1-x}\square_x\text{S}$,

Tableau 8. Comparaison entre les différentes séries d'échantillons

| Série | Composition à la limite de phase | <i>a</i> | <i>c</i> | <i>c/a</i> | <i>V</i> |
|--|--|----------|----------|------------|----------|
| $\square_x\text{Ni}_{1-x}\text{S}^*$ | $\square_{0,057}\text{Ni}_{0,943}\text{S}$ | 3,4218 Å | 5,3124 Å | 1,5479 | 54,18 Å |
| $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{S}^\dagger$ | $\text{Ni}_{1,000}\text{S}$ | 3,4392 | 5,3484 | 1,5551 | 54,78 |
| | $\text{Li}_{0,143}\text{Ni}_{0,857}\text{S}$ | 3,4282 | 5,3312 | 1,5551 | 54,26 |
| <i>A</i> $\text{Li}_{x-0,02}\text{Ni}_{1-x}\text{S}$ | $\text{Ni}_{0,98}\text{S}^*$ | 3,4364 | 5,3384 | 1,5529 | 54,57 |
| | $\text{Li}_{0,09}\text{Ni}_{0,89}\text{S}$ | 3,4292 | 5,3310 | 1,5546 | 54,28 |
| <i>B</i> $\text{Li}_{x-0,04}\text{Ni}_{1-x}\text{S}$ | $\text{Ni}_{0,96}\text{S}^*$ | 3,4339 | 5,3232 | 1,5502 | 54,36 |
| | $\text{Li}_{0,04}\text{Ni}_{0,92}\text{S}$ | 3,4287 | 5,3313 | 1,5549 | 54,27 |
| <i>D</i> $\text{Li}_{0,035}\text{Ni}_y\text{S}$ | $\text{Li}_{0,035}\text{Ni}_{0,98}\text{S}$ | 3,4395 | 5,3562 | 1,5573 | 54,87 |
| | $\text{Li}_{0,035}\text{Ni}_{0,922}\text{S}$ | 3,4304 | 5,3224 | 1,5515 | 54,24 |
| <i>C</i> $\text{Li}_{0,09}\text{Ni}_y\text{S}$ | $\text{Li}_{0,09}\text{Ni}_{0,96}\text{S}$ | 3,4398 | 5,3565 | 1,5573 | 54,88 |
| | $\text{Li}_{0,09}\text{Ni}_{0,89}\text{S}$ | 3,4292 | 5,3310 | 1,5546 | 54,29 |
| <i>E</i> $\text{Li}_{0,12}\text{Ni}_y\text{S}$ | $\text{Li}_{0,12}\text{Ni}_{0,94}\text{S}$ | 3,4392 | 5,3558 | 1,5573 | 54,86 |
| | $\text{Li}_{0,12}\text{Ni}_{0,871}\text{S}$ | 3,4287 | 5,3306 | 1,5546 | 54,27 |
| <i>G</i> $\text{Li}_{x+0,02}\text{Ni}_{1-x}\text{S}$ | $\text{Li}_{0,027}\text{Ni}_{0,993}\text{S}$ | 3,4393 | 5,3554 | 1,5570 | 54,86 |
| | $\text{Li}_{0,164}\text{Ni}_{0,856}\text{S}$ | 3,4303 | 5,3346 | 1,5551 | 54,36 |
| <i>H</i> $\text{Li}_{x+0,04}\text{Ni}_{1-x}\text{S}$ | $\text{Li}_{0,075}\text{Ni}_{0,965}\text{S}$ | 3,4392 | 5,3556 | 1,5572 | 54,86 |
| | $\text{Li}_{0,143}\text{Ni}_{0,987}\text{S}$ | 3,4352 | 5,3448 | 1,5559 | 54,62 |

* Laffitte & Bénard (1956).

† Laffitte & Rey (1966).

(3) pour les séries *A-B-C-D-E* et $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{S}$, à la limite de phase du côté riche en soufre, les volumes des mailles élémentaires sont égaux et très voisins du volume de la maille élémentaire du sulfure non dopé; il en est de même pour les séries *C-D-E-G* et *H* à la limite de phase du côté riche en nickel.

À l'aide de ces résultats et de ceux trouvés auparavant pour Ni_{1-x}S et $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{S}$, nous avons pu déterminer le domaine de stabilité de la phase hexagonale de type NiAs des composés $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{S}$ à 540°C (Fig. 2).

La structure non ionique des sulfures hexagonaux Ni_{1-x}S a été établie grâce à des mesures de susceptibilité magnétique (Laffitte, 1959); des mesures analogues faites sur les composés $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{S}$ (Laffitte & Rey, 1966) et sur les séries *A-B* et *C* nous ont conduits à des résultats semblables*. Les courbes donnant la susceptibilité magnétique moléculaire en fonction de la composition nous ont permis en outre de retrouver les limites de la phase hexagonale déterminées cristallographiquement; la Fig. 3 donne un exemple de ces courbes pour la série *C*: le Tableau 9 donne les valeurs correspondantes de la susceptibilité magnétique moléculaire. On voit par exemple que du côté riche en nickel la cassure observée sur les courbes des Figs. 1 et 3 a exactement la même abscisse ($1-x=0,96$), qui correspond à la limite de stabilité de la phase homogène $\text{Li}_{0,09}\text{Ni}_{1-x}\text{S}$ à 540°C de ce côté.

* Nous tenons à remercier M. J. Jousset-Dubien, du laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux-Talence grâce à qui ces mesures ont pu être faites.

Tableau 9. Susceptibilité magnétique moléculaire de $\text{Li}_{0,09}\text{Ni}_y\text{S}$ (série *C*)

| Composition | $\chi_m \cdot 10^6$ |
|---|---------------------|
| $\text{Li}_{0,09}\text{Ni}_{0,87}\text{S}$ | 175 u.e.m.C.G.S. |
| $\text{Li}_{0,09}\text{Ni}_{0,89}\text{S}$ | 176 |
| $\text{Li}_{0,09}\text{Ni}_{0,91}\text{S}$ | 184 |
| $\text{Li}_{0,09}\text{Ni}_{0,93}\text{S}$ | 201 |
| $\text{Li}_{0,09}\text{Ni}_{0,955}\text{S}$ | 212 |
| $\text{Li}_{0,09}\text{Ni}_{0,98}\text{S}$ | 197 |
| $\text{Li}_{0,09}\text{Ni}_{1,00}\text{S}$ | 173 |

Le diagramme nickel-lithium-soufre étant totalement inconnu, nous avons essayé de préciser la nature des phases à l'extérieur du domaine monophasé hexagonal. Du côté riche en nickel le problème est très difficile, car on ne dispose pas de toutes les données cristallographiques nécessaires dans cette région du diagramme. Par contre du côté riche en soufre, grâce à l'étude des diagrammes de diffraction X, nous avons pu mettre en évidence, au delà de la ligne *ML* de la Fig. 2, l'existence d'un domaine triphasé dont nous avons pu caractériser sûrement deux phases $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{S}$ et NiS_2 , la troisième pouvant être un polysulfure de lithium.

Références

- LAFFITTE, M. (1956). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **243**, 58.
 LAFFITTE, M. (1959). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 1211.
 LAFFITTE, M. & BÉNARD, J. (1956). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **242**, 518.
 LAFFITTE, M. & REY, J. (1966). *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 277.