

Le système Ga-Se et les séléniures de gallium

R. OLLITRAULT-FICHET, J. RIVET, ET J. FLAHAUT

Laboratoire de Chimie Minérale et Structurale (Laboratoire associé au CNRS N° 200), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de l'Université René Descartes 4, Avenue de l'Observatoire, 4-75270 Paris Cedex 06, France

Received April 12, 1979

Nouvelle description du diagramme de phases. Les seules phases présentes sont: GaSe dans ses nombreuses formes polytypiques, Ga₂Se₃ et ses deux variétés: l'une cubique de type blende stable à haute température ($a = 5.454 \text{ \AA}$), l'autre monoclinique *Bb*, surstructure d'une "blende quadratique" stable à basse température, et présentant entre elles une transition ordre-désordre à 730°C. Une troisième forme de Ga₂Se₃, "blende déformée, est une forme blende, sans surstructure apparente, stabilisée par des défauts de réseau, qui prend naissance au cours du refroidissement à 730°C. Ce n'est pas une variété thermodynamiquement stable, et elle ne doit pas figurer dans le diagramme de phases, bien qu'elle soit la forme usuelle de Ga₂Se₃. Elle donne naissance à un domaine d'homogénéité de part et d'autre de Ga₂Se₃, surtout étendu du côté riche en sélénium, jusqu'à la composition GaSe_{1.95} pour laquelle se présente un péritectique à 880°C. Une zone de démixtion liquide-liquide est mise en évidence.

A new description of the phase diagram is presented. The observed phases are GaSe, which has several polytypic forms, and Ga₂Se₃, which has two varieties: the first one, cubic of the blende type ($a = 5.454 \text{ \AA}$), is stable at high temperature; the second one, monoclinic *Bb*, is a superstructure of a "tetragonal blende," and is stable at low temperature. Between these two varieties exists an order-disorder transition at 730°C. A third form of Ga₂Se₃, a "distorted blende," is a "blende" in which no superstructure is observed, and which is stabilized by layer defects; it is formed, during cooling, at 730°C. It is not a thermodynamically stable variety and it cannot be present in the equilibrium phase diagram. But it is the most commonly observed form of Ga₂Se₃. It gives a solid solution, especially on the Se-rich side of Ga₂Se₃, up to the composition GaSe_{1.95}, for which a peritectic is observed at 880°C. A liquid-liquid phase separation is present in the Se-rich part of the diagram.

1. Etude bibliographique

1.1. Diagramme de phases

En 1934, Klemm et Vogel (1) montrèrent la présence de trois phases: Ga₂Se, GaSe et Ga₂Se₃, dans le système Ga-Se. Le diagramme de phases publié en 1965 par Rustamov *et al.* (2) semble confirmer ces conclusions (Fig. 1). On y relève que GaSe et Ga₂Se₃ ont des fusions congruentes respectivement à 960 et 1020°C tandis que Ga₂Se présente une décomposition péritectique à 930°C. Cependant le composé Ga₂Se ne

semble pouvoir être obtenu que dans des conditions spéciales: Tyrzin et Tyrzin (3) ne l'observent que par vaporisation des éléments et condensation sur des plaques de verre maintenues entre 80 et 150°C. De plus Terhell et Lieth (4), Miyamoto (5) et Suzuki et Mori (6) ne le retrouvent en aucun cas, malgré l'usage de techniques variées. Aussi, dans le diagramme de phases proposé en 1974 par Suzuki et Mori (6) ne figurent que les composés GaSe et Ga₂Se₃. Leurs températures de fusion congruente sont de 938 et 1005°C respectivement et l'eutectique

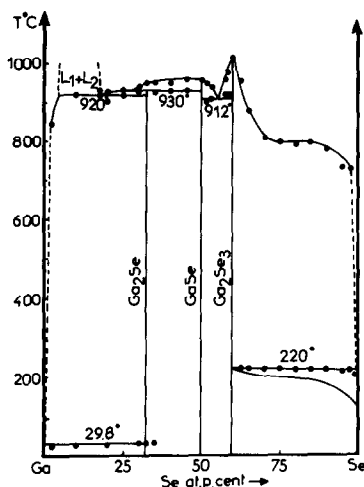


FIG. 1. Diagramme de phases du système Ga-Se d'après Rustamov *et al.* (5).

qui les sépare est à 884°C pour la composition 55 at% Se (Fig. 2).

Dans la région riche en gallium apparaît une zone de démixtion liquide-liquide. Les deux diagrammes de phases proposés sont sensiblement en accord sur la température monotectique (920°C pour Rustamov *et al.*, 915°C pour Suzuki et Mori); ils diffèrent profondément quant à l'étendue du domaine à deux liquides: 4 à 17% environ pour Rustamov *et al.*, 7 à 40% environ pour Suzuki et Mori.

Enfin, on relève du côté riche en sélénium un palier dans le liquidus de Rustamov *et al.*, vers 800°C, tandis que seule une légère inflexion est observée au voisinage de cette température par Suzuki et Mori.

1.2. Composé Ga_2Se

Rustamov *et al.* (22) décrivent la préparation de ce composé, qui serait seulement possible par union des éléments vers 850°C, au-dessous de la température de sa décomposition péritectique, à 930°C. Elle ne peut en particulier se faire par action du gallium sur Ga_2Se_3 ou $GaSe$. La maille serait cubique, avec $a = 8.918 \text{ \AA}$ dans le groupe

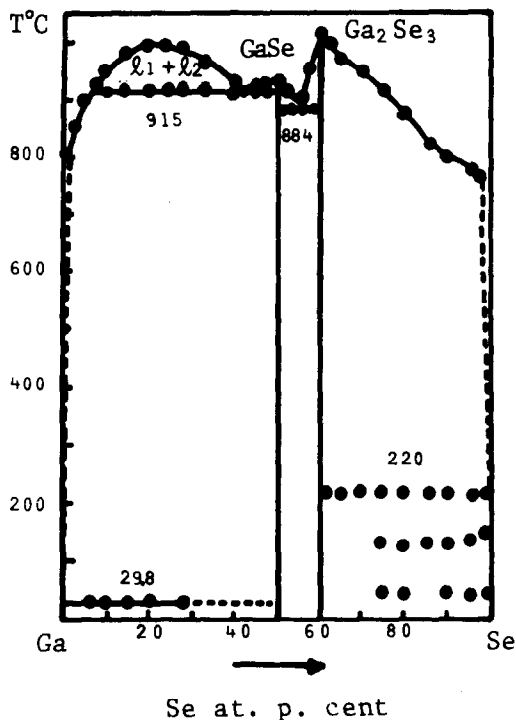


FIG. 2. Diagramme de phases du système Ga-Se d'après Suzuki et Mori (6).

primitif. Rappelons que ce composé semble ne pas exister.

1.3. Polymorphisme et structure de $GaSe$

Ce composé est observé pour la première fois par Klemm et Vogel (1), puis Hahn (7) montre, par l'examen des diagrammes de Debye et Scherrer, qu'il est isotype de GaS . De ce fait, les atomes de gallium sont directement liés par covalence l'un à l'autre, en formant des paires $Ga-Ga$. Cette variété est appelée β .

Par une étude sur monocristal, Schubert *et al.* (9) caractérisent deux variétés, l'une rhomboédrique γ , l'autre hexagonale mais de structure différente de celle de Hahn, ϵ . Jellinek et Hahn (8), en reprenant cette étude, à partir de diagrammes de poudre, ne retrouvent que les formes β et γ , et non la forme ϵ . A l'opposé, Terhell et Lieth (10) n'obtiennent pas la forme β dans leurs

expériences de croissance cristalline à partir de la phase vapeur; les formes présentes sont surtout ϵ et γ . Kuhn *et al.* (11) n'observent jamais la forme β . A côté de ϵ et γ ces derniers auteurs caractérisent une nouvelle forme hexagonale δ . Ainsi GaSe est l'objet d'un polytypisme. Par la suite Terhell *et al.* (13) observent des polytypes de plus longues périodes, qu'ils dénomment 9 R, 12 R et 15 R en utilisant la notation de Ramsdell. Le Tableau I reproduit les principaux caractères de ces différents polytypes.

1.4. Polymorphisme de Ga_2Se_3

Ce composé cristallise dans un réseau de type blende, et présente donc des lacunes

cationiques. La formation d'une surstructure par recuit prolongé de Ga_2Se_3 à haute température est décelée par Hahn (14), mais son polymorphisme est étudié pour la première fois en 1965 par Palatnik et Belova (15). Ces auteurs constatent:

(1) L'aspect caractéristique des diagrammes de poudre de Ga_2Se_3 obtenu après fusion et refroidissement lent: les raies d'indices impairs sont élargies et déplacées vers les petits angles θ . Cette observation était déjà faite par Palatnik *et al.* (16) et par Goryunova *et al.* (17), ces derniers attribuant cet aspect particulier à des fautes d'empilement. Le paramètre est $a = 5.422 \text{ \AA}$ (phase α).

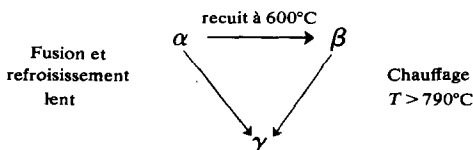
TABLEAU I
POLYTYPOLOGIE DE GaSe, D'APRÈS KUHN *et al.* (11) ET TERHELL *et al.* (13)

Type	Ref.	Paramètres <i>a</i> et <i>c</i> (Å)	Groupes d'espace	Séquences d'empilement	Positions atomiques	<i>z</i>	Distances entre couches
β ou $2H_a$	(8)	3.755 15.94	$P 6_3/mmc$	$(AB)_n \dots$	Ga 4 <i>f</i> Ga 4 <i>f</i>	0.180 ± 0.005 0.590 ± 0.005	7.970
ϵ ou $2H_b$	(9)	3.735 15.89	$P \bar{6} m 2$	$(AB)_n \dots$	Ga 2 <i>i</i> Ga 2 <i>g</i> Se 2 <i>i</i> Se 2 <i>g</i>	0.57 0.075 0.15 0.65	7.945
γ ou 3 R	(9)	3.739 23.86	$R 3 m$	$(ABC)_n \dots$	Ga 3(<i>a</i>) Se 3(<i>a</i>) (en maille hex. équiv)	0 ± 0.050 $\frac{2}{3} \pm 0.10$	7.953
δ ou 4 H	(12)	3.755 31.99	$P 6_3 mc$	$(ABAC)_n \dots$	Ga 2 <i>a</i> Ga 2 <i>a</i> Ga 2 <i>b</i> Ga 2 <i>b</i> Se 2 <i>a</i> Se 2 <i>a</i> Se 2 <i>b</i> Se 2 <i>b</i>	-0.0380 0.0391 0.2116 0.2875 0.179 0.328 0.575 0.425	7.997
9 R	(13)	3.75 71.73	?	$(ABC BCA CAB)_n$ ou $(12)_3$			7.970
12 R	(13)	3.75 95.64	?	?			
15 R	(13)	3.75 119.55	?	?			7.970

(2) Après refroidissement lent, les échantillons soumis à des recuits d'un mois à 550 et à 600°C montrent une surstructure, avec déformation du sous-réseau blende en un réseau quadratique de paramètres $a_0 = 5.487$, $c_0 = 5.511$ Å. Les raies de surstructure paraissent s'interpréter dans un réseau orthorhombique de paramètres $a_0(2)^{1/2}$, $3a_0(2)^{-1/2}$ et $2c_0$. Il se produit donc dans ces conditions une mise en ordre des lacunes. Cette phase est stable au-dessous de 790°C (phase β).

(3) Le recuit de la phase précédente à 800°C conduit à une phase exactement cubique, de type blende, et de paramètre $a = 5.463$ Å (phase γ). La différence relativement importante entre les paramètres de la phase α et de la phase γ n'est pas associée à un changement de composition, mais les auteurs n'en donnent pas la raison.

Finalement les relations de phases sont représentées par le schéma



Ajoutons que les auteurs précédents attribuent un petit domaine d'homogénéité à la phase Ga_2Se_3 α , entre les compositions $\text{Ga}_{0.397}\text{Se}_{0.603}$ et $\text{Ga}_{0.402}\text{Se}_{0.598}$, soit encore entre $\text{Ga}_{2-0.025}\text{Se}_3$ et $\text{Ga}_{2+0.020}\text{Se}_3$.

Eholié (18) retrouve la forme α —“blende déformée”—et la forme ordonnée β . L'analyse du diagramme de poudre conduit à une description de la surstructure assez analogue à la précédente, avec les paramètres orthorhombiques:

$$2a_0(2)^{1/2}, \quad 3a_0(2)^{1/2} \quad \text{et} \quad c_0.$$

Signalons enfin que Khan (20) donne une description de la forme ordonnée β , dans un réseau quadratique $I4_1acd$, avec $a = 23.25$ Å et $c = 10.828$ Å, $Z = 48$.

1.5. Structure de la forme ordonnée de Ga_2Se_3

Elle a été résolue par Ghémard et Etienne (19). Le sous-réseau est quadratique avec

$$a'_b = 5.492 \text{ \AA}, \quad a''_b = 5.410 \text{ \AA},$$

et la surstructure est monoclinique avec

$$a = b = 6.66 \text{ \AA} \text{ soit } \left(\frac{a'^2_b + a''^2_b}{2} \right)^{1/2},$$

$$c = 11.65 \text{ soit } 3a'_b \frac{2^{1/2}}{2},$$

$$\gamma = 108, 12^\circ.$$

Les relations entre ces deux mailles sont données Fig. 3. Le volume de la maille monoclinique est triple de la maille du sous-réseau. Il contient quatre masses formulaires, et la masse volumique vaut 4.95 g cm^{-3} . La masse vol mesurée est de 4.95 g cm^{-3} . Le groupe d'espace est Bb .

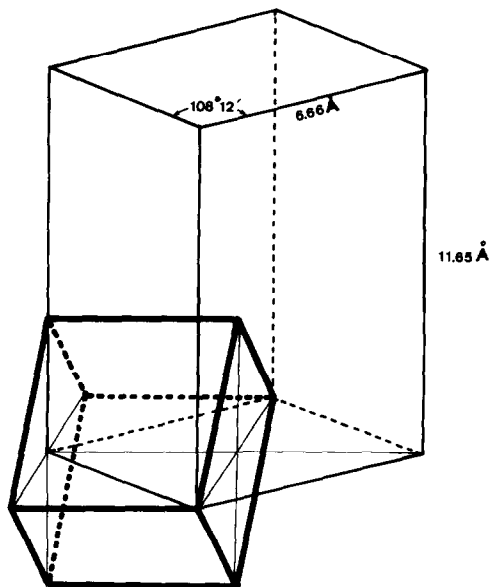


FIG. 3. Maille de Ga_2Se_3 monoclinique, type β . Relation entre la maille de surstructure de Ga_2Se_3 β et la maille de type blende, déformée de façon quadratique.

Chaque atome de gallium est à l'intérieur d'un tétraèdre d'atomes de sélénium, avec 3 liaisons Ga-Se sensiblement équivalentes (2.45 Å en moyenne) et une liaison plus courte (2.32 Å). Les atomes de sélénium ont deux types d'environnement; les uns sont liés à 3 atomes de gallium qui occupent 3 sommets d'un tétraèdre, avec des distances Ga-Se homogènes (2.45 Å en moyenne), tandis que le quatrième sommet est inoccupé. Les autres ne sont entourés que de 2 atomes de gallium, situés à distance nettement plus courte (2.32 Å), l'angle Ga-Se-Ga étant égal à 104,12°. Dans ce cas, les atomes de gallium occupent approximativement les 2 sommets d'un tétraèdre dont les deux autres sommets sont vacants.

Par la suite, Ghémard *et al.* (à paraître) ont montré les relations existant entre cette sur-structure et celle formée dans Ga_2S_3 à partir d'un réseau de type wurtzite lui-même déformé de façon monoclinique (21): dans les deux cas (Fig. 4) l'ordre impose l'inter-

vention périodique de six couches [Ga-X], soit le long de l'axe pseudo-sénaire (cas de Ga_2S_3), soit le long d'un des axes pseudo-ternaires (cas de Ga_2Se_3).

2. Etude expérimentale du système Ga-Se

2.1. Préparation

Les échantillons de diverses compositions sont préparés par union de gallium et de sélénium en ampoule scellée, sous pression résiduelle de 10^{-3} Torr, à température supérieure à la fusion du système, soit 1100 à 1200°C. Suivant les essais, les conditions de refroidissement sont variables, avec des trempes ou des recuits à des températures convenables.

2.2. Etude de GaSe

Du côté riche en gallium, nous n'observons, sur les produits trempés depuis l'état liquide, ou refroidis lentement, que les raies caractéristiques de GaSe sous sa forme hexagonale ϵ , et le diffractogramme a un aspect caractéristique déjà signalé par Terhell et Lieth (10), les raies 00*l* étant fines tandis que toutes les autres sont floues et épaisses.

La préparation d'un matériau plus riche en sélénium, de composition nominale $\text{GaSe}_{1.08}$, montre la présence de Ga_2Se_3 à côté de GaSe. Mais contrairement à l'observation de Terhell et Lieth (10) qui n'obtenaient alors que la forme rhomboédrique γ de GaSe, nous observons principalement sur les diffractogrammes les réflexions de la forme ϵ , tandis que les réflexions attribuables à γ sont très peu intenses.

Examen par diffraction de rayons X à haute température. Au cours de la recherche du composé Ga_2Se_3 , nous avons examiné en chambre Guinier Lenné de haute température un mélange de cette composition, constitué de GaSe hexagonal et de gallium.

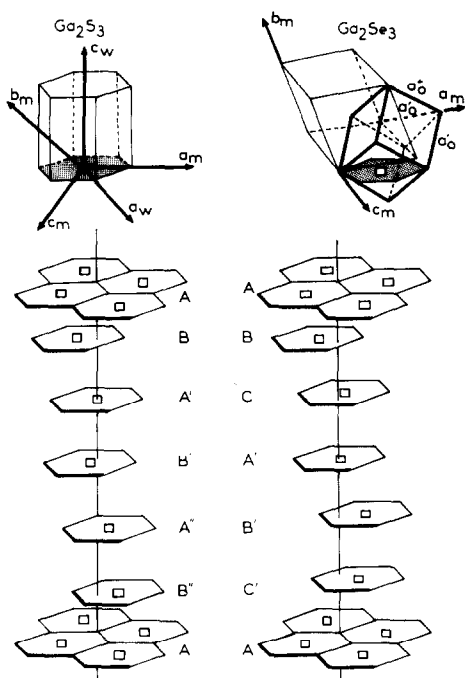


FIG. 4. Relations structurales entre les formes ordonnées de Ga_2S_3 et de Ga_2Se_3 .

Les raies de la forme ε se maintiennent jusque vers 690°C. Il apparaît alors des raies nouvelles, caractéristiques de la forme rhomboédrique γ (Tableau II). Parallèlement les raies floues de la forme hexagonale s'affinent et donnent naissance chacune à plusieurs raies. Vers 900°C se superposent aux précédentes d'autres raies non identifiées, probablement attribuables à des polytypes d'ordre supérieur, car toutes les raies $h0l$ fondamentales de GaSe continuent de s'affirmer. Cette apparition de la forme γ à haute température est à rapprocher de sa formation par sublimation citée par Kuhn *et al.* (11): il est possible que des phénomènes de sublimation se produisent dans les petits tubes de silice utilisés pour cet examen. Vers 950°C les réflexions de GaSe disparaissent et il se développe un diagramme d'oxyde, provenant de la rupture des capillaires à température élevée.

Une étude semblable a été effectuée sur GaSe lui-même. La forme ε se maintient sans modification jusque vers 870°C, température à laquelle les raies floues

s'affinent en plusieurs raies contiguës tandis que de nouvelles raies, très peu intenses, apparaissent. Ces raies sont dans leur ensemble celles de la forme 3 R. Mais la proportion de cette forme reste peu importante.

2.3. Etude expérimentale de Ga_2Se_3

Forme β , monoclinique. Cette forme est obtenue:

—par chauffage vers 550–600°C de Ga_2Se_3 γ préalablement préparé par trempe depuis l'état liquide.

—par recuit vers 600°C de Ga_2Se_3 , d'abord fondu puis amené directement à la température de recuit sans passer par la température ambiante.

Dans les deux cas, on part de Ga_2Se_3 γ , cubique de type blende, que l'on chauffe juste au-dessous de la température de transition. Il n'est pas possible d'obtenir cette forme par recuit vers 600°C de la "blende déformée".

Cependant, le recuit de la blende déformée en présence d'une faible quantité de sélénium en excès (de l'ordre de 0.05% en poids) ou d'une très petite quantité d'iode (de l'ordre de 1 mg), à la même température de 600°C, provoque la formation de la variété ordonnée β . Ainsi, tandis que, pour le composé Ga_2Se_3 pur, les défauts de réseau ont une stabilité suffisante pour empêcher le développement de la surstructure ordonnée, l'introduction d'une phase vapeur à partir de laquelle peut se développer une suite de réactions d'équilibre, entraîne la transformation complète de Ga_2Se_3 α en la forme ordonnée β .

Le Tableau III donne la lecture d'un diffractogramme de Ga_2Se_3 β . Les réflexions de sous-structure sont analysées à part, afin de mettre en évidence la déformation quadratique du sous-réseau, avec:

$$a_0 = 5.492 \text{ \AA}; \quad c_0 = 5.410 \text{ \AA};$$

$$c/a = 0.985.$$

TABLEAU II
DIAGRAMME GUINIER LENNÉ DE GaSe
RHOMBOEDRIQUE, A 750°C

	$2d$ (Å)	Indices
FF	8.147	0 0 3
FFF	4.037	0 0 6
F	3.276	1 0 1
F	3.195	1 0 2
FF	2.887	1 0 4
F	2.720	1 0 5
f	2.387	1 0 7
mF	2.228	1 0 8
FF	1.947	1 0 10
FFF	1.894	1 1 0
m	1.831	1 0 11
FFF	1.717	1 1 6
f	1.642	2 0 1
mF	1.587	2 0 4
F	1.556	1 1 9

TABLEAU III
DIFFRACTOGRAMME DE $\text{Ga}_2\text{Se}_3\beta$ MONOCLINIQUE

d (Å)	Indices surstructure monoclinique	Indices sous-réseau quadratique	I/I_0
5.80	002		35
5.54	101-011-0 $\bar{1}$ 1		21
4.920	111		10
4.260	102-012-012		47
3.665	111		16
3.150	200-020	111	1000
2.905	004		10
2.851	2 $\bar{1}$ 2-1 $\bar{2}$ 2		29
2.767	202-022		29
2.736	113	200	28
2.703	2 $\bar{2}$ 0	002	27
2.641	014-104		15
2.451	121-211		49
2.306	212-122		21
2.178	105-015		16
2.135	024-204		16
2.066	031-301		14
2.053	2 $\bar{3}$ 1-3 $\bar{2}$ 1		14
1.9713	3 $\bar{2}$ 2-2 $\bar{3}$ 2-220		14
1.936	006	202	216
1.925	1 $\bar{3}$ 3-3 $\bar{1}$ 3-221		336
1.904	214-124		17
1.800	131-311		5
1.707	215-125		21
1.651	133	311	147
1.636	206	113	88

L'ensemble des réflexions est finalement interprété dans le réseau monoclinique de paramètres

$$a_m = b_m = 6.66 \text{ \AA}; \quad c_m = 11.65 \text{ \AA};$$

$$\gamma = 108,12^\circ.$$

L'examen en chambre de Guinier Lenné de $\text{Ga}_2\text{Se}_3\beta$ montre que les raies de surstructure restent inchangées jusqu'à la température de 730°C , à laquelle elles disparaissent pour donner naissance à celles de la forme blende cubique vraie (γ).

Des échantillons de forme γ chauffés respectivement à 550 (A), 650 (B) et 750°C (C) pendant sept jours puis trempés, confirment les résultats précédents.

L'échantillon (C) présente le diagramme typique de la forme "blende déformée" (car, au cours du refroidissement, la transition à 730°C est traversée suffisamment vite pour que l'ordre monoclinique ne puisse apparaître, et qu'alors la blende déformée se forme); on note un début de dédoublement de la raie 433 et des raies d'indices supérieurs, qui prouve que la trempe n'a pas été suffisamment rapide pour empêcher un début de mise en ordre. Les échantillons (B) et (A) sont caractéristiques de la forme ordonnée β . Cependant, dans le produit (B) obtenu à 650°C les raies de surstructure n'apparaissent principalement que pour les petits angles de Bragg et sont plus épaisses, tandis que les raies du sous-réseau forment des paquets de plusieurs raies mal résolues. La résolution de toutes les raies devient excellente lors du recuit à 550°C . Il ne semble pas qu'il y ait évolution progressive du rapport c/a du sous-réseau quadratique vers le réseau cubique. En effet, le dédoublement des raies du sous-réseau paraît identique dans les deux cas.

Ainsi à 730°C se situe une transition ordre-désordre réversible entre la forme γ cubique de type blende et la forme β monoclinique.

Forme γ cubique type blende. Cette forme ne peut être obtenue, à la température ordinaire, que par trempe extrêmement énergique de séléniure de gallium fondu vers 1200°C , sur de petites quantités et en utilisant une ampoule de silice à parois minces.

Son diagramme de diffraction X est cubique, type blende, avec $a = 5.454 \text{ \AA}$. Cette valeur est comparable à celle de Palatnik *et al.* (5.463 \AA). Toutes les réflexions du diffractogramme sont nettes et bien fines, et conduisent à un paramètre cohérent (différences d'avec la forme "blende déformée").

Cette forme est stable entre 730°C et la température de fusion, comme le montre un diagramme de diffraction en chambre chauffante, en utilisant comme formes de

départ, soit la forme monoclinique β , soit la "blende déformée".

Elle n'est pas trempable depuis les températures où elle est stable. En projetant dans l'eau froide une ampoule la contenant, par exemple à 800°C, on obtient toujours la blende déformée. Il est probable que la vitesse de refroidissement n'est pas assez grande pour figer dans l'état solide la forme γ , et qu'au passage par la température de transition il s'établit, non l'ordre parfait, mais une distorsion du réseau cubique avec de nombreuses fautes d'empilement.

Forme "blende déformée". C'est la forme usuelle, obtenue sans précautions spéciales et en particulier par refroidissement lent. Elle présente les caractères déjà signalés par Palatnik *et al.* (16) pour leur forme " α ", à savoir:

—un élargissement des réflexions d'indices impairs, tandis que toutes les réflexions d'indices pairs restent nettes, même pour les grands angles θ .

—le centre de gravité des réflexions floues permet de calculer un paramètre relativement cohérent, compte tenu de l'imprécision de l'évaluation, et dont la valeur dépend peu du traitement thermique.

—les réflexions nettes d'indices pairs conduisent à une valeur cohérente d'un paramètre, différent du précédent et toujours plus petit. Le déplacement de ces raies semble dépendre du traitement thermique. Cependant, à celui-ci est probablement associé une non-stoechiométrie car, à la suite de trempes effectuées depuis 1100 ou 1200°C, on observe souvent sur les parois des ampoules de fins dépôts de sélénium.

Compte tenu des distorsions observées dans ces diagrammes, il n'est pas possible de calculer un paramètre, car il dépend de la raie choisie pour son évaluation. C'est pourquoi nous comprenons mal Palatnik et Belova (15) qui attribuent un paramètre $a = 5.422 \text{ \AA}$ à cette phase—valeur très inférieure à celle de la forme γ et calculée sans doute exclusivement à partir des réflexions nettes d'indices pairs.

L'aspect caractéristique des diagrammes est la preuve de défauts de réseau, tels par exemple que des fautes d'empilement. L'étude de ces défauts est actuellement poursuivie dans notre laboratoire.

La forme "blende déformée" est très stable et ne se transforme pas en forme ordonnée β par chauffage à des températures (550–700°C) où la transformation devait normalement se produire. Les défauts paralysent la transformation.

L'examen en chambre Guinier Lenné établit qu'au-dessus de 730°C, température de la transition ordre-désordre, la "blende déformée" se transforme en "blende" γ . Cette transformation ne peut être montrée en trempant le sélénure chauffé au-dessus de 730°C, car, comme nous l'avons déjà dit, le passage rapide à travers la température de transition ne permet pas à l'ordre de s'établir, et donne toujours la "blende déformée".

Finalement, la forme "blende déformée" est celle qui est habituellement obtenue lorsque Ga_2Se_3 est préparé sans traitement thermique particulier. Ainsi, la forme usuelle de Ga_2Se_3 n'est pas cristallographiquement définie, mais résulte de l'intervention de défauts de réseau. Cette forme n'est pas la forme thermodynamiquement stable. Les seules formes stables et donnant lieu à des transformations réversibles étant la forme ordonnée β à basse température et la forme désordonnée γ à haute température. En conséquence, seules ces deux formes β et γ peuvent figurer dans le diagramme de phase, et non la forme "blende déformée". C'est la raison pour laquelle nous ne conserverons pas pour cette forme la notation α qui lui avait été attribuée par Palatnik *et al.*, et que nous préférons conserver le terme "blende déformée".

5. Domaine d'homogénéité de Ga_2Se_3

Compte tenu des relations particulières existant entre les trois formes de Ga_2Se_3 , la

recherche d'un éventuel domaine d'homogénéité doit respecter des conditions opératoires très strictes.

(a) Par trempe énergétique de produits fondus à 1100 ou à 1200°C, il semble que l'on obtienne:

—pour la composition Ga_2Se_3 uniquement la forme blende (γ);

—pour des compositions situées de part et d'autre de Ga_2Se_3 , seulement la "blende déformée" (Tableau IV). On remarque le fort déplacement des raies d'indices pairs, plus important en présence d'un excès de sélénium qu'en présence d'un défaut. Par contre les raies d'indices impairs se déplacent peu.

La forme cubique γ ne serait donc pas l'objet d'un domaine d'homogénéité. Cependant, les essais sont difficiles à effectuer, et l'on peut toujours craindre que la forme "blende déformée" soit obtenue parce que la vitesse de trempe est insuffisante.

(b) Nous avons recuit à trois températures: 750, 650 et 600°C un certain nombre d'échantillons de composition variable,

TABLEAU IV
PRODUITS TREMPÉS DEPUIS 1200°C^a

Pseudo-indices	+5% Se		Ga_2Se_3 trempé (nettes)	-5% Se	
	Nettes	Floues		Nettes	Floues
3 1 1	—	5.458	5.453	—	5.445
4 0 0	5.405	—	5.449	5.428	—
3 3 1	—	5.447	5.451	—	5.442
4 2 2	5.407	—	5.452	5.430	—
3 3 3	—	5.450	5.455	—	5.441
4 4 0	5.410	—	5.453	5.433	—
5 3 1	—	5.454	5.457	—	5.446
6 2 0	—	—	5.453	5.430	—
Moyenne	5.408 ±3	5.452 ±6	5.454 ±5	5.430 ±3	5.443 ±3

^a Paramètres calculés à partir des diagrammes de type blende pour Ga_2Se_3 ou "blende déformée" pour les autres compositions, en admettant que les réflexions conservent les indices du réseau cubique.

préparés avec un excès croissant de sélénium par rapport à Ga_2Se_3 , avec un léger excès de gallium. Les produits sont préparés en phase liquide et sont ramenés directement à la température du recuit sans passer par la température ordinaire.

La température de 750°C a été choisie parce qu'elle correspond à un palier de démixtion que nous décrirons plus loin, au niveau duquel on peut s'attendre à ce que le domaine d'homogénéité éventuel soit le plus étendu. Les deux autres températures correspondent au domaine de stabilité de la surstructure monoclinique.

Par recuit à 750°C, du côté riche en sélénium, les diagrammes ont tous le type "blende déformée". Il s'y manifeste comme nous le montrerons ci-après un net déplacement des réflexions permettant de conclure à l'existence d'un domaine d'homogénéité.

Par recuit à 650 ou à 600°C, températures inférieures à celle de la transition ordre-désordre, la forme ordonnée prend naissance en présence d'un excès de sélénium, comme nous l'avons signalé précédemment, et il n'existe plus de domaine. En présence d'un excès de gallium apparaît GaSe.

Ainsi, seule la forme α "blende déformée" serait susceptible de présenter un domaine d'homogénéité. Mais là également la description du phénomène est assez complexe, et nous devons préciser les phénomènes observés après recuit à 750°C.

Partant de la composition Ga_2Se_3 ($n = 0.60$) les diffractogrammes montrent dès $n = 0.62$ et pour $n = 0.64$:

—l'élargissement des ex-réflexions 3 1 1, 3 3 1 et 5 1 1, normalement floues, sur lesquelles apparaissent quelques pointements de faibles intensité;

—l'affinement des ex-réflexions d'indices pairs;

—le dédoublement des ex-réflexions 4 0 0 et 4 2 2.

Pour $n = 0.65$, les ex-réflexions d'indices impairs sont les plus larges. Les ex-réflexions

d'indices pairs ne sont plus dédoublées, mais sont uniquement formées des réflexions apparues pour $n = 0.62$. Cette dernière constatation conduit à penser que l'on avait pour $n = 0.62$ et $n = 0.64$ un mélange de deux phases: Ga_2Se_3 d'une part et la phase qui paraît à peu près pure pour $n = 0.65$ d'autre part—qui pourrait être par exemple GaSe_2 ($n = 0.666$).

Cependant, la grande analogie des diffractogrammes de Ga_2Se_3 "blende déformée" et des diffractogrammes de cette phase—en particulier le fait que les réflexions ayant des indices pairs dans la blende sont les seules à être nettes, ne nous autorise pas à différencier les deux réseaux. Nous devons admettre un passage continu entre les deux compositions extrêmes, et donc l'existence d'une solution solide.

Le déplacement des réflexions n'est pas le même pour les réflexions d'indices pairs, nettes, que pour les réflexions d'indices impairs, floues. Ce sont les premières qui présentent les plus grands déplacements, vers les angles de Bragg.

Cependant l'examen cristallographique, compte tenu des déformations de réseau qui apparaissent parallèlement à la non-stoechiométrie, rend imprécise la détermination de l'étendue du domaine. De plus, les distorsions observées ne permettent pas d'admettre la conservation d'un réseau cubique, et les valeurs des paramètres que nous calculons en attribuant aux réflexions les indices de la blende sont seulement données à titre de repères, afin de mettre en évidence les variations des diagrammes. Il semble donc que l'on puisse confirmer l'existence d'un domaine d'homogénéité, en accord avec l'observation de Palatnik et Belova (15) qui résultait uniquement d'un examen métallographique.

Cette étude cristallographique a été complétée par l'analyse du diagramme de phases.

Nous avons déjà souligné les différences existant entre les deux diagrammes de phases

de Rustamov *et al.* (2) et de Suzuki et Mori (6) (Figs. 1 et 2) dans la région riche en sélénium.

Un premier essai d'analyse thermique, en utilisant le dispositif habituel, n'a conduit qu'à des résultats difficiles à interpréter, où se manifeste à partir de 740°C un pic endothermique flou et de longue durée. Pensant être gênés par la tension de vapeur élevée et les phénomènes d'ébullition du sélénium non combiné, nous avons cherché à réduire au minimum le volume "mort" des ampoules d'analyse thermique. Nous avons dans ce but introduit de petites ampoules scellées à l'intérieur de nos ampoules d'analyse thermique, afin d'occuper la majeure partie de l'espace vide surmontant la matière à examiner. Les diagrammes d'analyse thermique sont de ce fait grandement améliorés, et deux phénomènes apparaissent nettement (Fig. 6):

(1) un palier à 770°C , entre $n = 0.75$ et 0.85 , manifesté par des pics endothermiques bien dessinés et nets. Au refroidissement ce palier est marqué par un pic exothermique équivalent, à température un peu inférieure à la précédente. Ce palier ne peut être attribué qu'au monotectique d'une démixtion liquide-liquide. La démixtion a été démontrée par métallographie (Fig. 5).



FIG. 5. Examen métallographique de la composition GaSe_4 . Mise en évidence d'une démixtion liquide-liquide.

(2) un court palier, qui avait échappé jusqu'ici, est observé à 880°C, entre les compositions $n = 0.62$ et 0.67 . Tel qu'il se présente, ce palier ne peut être que la manifestation de la décomposition péritectique d'une phase.

Ajoutons enfin que l'analyse thermique des produits trempés depuis l'état liquide (soit ici 1100°C) montre toujours à l'ATD un pic exothermique vers 100°C, attribué à la cristallisation du sélénium amorphe qui se forme dans ces conditions de préparation, et un pic endothermique à 210°C, correspondant à l'eutectique dégénéré au niveau du sélénium.

L'invariant à 880°C ne peut correspondre qu'à la solution solide de type "blende déformée" que nous avons caractérisée plus haut, et dont la composition limite correspond approximativement à celle de l'intersection du palier avec le liquidus. Aucune autre phase n'apparaît dans ce domaine de composition.

Nos observations conduisent ainsi à ajouter dans le diagramme Ga-Se la phase, solution solide "blende déformée", dont la température de décomposition passe par un maximum pour la composition $n = 0.55$ environ. Il se présente alors un problème fondamental: comment introduire cette solution solide dans le diagramme de phases, puisque nous avons dit que la forme "blende déformée" ne pouvait y figurer, pour la composition Ga_2Se_3 , en même temps que les formes β et γ , qui sont seules thermodynamiquement stables. Or nous avons observé que l'écart à la stoechiométrie, et donc la formation de la solution solide, stabilise la forme "blende déformée" aux dépens de la blende vraie γ . De plus cette solution solide se comporte comme une phase thermodynamiquement stable, puisqu'elle se décompose suivant un schéma classique de décomposition péritectique.

Aussi devons-nous introduire cette solution solide—en dehors de la composition

Ga_2Se_3 —dans le diagramme de phases. Si la représentation de sa limite supérieure ne présente pas d'obstacles majeurs, celle de la région proche de Ga_2Se_3 pose problème, et ne sera donnée ici qu'en pointillé.

Afin que les produits préparés à 750°C, pour les compositions intermédiaires entre Ga_2Se_3 et $n = 0.65$, soient des mélange des phases de compositions extrêmes, il est nécessaire que la température supérieure d'existence de ce domaine croisse avec la composition—par exemple depuis la température de 730°C au niveau de Ga_2Se_3 , jusqu'à la température de la décomposition péritectique. Une semblable disposition est en faveur de la transformation de la forme "blende déformée" en forme cubique γ à 730°C, simultanément à la transformation réversible forme monoclinique $\beta \rightleftharpoons$ forme cubique γ . Ceci confirme que la forme "blende déformée" de Ga_2Se_3 prend naissance au cours du refroidissement, non à la solidification de Ga_2Se_3 , mais au moment où la forme monoclinique devrait apparaître c'est-à-dire vers 730°C.

Conclusions

Les seuls composés présents dans le système Ga-Se sont GaSe et Ga_2Se_3 .

GaSe manifeste un polytypisme, bien élucidé avant notre étude, Ga_2Se_3 est polymorphe. Nous avons préparé les diverses variétés sous forme de monocristaux, ce qui a permis à Ghémard et Etienne (19) de résoudre la structure cristalline de la forme ordonnée $Ga_2Se_3 \beta$.

Deux variétés de Ga_2Se_3 existent dans le diagramme de phases (Fig. 6):

—la forme ordonnée β , surstructure monoclinique d'une blende elle même déformée de façon quadratique. Cette forme ne peut s'obtenir que par recuit entre 550 et 730°C de la forme γ désordonnée. Elle présente une transition ordre-désordre à 730°C, avec apparition de la forme blende γ .

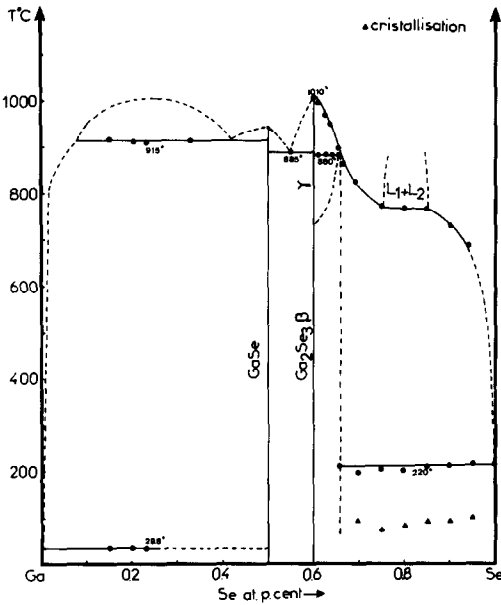


FIG. 6. Diagramme de phases du système Ga-Se résultant de nos travaux.

—la forme désordonnée γ , blende vraie, ne peut être obtenue que par trempe énergétique du liquide. Elle apparaît à partir de la phase β au-dessus de 730°C .

Compte tenu de leurs conditions de formation, ces deux formes appartiennent au diagramme de phase. Mais à côté de ces deux formes, aux conditions d'obtention relativement strictes, existe une troisième forme, usuellement obtenue car elle prend naissance au cours du refroidissement quelconque de Ga_2Se_3 fondu. Cette forme résulte de la présence probable de défauts de cristallisation tels que fautes d'empilement, qui stabilisent un réseau blende sans surstructure. Une fois formée, elle ne peut se transformer en forme ordonnée β . Ce n'est pas une variété thermodynamiquement définie et de ce fait elle ne doit pas appartenir au diagramme de phases. C'est pour cette raison que nous ne lui conservons pas la désignation " α " qui lui a été donnée par Palatnik et Belova. Contrairement à la forme blende cette forme accepte des défauts chimiques,

principalement par excès de sélénium relativement à la composition Ga_2Se_3 , jusqu'à environ " GaSe_2 ". Ces défauts chimiques accentuent les distorsions du réseau, et augmentent sa stabilité apparente. Il en résulte un domaine d'homogénéité, s'étendant jusque vers $n = 0.65$, et qui présente pour cette composition une transformation péritectique, à 830°C .

Conclusions générales

La Fig. 7 montre les relations existant entre les phases. Toutefois, certaines difficultés d'interprétation subsistent encore. En effet, à la température à laquelle on devrait voir de façon banale apparaître la forme β , le réseau de Ga_2Se_3 semble évoluer comme s'il était le siège de défauts dont nous ignorons la nature et conduire ainsi à l'obtention de la forme α type "blende déformée". Cette dernière se présente comme une forme inachevée de la variété β tant du point de vue cristallographique que du point de vue thermodynamique. C'est pourquoi, nous pensons qu'elle ne doit pas figurer dans le diagramme de phases.

Enfin, il existe une transformation énantiotrope entre les variétés β et γ . Par ailleurs, les formes α et γ se transforment l'une dans l'autre réciproquement mais il ne semble pas possible dans ce cas d'affirmer qu'il s'agit

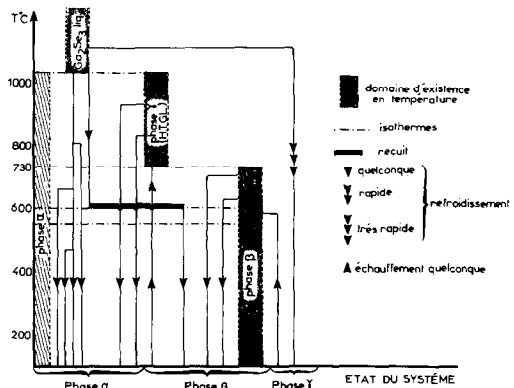


FIG. 7. Relations existant entre les différentes phases.

également d'une transformation énantiotrope puisque α n'est pas cristallographiquement définie.

Bibliographie

1. W. KLEMM ET H. U. VON VOGEL, *Z. Anorg. Chem.* **219**, 45 (1934).
2. P. G. RUSTAMOV, B. K. BABAEVA, ET N. P. LUZHAYA, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **1**, 843 (1965).
3. V. G. TYRZIN ET M. P. TYRZIN, *Tr. Po. Fiz. Poluprovodnikov Kohineook. Univ.* **92** (1962).
4. J. C. J. M. TERHELL ET R. M. LIETH, *Phys. Status Solidi* **10**, 529 (1972).
5. Y. MIYAMOTO, *Fukuoka Univ. Sci. Rep.* **2**, 27 (1973).
6. H. SUZUKI ET R. MORI, *Japan. J. Appl. Phys.* **13**, 417 (1974).
7. H. HAHN, *Angew. Chem.* **65**, 538 (1953).
8. F. JELLINEK ET H. HAHN, *Z. Naturforsch.* **16**, 713 (1961).
9. W. SCHUBERT, E. DÖRRE, ET M. KLUGE, *Z. Metallk.* **46**, 216 (1955).
10. J. C. J. M. TERHELL ET R. M. LIETH, *Phys. Status Solidi* **5**, 719 (1971).
11. A. KUHN, A. CHEVY, ET R. CHEVALIER, *Phys. Status Solidi A* **31**, 469 (1975).
12. A. KUHN, R. CHEVALIER, ET A. RIMSKY, *Acta Crystallogr. Sect. B* **31**, 2841 (1975).
13. J. C. J. M. TERHELL, R. M. A. LIETH, ET W. C. VAN DER VLEUTEN, *Mater. Res. Bull.* **10**, 577 (1975).
14. H. HAHN, *Angew. Chem.* **64**, 203 (1952).
15. L. S. PALATNIK ET E. K. BELOVA, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **1**, 1883 (1965).
16. L. S. PALATNIK, E. K. BELOVA, ET A. A. KOZMA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **159**, 68 (1964).
17. N. A. GORYUNOVA, A. S. BORSHCHEVSKII, ET N. K. TAKHTAREVA, *Zh. Tekh. Fiz.* **27**, 1408 (1957).
18. R. EHOLIÉ, Thèse, Abidjan (1972).
19. G. GHÉMARD ET J. ETIENNE, *Acta Crystallogr.*, sous presse.
20. M. Y. KHAN, *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 70 (1977).
21. G. COLLIN, J. FLAHAUT, M. GUITTARD, ET A. M. LOIREAU-LOZACH, *Mater. Res. Bull.* **11**, 285 (1976).
22. P. G. RUSTAMOV, B. K. BABAEVA, ET R. S. GAMIDOV, Dans "Novye Poluprov. Mater.; Isoled. v. Oblast. Khalkogenidev. III-IV Cr. Tabl. Mendeleeva" (E. L. M. Bakou, Ed.), p. 153 (1972).