

Diagramme de phases gallium–soufre et études structurales des phases solides

M. P. PARDO, M. GUITTARD, A. CHILOUET, ET A. TOMAS

Laboratoire de chimie minérale structurale, associé au CNRS URA No 200, Faculté des sciences pharmaceutiques et biologiques de Paris V, 4, Avenue de l'observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France

Received March 11, 1992; in revised form June 24, 1992; accepted July 1, 1992

A description of the phase diagram for Ga–S and structural studies of all the solid phases are given. Two types of compounds are found (1). “Ga₂S₃” occurs in four forms. The monoclinic form α' is exactly stoichiometric and stable from room temperature to melting. The hexagonal form α and the wurtzite-type form β exist only at high temperature; their formation requires a very small defect of sulfur. Passage from the hexagonal form α to the wurtzite form β is progressive. The γ -blende-type form is clearly substoichiometric and only exists in a small domain of temperature. Gallium atoms are in tetrahedra for all the crystallographic forms. (2) Two varieties of GaS are found: 2H and 3R. A structural study is made using powder data for GaS 3R; this form is metastable for all temperatures of the solid state. Pairs of Ga are inside antiprisms of sulfur atoms for the 3R form and inside triangular prisms for the 2H form. Two liquid–liquid immiscible phases are observed between Ga and GaS and between Ga₂S₃ and S. © 1993 Academic Press, Inc.

Le gallium, de numéro atomique 31, appartient à la même colonne que le bore, l'aluminium, l'indium, et le thallium. Il possède trois électrons sur sa couche externe $N (4s^2, 4p^1)$, il est donc généralement trivalent dans ses combinaisons. Dans un sulfure binaire ou ternaire, le gallium est, à de rares exceptions près, à l'intérieur d'un tétraèdre de soufre plus ou moins régulier. On ne connaît que deux formules pour les sulfures binaires à l'état solide: Ga₂S₂ ou GaS et Ga₂S₃. Ga₂S₂ possède des paires Ga–Ga si bien que le gallium y est environné de trois atomes de soufre et d'un atome de gallium. Cette disposition est favorable à l'obtention de polytypes cristallographiques. Ga₂S₃ s'est révélé un excellent formateur de verres avec de nombreux autres sulfures et en particulier avec les lantha-

nides, donnant des matériaux possédant de bonnes propriétés de fluorescence et d'émission laser. Au cours de ces travaux nous nous sommes aperçus qu'il était indispensable de définir avec précision les conditions de préparation et d'existence des sulfures de gallium pour obtenir des matériaux purs et reproductibles. C'est la raison pour laquelle nous avons repris l'étude du système gallium–soufre.

(A) Les sulfures “Ga₂S₃”

(1) Bibliographie

Ces sulfures ont fait l'objet de très nombreuses publications qui se rapportent, d'une part aux résultats cristallographiques,

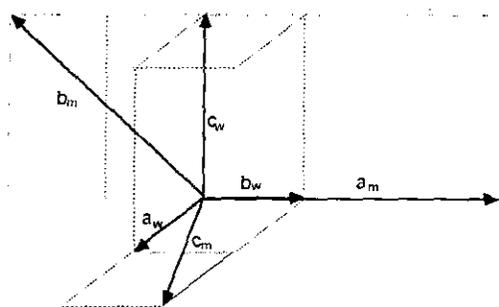


FIG. 1. Représentation graphique de la relation entre la maille wurtzite et la maille monoclinique décrite par Collin *et al.* (5).

d'autre part à la description du diagramme de phases Ga-S (25).

(a) *Cristallographie.* Hahn *et al.* (1 et 2) ont observé trois variétés: α hexagonale de groupe spatial $P6_1$ ou $P6_5$, surstructure de la wurtzite de paramètre $a = a_w\sqrt{3} = 6,383$ Å, $c = 3c_w = 18,04$ Å; β hexagonal de type wurtzite lacunaire avec $a_w = 3,67$ Å, $c_w = 6,01$ Å; γ cubique de type blende lacunaire, de paramètre $a = 5,17$ Å.

Depuis les travaux de Hahn, il a été montré que la forme usuelle de Ga_2S_3 possède en réalité une surstructure monoclinique, distorsion de la wurtzite. Une première description structurale a été présentée par Goodyear *et al.* (3, 4) avec un facteur R de 0,18 pour 99 réflexions. Une seconde description dans une maille monoclinique légèrement différente a été donnée par Collin *et al.* (5) avec un facteur R de 0,058 pour 735 réflexions, dans le groupe spatial Bb . Les paramètres sont reliés à ceux de la maille de type wurtzite par les relations suivantes: $a = 3 a_w = 11,094$ Å, $b = \sqrt{2a_w^2 + c_w^2} = 9,578$ Å, $c = a_w\sqrt{3} = 6,395$ Å, $\gamma = 141,15^\circ$ (Fig. 1), la déformation porte uniquement sur l'angle γ . L'affinement a permis de localiser le site tétraédrique lacunaire. Les distances Ga-S sont différentes selon que le soufre est relié à une ou deux lacunes: relié à une lacune la distance est 2,31–2,33 Å; relié à deux lacunes la distance est plus courte, 2,175 Å.

Cette structure peut être considérée comme une surstructure de la wurtzite. Les lacunes s'ordonnent selon la séquence (lacune–Ga–Ga–lacune) et ceci selon trois directions à 120° les unes des autres. Cet arrangement fait apparaître des chaînes S–S parallèles entre elles, illimitées, et perpendiculaires au plan (110) de la maille de surstructure.

Les relations entre les différentes phases dites de Ga_2S_3 ont fait l'objet d'interprétations divergentes.

Pour Hahn *et al.* (1, 2) la forme γ de type blende serait stable à basse température et se transformerait en forme β de type wurtzite entre 550°C et 600°C . La forme α ordonnée serait obtenue à partir des éléments en effectuant un traitement thermique à 1050°C .

(b) *Dans le diagramme de phases* décrit par Rustamov *et al.* (6) les formes monoclinique α' et hexagonale α sont ignorées et seules les formes γ et β sont observées avec une température de transition de 1020°C . Dans le diagramme de phases décrit par Lieth *et al.* (7) il n'est pas signalé de transition de phases et aucune indication ne figure sur la nature de la variété étudiée.

Le polymorphisme de Ga_2S_3 est également envisagé dans des systèmes formés par ce composé avec d'autres sulfures. Par exemple, dans l'étude du système Ga_2S_3 –CdS (8) il est indiqué que ce composé est trimorphe: γ blende, β wurtzite, et α hexagonal avec des températures de transition de 920 et 1000°C . Par contre dans le système Ga_2S_3 –Ag₂S (9) la forme stable monoclinique α' est indiquée jusqu'à 1000°C . A l'inverse dans le système Ga_2S_3 –Na₂S (10), la phase hexagonale α est obtenue à 700 – 800°C et la forme monoclinique α' à une température plus élevée.

(2) Nos travaux

Tous ces résultats bibliographiques, contradictoires en apparence, s'expliquent très bien en tenant compte des essais réalisés au

laboratoire (11) qui amènent aux réflexions suivantes:

Le sulfure de gallium Ga_2S_3 est très sensible aux impuretés même à l'état de traces. Pour préparer du sulfure de gallium (Ga_2S_3 α' monoclinique) pur il est donc indispensable d'utiliser un four qui ne sert qu'à la préparation de ce sulfure et dans lequel on ne fera aucun autre sulfure binaire ou ternaire.

(a) *Méthodes de préparation.* Nous avons mis au point deux méthodes de préparation de Ga_2S_3 dans le but de pouvoir en obtenir des quantités importantes.

(1) La sulfuration de $\text{GaO}(\text{OH})$ se fait à 750°C . A plus haute température, et si le chauffage est prolongé au delà d'un quart d'heure, le sulfure de gallium est entraîné par l'hydrogène sulfuré, ce qui constitue une bonne méthode de préparation de monocristaux. Dans ces conditions le sulfure obtenu est la forme α' monoclinique stœchiométrique. Toute trace d'impureté conduit à la forme α hexagonale.

(2) Nous avons été amené à utiliser une autre méthode de préparation à partir du gallium métallique dont nous avons étudié la sulfuration. Celle-ci ne se fait qu'à partir de 750°C et devient très rapidement totale à 1200°C ; c'est alors Ga_2S_3 α' qui se forme en majorité en présence de GaS . Nous avons ensuite resulfuré le composé GaS ainsi obtenu à 750°C et obtenu la forme monoclinique α' pure de Ga_2S_3 . Le chauffage étant de courte durée, le sulfure de gallium Ga_2S_3 α' formé n'a pas le temps de distiller. Le protocole de la préparation est le suivant: 10 g de gallium sont introduits dans une nacelle en graphite ou en carbone vitreux, la température est portée, sous atmosphère d'hydrogène sulfuré, jusqu'à 1200°C pendant un quart d'heure. Un nouveau chauffage sous sulfure d'hydrogène, mais à 750°C , conduit à la préparation du sulfure Ga_2S_3 α' monoclinique pur. Le sulfure obtenu est de couleur blanche et finement pulvérulent.

(b) Le diagramme de phases a été repris au laboratoire, entre $n = 0,65$ et $n = 0,50$ ($n = \text{S}/\text{S} + \text{Ga}$) pour définir avec certitude la composition et les zones de stabilité des différentes phases (12).

Pour préparer les échantillons on part d'un sulfure de gallium Ga_2S_3 α' monoclinique, exempt de GaS et d'oxyde de gallium, auquel on ajoute alors le gallium en quantités voulues. Le mélange est chauffé en ampoule de silice scellée sous vide à 950°C pendant 24 hr. Le chauffage est interrompu par une trempe.

Dans ces conditions, on obtient les résultats de la figure ci-contre (Fig. 2).

La préparation est chaque fois observée au microscope. Des monocristaux s'y sont formés, ils sont utilisés pour les études structurales.

(c) *Différentes formes cristallographiques.* (1) Forme monoclinique α' (5). Elle est exactement stœchiométrique. Lorsque ce sulfure est fondu à 1100°C en ampoule scellée en présence d'un léger excès de soufre pour éviter sa dissociation thermique, et qu'il est refroidi soit par trempe soit par refroidissement lent, la forme monoclinique est conservée. En chambre chauffante de Guiner-Lenné ce sulfure ne montre pas de transition de phases, même chauffé jusqu'à 1050°C , température maximale d'utilisation de cette chambre. Nous avons rappelé notre description de cette structure cristalline (5) dans la bibliographie.

Un des monocristaux de ce sulfure que nous avons préparé a également été étudié en spectroscopie infrarouge et Raman (22). La raie la plus forte, en Raman, est située à 233 cm^{-1} , elle correspond au tétraèdre GaS_4 .

En conclusion la forme monoclinique est stœchiométrique et elle est stable jusqu'à sa fusion congruente à 1100°C à condition d'empêcher sa dissociation par une contre-pression de soufre.

(2) Forme hexagonale α (13, 14). Le sulfure monoclinique, chauffé entre 1100°C et

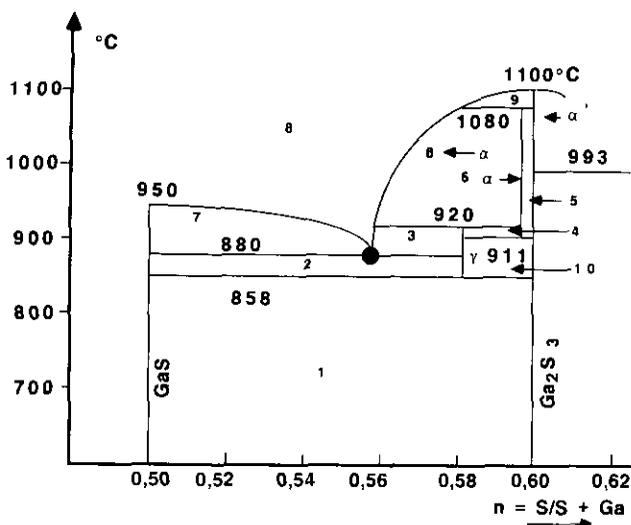


FIG. 2. Diagramme de phases en équilibre dans le système gallium-soufre entre GaS et Ga_2S_3 : 1, GaS + $\text{Ga}_2\text{S}_3\alpha$; 2, GaS + γ ; 3, L + γ ; 4, α + γ ; 5, α + α' ; 6, $\alpha \rightarrow \beta$ + L; 7, GaS + L; 8, L; 9, α' + L; 10, γ + α' .

1150°C, sans contre-pression de soufre, même en ampoule de silice scellée sous vide, conduit à la forme hexagonale α . Ceci indique que, en raison de la tension de dissociation relativement élevée de Ga_2S_3 monoclinique (1,3 mm de Hg à 1100°C d'après Lieth *et al.* (7)), la fusion s'accompagne toujours de perte de soufre et la forme α est donc déficitaire en soufre.

Mais si la forme α est stable à haute température et jusqu'à sa fusion elle ne l'est plus à basse température. Les essais suivants le montrent:

—chauffée en ampoule de silice scellée sous vide entre 600 et 880°C elle se transforme en la variété monoclinique et il apparaît des traces de GaS.

—soumise à une analyse thermique différentielle elle donne lieu à deux phénomènes exothermiques, l'un faible vers 495°C et l'autre plus intense à 680°C qui manifeste son retour à l'équilibre.

—examinée par diffraction de rayons X en température croissante en chambre de Guinier-Lenné elle présente une première

transformation vers 680–750°C caractérisée par l'apparition de faibles raies de GaS et par l'élargissement des réflexions de Bragg indexables dans la maille monoclinique. Vers 880°C, les raies de GaS disparaissent tandis qu'apparaissent les raies de la blende, la phase blende étant maintenue. La phase blende disparaît 50°C au dessus de sa température de formation et il apparaît la phase de type wurtzite.

En conclusion, la phase hexagonale α , faiblement non stœchiométrique, est métastable à température ordinaire et se transforme en un mélange de GaS et de forme α' .

Rappelons que cette forme α se forme très facilement en présence de traces d'impuretés, et peut admettre d'autres métaux en plus du gallium dans sa structure, par exemple du manganèse (24).

L'examen des clichés de Laüe, de Weissenberg, et de précession de monocristaux obtenus directement dans des échantillons de composition proche de la composition $n = 0,60$ mais s'en éloignant vers GaS montrent les résultats suivants:

(a) Entre $n = 0,595$ et $0,59$ on obtient une maille hexagonale type α avec les paramètres $a = 6,385 \text{ \AA}$ et $c = 18,040 \text{ \AA}$, de groupe spatial $P6_1$ ou $P6_5$. L'observation attentive des réflexions permet de les classer en deux groupes:

—celles dont les indices h, k, l vérifient la relation $h, k, l = 3n$ et qui conduisent au groupe spatial $P6_3mc$ donc à la maille de type wurtzite.

—celles d'aspect diffus et d'intensité nettement plus faible qui sont élargies par des traînées de diffusion disposées sur les rangées $[h00]$ avec $h \neq 3n$.

(b) Entre $n = 0,59$ et $0,58$ l'intensité des réflexions de structure complémentaire diminue considérablement pour arriver à une maille de type wurtzite avec $a = 3,682$ et $c = 6,031 \text{ \AA}$, alors que subsistent toujours des traînées de diffusion très faibles.

Les structures cristallines des deux formes α et β ont été résolues sur monocristaux jusqu'à un R de $0,05$ pour les deux structures. Mais la très faible différence de stœchiométrie avec la formule idéale Ga_2S_3 est difficile à mettre en évidence avec certitude.

Les remarques suivantes s'imposent:

Lorsque l'on s'éloigne de la composition idéale, l'évolution des clichés de diffraction de rayons X des monocristaux étudiés montre que les intensités des raies de structure complémentaire diminuent considérablement et qu'en réalité on assiste à un passage continu entre la maille hexagonale α et la maille de type wurtzite β ; de plus la présence de traînées diffuses parallèles à l'axe c , liées à des défauts planaires incline à penser que la structure ne résulte pas d'une occupation statistique des sites 1, 2, et 3 par les atomes de gallium, mais de la possible présence de domaines dans lesquels seuls deux sites d'atomes de gallium sont occupés comme dans la description de la structure proposée par Hahn. On aboutirait à une structure de type wurtzite résultant uniquement de la présence simultanée de domaines.

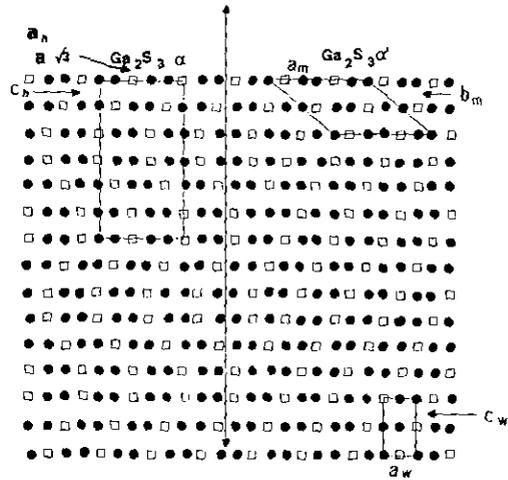


FIG. 3. Projection sur le plan a_w, c_w de la structure hexagonale de type wurtzite et du contenu des mailles de surstructures α (hexagonale) et α' (monoclinique). Seuls les sites métalliques (ronds noirs) et les lacunes (carrés blancs) sont représentés.

Une étude en microscopie électronique réalisée sur de petits monocristaux complète les résultats obtenus par diffraction de rayons X.

La forme α consisterait en un assemblage de domaines: 65,3% qui n'ont que les sites 1 et 2 occupés, 33,7% qui ont les sites 1 et 3 occupés, et 1% où les sites 2 et 3 sont occupés. Ces domaines contribuent tous aux réflexions de Bragg satisfaisant aux groupes spatiaux $P6_1$ ou $P6_5$. Ces domaines se correspondent par rotations de $2\pi/3$ ou $4\pi/3$ autour de l'axe c . Chaque interface entre les domaines serait un défaut planaire.

Les formes α et α' sont toutes deux dérivées de la structure de la forme β . Nous le montrons sur la Fig. 3. Il est très difficile à la seule lecture du début d'un diagramme de poudre de différencier ces deux formes. Il faut lire le diffractogramme jusqu'aux raies situées au delà de $20^\circ \theta$ pour pouvoir trouver des raies dédoublées appartenant à la forme α' . Les raies faibles présentes vers $17^\circ \theta$, uniquement sur le cliché synthétique de la

phase hexagonale α , sont trop faibles pour être décelées sur un diffractogramme de poudre.

Il était donc bien indispensable d'étudier les structures de ces deux formes sur monocristal.

Nous donnerons ici pour confirmer nos résultats les diffractogrammes synthétiques des quatre formes α , α' , et β , et γ sur le même tableau (Tableau I).

(3) La forme γ de type blende (15). Le gallium se situe ici aussi dans un tétraèdre de soufre, mais l'agencement de ces tétraèdres entre eux est différent de celui des tétraèdres de la maille de type wurtzite.

Rappelons que la phase γ de type blende est non stœchiométrique et qu'elle n'est stable que dans le domaine de température 858–920°C. La structure de cette phase a été étudiée par diffraction de rayons X sur monocristal et en microscopie électronique.

La figure de diffraction des plans (011)* montre des traînées diffuses d'intensité uniforme le long des directions $\langle 111 \rangle^*$. Elles sont l'indication d'un désordre d'empilement le long des directions $\langle 111 \rangle$. Les images de haute résolution correspondantes mettent en évidence l'existence d'une mosaïque de domaines de composition globale Ga_2S_3 plus ou moins imbriqués les uns dans les autres. Les frontières de ces domaines sont parallèles aux directions $\langle 111 \rangle$. Elles correspondent à des zones où les atomes de gallium sont vraisemblablement en plus grande proportion que 2/3.

(4) Conclusion. Il est indispensable d'utiliser le composé Ga_2S_3 α' qui est la seule phase stœchiométrique. Mais il ne faut pas oublier que lors de chauffage à des températures élevées supérieures à 1100°C, le sulfure de gallium perd du soufre qui peut, soit rester dans le mélange, soit distiller, soit se fixer sur les autres composés présents.

(B) GaS ou Ga_2S_2

(a) GaS 2H ou β . Le monosulfure de gallium n'est décrit jusqu'ici que sous une

unique forme cristalline, hexagonale de groupe spatial $P6_3/mmc$, dont la structure initialement établie par Hahn (16) a été précisée par différents auteurs et en particulier par Kuhn *et al.* (17). Les paramètres sont $a = 3,587 \text{ \AA}$ et $c = 15,492 \text{ \AA}$, $Z = 4$. Cette forme désignée par 2H ou β se prépare facilement par action du gallium sur le sesquisulfure en ampoule de silice scellée sous vide, chauffée à 850°C pendant trois jours puis à 1100°C pendant quatre heures. Le refroidissement peut être réalisé de façon quelconque. C'est également la forme que l'on obtient par sulfuration du métal sous hydrogène sulfuré à 1200°C.

Le sulfure GaS subit une fusion congruente à 950°C, mais la fusion est à la limite de la congruence et une zone de démixtion jouxte cette phase avec un palier monotectique à 930°C. Cette forme hexagonale s'obtient aussi bien par trempe depuis l'état liquide mais juste au dessus de la fusion que par trempe à l'état solide et par refroidissement lent. Toutefois les diagrammes de rayons X montrent un net affaiblissement des raies hexagonales et une augmentation des intensités des raies 00l. Ceci manifeste un désordre d'empilement dans la disposition des feuillets GaS le long de l'axe Oz.

Un monocristal de GaS 2H que nous avons préparé a été étudié en Raman et Infrarouge (23). En Raman la raie la plus forte à 190 cm^{-1} correspond aux liaisons Ga–Ga; en Infrarouge la raie la plus forte à 300 cm^{-1} correspond aux liaisons Ga–S.

Nous avons récemment décrit la structure de la forme 2H de GaSe, montrant que ce séléniure possède bien la formule GaSe, en obtenant un très beau monocristal au cours de la préparation d'oxyséléniure mixte lanthane–gallium (19).

(b) GaS 3R. (1) Obtention et stabilité thermique. Par trempe depuis l'état liquide d'échantillons de compositions situées entre 0,495 et 0,52 on obtient des mélanges de la forme 2H (Tableau II) et d'une nouvelle forme 3R (18) dont les proportions changent

TABLEAU I
LISTE DES ANGLES θ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), DES INDICES hkl , ET DES INTENSITÉS POUR LES QUATRE FORMES DITES "Ga₂S₃"

Diffractogrammes synthétiques des quatre formes dites de Ga ₂ S ₃											
Monoclinique α'			Hexagonal α			Wurtzite β			Blende γ		
θ	hkl	l	θ	hkl	l	θ	hkl	l	θ	hkl	l
8,35	$\bar{1}11$	68	8,38	101	15						
9,34	$\bar{2}20$	22									
9,41	101	8	9,40	102	14						
12,69	$\bar{1}21$	11	12,73	104	7						
12,77	200	8									
13,92	$\bar{3}21$	100	13,96	110	100	13,98	100	100			
	002		14,16	111	<1						
			14,77	105	5						
14,83	020	98	14,84	006	69	14,80	002	60	14,95	111	100
15,76	$\bar{3}31$	12									
15,87	$\bar{3}11$	67	15,85	113	67	15,86	101	69			
16,35	$\bar{2}12$	12	16,37	201	4						
16,94	$\bar{4}20$	15	16,94	202	3						
			17,19	114	2				17,34	200	3
			17,86	203	<1						
			18,79	115	<1						
18,94	$\bar{4}40$	11									
19,08	202	2	19,07	204	2						
19,20	$\bar{1}31$	13	19,25	107	3						
20,48	$\bar{3}41$	29	20,55	205	3						
20,58	$0\bar{2}2$	15				20,58	102	38			
20,85	301	6	20,60	116	39						
21,55	$\bar{2}40$	3									
21,70	$\bar{4}32$	17	21,65	108	2						
			21,78	121	4						
22,12	$\bar{5}41$	22									
22,20	103	7	22,23	212	3						
			22,59	117	<1						
23,84	$\bar{4}42$	4									
23,91	$\bar{1}23$	8									
23,99	$\bar{5}21$	1	23,97	214	3						
24,14	212	6	24,12	027	2						
24,65	$\bar{3}23$	95	24,70	300	82	24,73	110	85	24,92	220	72
			24,84	301	1						
25,04	$\bar{3}51$	3									
25,24	$\bar{4}12$	7	25,21	215	3						
25,85	$\bar{3}\bar{3}3$	<1									
25,90	$\bar{3}13$	<1	25,92	303	<1						
26,06	$\bar{2}42$	1	26,15	208	1						
26,23	400	2									
26,62	$\bar{1}41$	1	26,69	10.10	1						
26,74	220	2									
26,84	$\bar{3}51$	25									
26,96	032	30	26,98	119	81	26,93	103	85			

TABLEAU I—Continued

Diffractogrammes synthétiques des quatre formes dites de Ga ₂ S ₃											
Monoclinique α'			Hexagonal α			Wurtzite β			Blende γ		
θ	hkl	l	θ	hkl	l	θ	hkl	l	θ	hkl	l
27,05	311	35									
			27,99	305	2						
28,17	$\bar{4}52$	5									
28,26	133	1	28,33	217	2						
28,40	$5\bar{1}1$	3									
28,77	$\bar{6}42$	12									
			28,85	220	13	28,89	200	14			
29,14	660	18									
29,23	343	29									

TABLEAU II

LISTE DES ANGLES θ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), DES INDICES hkl , ET DES INTENSITÉS POUR LES DEUX FORMES DE GaS

GaS 2H ou β			GaS 3R		
θ	hkl	l	θ	hkl	l
5,70	002	57	5,62	003	51
11,47	004	48	11,35	006	39
14,35	100	100	14,42	101	100
14,65	101	96	14,78	012	9
15,90	102	13			
16,82	103	49	16,26	104	41
17,35	006	11	17,26	{ 009	10
18,53	104	30		{ 015	
			19,75	107	38
20,55	105	67			
			21,19	018	9
22,83	106	12	23,18	00 12	3
23,44	008	3			
			24,32	10 10	43
25,30	107	119	25,35	110	50
25,44	110	86			
26,16	112	14	26,04	{ 01 11	37
27,96	108	5		{ 113	
28,26	114	36	28,12	116	40
29,74	200	14			

depuis 2H pour 0,495 à 3R pour 0,53. Rappelons que les raies 00l sont toujours beaucoup plus intenses que les autres raies aussi bien pour la structure 2H que pour la structure 3R. A côté de ces réflexions se présentent celles des phases Ga₂S_{3-x} de type blende, wurtzite, ou hexagonale. Pour les produits obtenus après ATD et qui contiennent la forme Ga₂S₃ α' monoclinique et GaS 2H on peut admettre qu'ils correspondent à la nature des phases en équilibre au moment de la solidification; mais il est plus vraisemblable qu'au cours du refroidissement lent, la forme 3R qui aurait pu être initialement présente dans le liquide a redonné la forme 2H, la seule stable à l'état solide.

Par comparaison avec les séléniures GaSe, la forme 2H du sulfure est obtenue pour des compositions inférieures à $x = 0,52$ et la forme 3R pour des compositions supérieures à $x = 0,52$. Ce résultat est à rapprocher des observations de Schubert *et al.* (20) et de Terhell *et al.* (21) qui obtiennent GaSe 2Hb entre 0,48 et 0,50 et la forme 3R entre 0,50 et 0,525, mais ces matériaux élaborés à 860°C à partir de produits initialement fondus correspondent à des matériaux en équilibre thermodynamique.

(2) Etude structurale de GaS 3R (Tableau

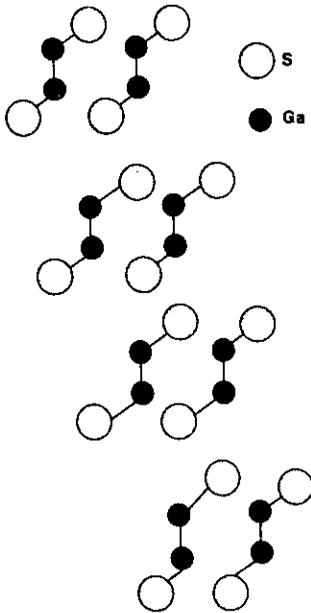
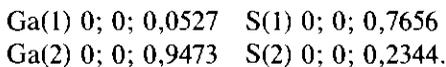


FIG. 4. Représentation schématique de la structure de GaS 3R. (Section $11\bar{2}0$).

II). Elle est faite à partir d'un diagramme de poudre, les paramètres sont $a = 3,605$ et $c = 23,43$ Å. Nous avons calculé le diagramme de diffraction de poudre d'un composé GaS hypothétique, dont la maille est formée de la superposition de trois motifs Ga_2S_2 identiques à ceux décrits dans la structure 2H de Kuhn *et al.* (17) mais avec un arrangement rhomboédrique de type ABC (Fig. 4) dans lequel la paire Ga–Ga au lieu d'être dans un prisme triangulaire de soufre est à l'intérieur d'un antiprisme à base triangulaire.

Les positions atomiques sont



Ces résultats permettent de mettre en accord le diffractogramme synthétique et le diffractogramme de poudre.

Les matériaux dont la composition est située entre $n = 0,51$ et $n = 0,55$ ne montrent à l'ATD aucun pic attribuable à la formation de la phase 3R au dépens de la phase 2H. Tous ces résultats font penser que la phase GaS 3R n'appartient pas au diagramme de phase et qu'elle est métastable à toute température de l'état solide. On note, à l'ATD, sur les matériaux contenant la phase GaS 3R un faible pic exothermique attribuable à un retour à l'équilibre. L'examen, en chambre chauffante de Guinier–Lenné, d'un produit de composition $n = 0,56$ précise cette transformation: à partir de 650°C les raies de la forme 3R s'estompent et à partir de 780°C les raies de la forme 2H apparaissent. On peut en conclure que le passage de la forme 3R à la forme stable 2H ne se fait que progressivement.

L'obtention d'une telle phase exclusivement à l'état liquide apporte des informations sur la structure de ce dernier. Pour $n < 0,51$ la structure du liquide serait de type AB hexagonale, avec un environnement prismatique de soufre de la paire Ga_2 . Pour $n > 0,52$ elle serait essentiellement de type ABC rhomboédrique faisant intervenir pour la paire Ga–Ga un environnement pseudo-octaédrique de soufre (antiprisme à base triangulaire).

Conclusion

Nous n'avons, pour le moment, rencontré que deux formes cristallographiques pour la formule GaS, l'une d'entre elle étant métastable à toute température de l'état solide.

(C) Zones de demixtion

De part et d'autre des composés GaS vers le gallium, et Ga_2S_3 vers le soufre, on trouve deux zones de demixtion liquide–liquide binaire très importantes: celle entre GaS et Ga s'étend presque depuis une composition

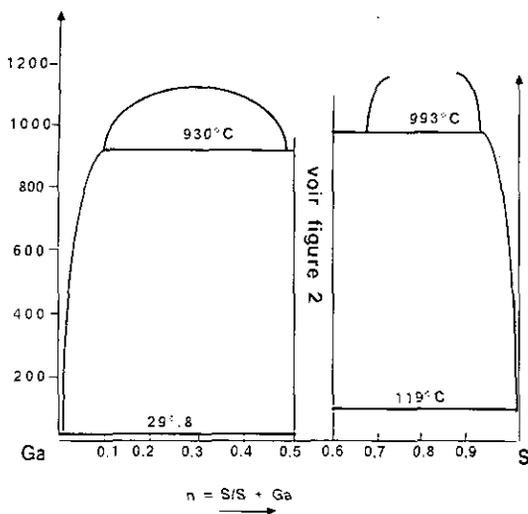


FIG. 5. Zones de démixtion dans le binaire Ga-S.

très proche de GaS (48% en soufre) jusqu'à l'eutectique dégénéré vers le gallium (8% en soufre). Le palier monotectique dont nous avons déterminé la température est à 930°C. Cette zone se referme sur elle-même vers 1130°C.

La zone de démixtion située vers le soufre s'étend de 70% à 95% en soufre avec un palier monotectique dont nous avons déterminé la température à 993°C.

Ceci explique la difficulté de combiner en ampoule de silice scellée sous vide le soufre et le gallium. Nous justifions également la sulfuration du gallium à 1200°C, donc au dessus de la zone de démixtion, sulfuration qui conduit à un mélange de Ga₂S₃ et de GaS (Fig. 5).

(D) Conclusion

La nouvelle étude que nous avons effectuée sur ce binaire nous a permis de comprendre la relation existant entre les différentes formes dites "Ga₂S₃" et de mettre au point plusieurs méthodes de préparation en fonction de la matière première dont nous disposons au laboratoire. Nous avons

également décrit une nouvelle forme pour GaS. Enfin nous avons confirmé la présence des deux zones de démixtion liquide-liquide binaire et déterminé les températures des paliers monotectiques.

Nous voulons ici remercier M. De La Bretèque qui a fourni gracieusement au laboratoire les matières premières utilisées pour tous nos travaux sur le gallium et sans qui nous n'aurions pu les réaliser.

Bibliographie

1. H. HAHN ET G. FRANK, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **278**, 333 (1955).
2. H. HAHN ET W. KLINGER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **259**, 135 (1949).
3. J. GOODYEAR, W. J. DUFFIN, ET G. A. STEIGMAN, *Acta Crystallogr.* **14**, 1168 (1961).
4. J. GOODYEAR, G. A. STEIGMAN, *Acta Crystallogr.* **16**, 946 (1963).
5. G. COLLIN, J. FLAHAUT, M. GUITTARD, ET A. M. LOIREAU-LOZACH, *Mater. Res. Bull.* **11**, 285 (1976).
6. P. G. RUSTAMOV, B. N. MARDEKHAEV, ET M. G. SAFAROV, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.* **3**, 479 (1967).
7. R. M. A. LIETH, H. J. M. HEIGLIGERS, ET C. W. M. VAN DER HEIDJEN, *J. Electrochem. Soc.* **113**, 798 (1966).
8. S. I. RADAOSTAN, Y. O. DERID, V. F. ZHITER, ET O. P. DERID, *Institut de physique Académie des sciences Kichinef* **673** (1983).
9. G. BRANDT ET V. KRÄMER, *Mater. Res. Bull.* **11**, 1381 (1976).
10. M. PALAZZI, *C.R. Acad. Sci. Paris* **299**, 524 (1984).
11. M. GUITTARD, M. P. PARDO, ET A. CHILOUET, *Mater. Res. Bull.* **25**, 553 (1990).
12. M. P. PARDO, A. TOMAS, ET M. GUITTARD, *Mater. Res. Bull.* **22**, 1677 (1987).
13. A. TOMAS, M. P. PARDO, ET M. GUITTARD, *Mater. Res. Bull.* **22**, 1549 (1987).
14. A. TOMAS, M. GUYMONT, M. P. PARDO, M. GUITTARD, ET J. FLAHAUT, *Phys. Status Solidi A* **107**, 775 (1988).
15. M. GUYMONT, A. TOMAS, M. P. PARDO, ET M. GUITTARD, *Phys. Status Solidi A* **113**, K5 (1989).
16. H. HAHN, *Angew. Chem.* **65**, 538 (1953).
17. A. KUHN, A. CHEVY, ET R. CHEVALIER, *Acta Crystallogr. B* **32**, 983 (1976).

18. M. P. PARDO AND J. FLAHAUT, *Mater. Res. Bull.* **22**, 323 (1987).
19. S. BÉNAZETH, NGUYEN HUY DUNG, M. GUITTARD, ET P. IARUELLE, *Acta Crystallogr. C* **44**, 234 (1988).
20. K. SCHUBERT, E. DÖRRE, ET M. KLUGE, *Z. Metallkunde* **46**, 216 (1955).
21. J. C. J. M. TERHELL ET R. M. A. LIETH, *Phys. Status Solidi A* **10**, 529 (1972).
22. G. LUCAZEAU ET J. LEROY, *Spectrochim. Acta A* **34**, 29 (1978).
23. G. LUCAZEAU, *Solid State Commun.* **18**, 917 (1976).
24. L. DOGGUY-SMIRI, M. P. PARDO, ET NGUYEN HUY DUNG, *Mater. Res. Bull.* **17**, 293 (1982).
25. H. SPANDAU ET F. KLANBERG, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **295**, 300 (1958).