

Les Systèmes Ternaires MS_2 -CdS- Ln_2S_3 à 1050°C (M = Si, Ge) (Ln = La ... Gd)

GUY PEREZ, MONIQUE DARRIET-DUALE, ET PAUL HAGENMULLER

Service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C.N.R.S., 351, cours de la Libération 33-Talence, France

Received October 25, 1969

The authors have studied the two ternary systems GeS_2 -CdS- Ln_2S_3 and SiS_2 -CdS- Ln_2S_3 (Ln = La ... Gd). They show for each system the existence of two new cationic vacancies phase series: $Ln_6Cd\Box Ge_2S_{14}$ and $Ln_6Cd\Box Si_2S_{14}$. These phases with hexagonal symmetry belong to the $A_6B_2C_2S_{14}$ family in which the A, B, C sites are seven-, six-, and fourfold coordinated.

I. Travaux Antérieurs

L'étude des systèmes ternaires SiS_2 -CdS- Ln_2S_3 et GeS_2 -CdS- Ln_2S_3 nécessitait la connaissance préalable des divers systèmes binaires.

Les systèmes binaires SiS_2 - Ln_2S_3 et GeS_2 - Ln_2S_3 peuvent comporter trois phases de formules $Ln_4M_3S_{12}$, Ln_2MS_5 , et $Ln_6M_{2.5}S_{14}$ (M = Si, Ge).

A. Michelet, P. Laruelle, et J. Flahaut ont préparé et étudié la série $Ln_4Ge_3S_{12}$. Cette phase existe pour les lanthanides qui s'étendent du lanthane au gadolinium. Sa symétrie est rhomboédrique (1).

Dans une Note récente nous avons nous-mêmes mis en évidence dans les systèmes SiS_2 - Ln_2S_3 une phase de composition $Ln_4Si_3S_{12}$ isotype de $Ln_4Ge_3S_{12}$, mais n'existant que pour les éléments qui vont du cérium au gadolinium (2).

La série des phases Ln_2MS_5 est actuellement à l'étude en collaboration avec A. Michelet et J. Flahaut et fera l'objet d'une prochaine Note.

La série $Ln_6M_{2.5}S_{14}$ (M = Si, Ge) a été étudiée récemment par Michelet et Flahaut (3). Ces phases possèdent une symétrie hexagonale et sont isotypes de $Ce_6Al_{10/3}S_{14}$ (4).

Nous avons montré en 1968 que les systèmes MS_2 -CdS (M = Si, Ge) comportaient une phase Cd_4Si_6 ou Cd_4Ge_6 de symétrie monoclinique, pseudo-rhomboédrique (5).

L'étude des systèmes binaires CdS- Ln_2S_3 n'a permis de mettre en évidence aucune combinaison définie.

II. Les Systèmes Ternaires GeS_2 -CdS- Ln_2S_3 (Ln=La ... Gd)

A. Modes de Préparation

Nous avons exploré systématiquement les divers domaines d'existence possibles à l'intérieur du triangle formé par les trois constituants de départ.

Toutes les manipulations ont été réalisées par action des mélanges des sulfures Ln_2S_3 γ et CdS soit sur le sulfure de germanium GeS_2 soit sur le mélange correspondant de germanium et de soufre élémentaire. Les produits de réactions doivent être maintenus à 1050°C en tube de silice scellé sous vide pendant trois jours environ, avec une vitesse de chauffe suffisamment lente pour éviter une trop forte pression de soufre dans le tube. Après réaction les produits obtenus sont soumis à une trempe à l'eau. En opérant ainsi nous obtenons toujours la variété de haute température γ des sulfures de lanthanides lorsque ceux-ci sont en excès, exception faite toutefois pour le sulfure de gadolinium pour lequel c'est α qui est la variété stable.

B. Résultats Expérimentaux

La Fig. 1 donne le diagramme d'équilibre à 1050°C pour tous les systèmes étudiés à l'exception de celui du lanthane. Lorsqu'on se déplace sur la droite IJ nous observons respectivement:

sur le segment *IL* une phase unique de symétrie hexagonale qui dérive de $Ln_6Ge_{2.5}S_{14}$ et dont les paramètres varient régulièrement,

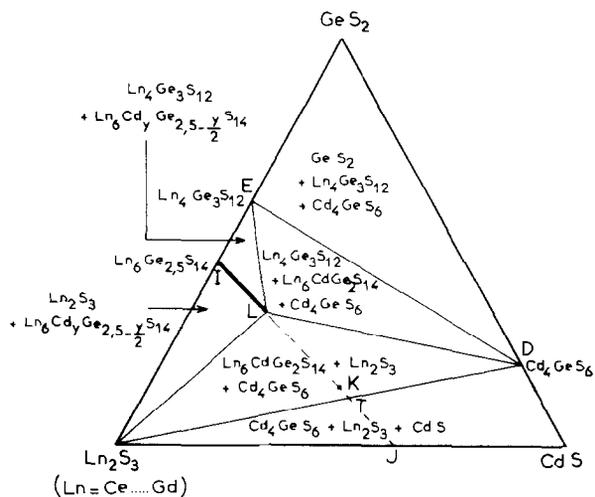


FIG. 1. Le système $\text{GeS}_2\text{-CdS-Ln}_2\text{S}_3$ à 1050°C .

sur le segment LT : trois phases, la phase limite précédente, Cd_4GeS_6 et Ln_2S_3 (Gd_2S_3 γ dans le cas du gadolinium),
 sur le segment TJ : trois phases, Cd_4GeS_6 , Ln_2S_3 γ et CdS .

La droite IJ correspond à une substitution progressive du germanium par le cadmium dans le réseau de $\text{Ln}_6\text{Ge}_{2.5}\text{S}_{14}$. La formule de la solution solide est: $\text{Ln}_6\text{Cd}_y\text{Ge}_{2.5-y/2}\text{S}_{14}$ y désignant le nombre d'atomes de cadmium introduits dans la maille de $\text{Ln}_6\text{Ge}_{2.5}\text{S}_{14}$.

C. Hypothèses sur la Nature de la Solution Solide $\text{Ln}_6\text{Cd}_y\text{Ge}_{2.5-y/2}\text{S}_{14}$ ($\text{Ln}=\text{Ce} \dots \text{Gd}$)

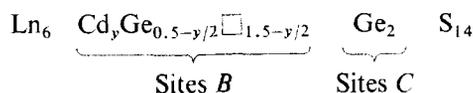
A. Michelet et J. Flahaut ont montré que la série des phases $\text{Ln}_6\text{Ge}_{2.5}\text{S}_{14}$ correspondait à un type structural de formule générale $\text{A}_6\text{B}_2\text{C}_2\text{S}_{14}$ dans lequel A, B, et C représentent des sites dont les coordinences sont respectivement 7, 6, et 4. La structure est celle de $\text{Ce}_6\text{Al}_{10/3}\text{S}_{14}$ (3, 4). La solution solide $\text{Ln}_6\text{Cd}_y\text{Ge}_{2.5-y/2}\text{S}_{14}$ dérivant de $\text{Ln}_6\text{Ge}_{2.5}\text{S}_{14}$, deux cas peuvent être envisagés pour la substitution du germanium par le cadmium:

(1) une substitution qui s'effectuerait indifféremment dans les deux sites B et C.

Dans la formule $\text{Ln}_6\text{Cd}_y\text{Ge}_{2.5-y/2}\text{S}_{14}$ le taux de substitution y peut être compris alors entre 0 et 3. Il ne peut y avoir en effet dans le groupement formulaire plus de quatre atomes pour l'ensemble des deux sites B et C. La phase limite possible serait donc $\text{Ln}_6\text{Cd}_3\text{GeS}_{14}$ correspondant au point K de la Fig. 1.

(2) une substitution s'effectuant uniquement dans les sites octaédriques B, les sites C restant totalement occupés par le germanium.

Nous aurions alors la répartition suivante:



Une telle répartition suppose que le cadmium marque une préférence plus marquée pour les sites octaédriques que le germanium. Elle impliquerait: $0 < y \leq 1$. La limite expérimentale L mise en évidence sur le segment IJ pour tous les lanthanides sauf le lanthane correspond effectivement à $y = 1$. Pour cette valeur de y un ion Cd^{2+} occupe un site B et la formule structurale devient $\text{Ln}_6\text{Cd}\square\text{Ge}_2\text{S}_{14}$.

L'identité des limites observées pour tous les lanthanides pour lesquels la phase étudiée a pu être mise en évidence, permettrait de penser a priori que cette dernière hypothèse est la plus vraisemblable.

Pour trancher entre les deux hypothèses précédentes nous avons entrepris une étude structurale, Cette étude a été effectuée sur la phase $\text{Pr}_6\text{CdGe}_2\text{S}_{14}$ à partir des données relevées sur un diffractogramme et à l'aide d'un programme de calcul inédit mis au point au laboratoire (6). Après plusieurs cycles d'affinement le facteur de fiabilité R décroît jusqu'à la valeur 0.057 lorsqu'au sein de la phase $\text{Pr}_6\text{Ge}_{0.5}\square_{1.5}\text{Ge}_2\text{S}_{14}$ nous plaçons la totalité du germanium dans les sites B. Des calculs effectués avec la première hypothèse ne mènent qu'à une valeur $R = 0.07$.

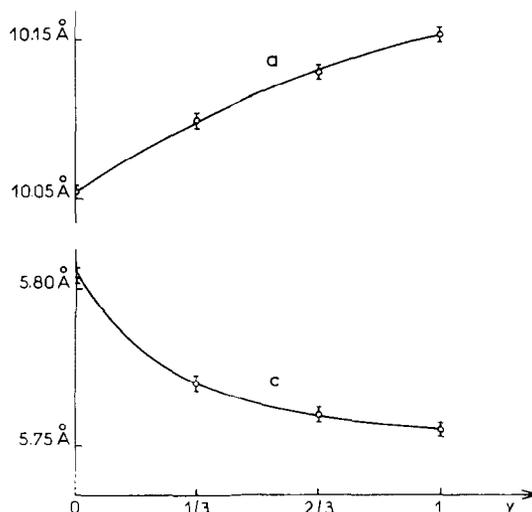


FIG. 2. Variation des paramètres de la phase $\text{Nd}_6\text{Cd}_y\text{Ge}_{0.50-y/2}\square_{1.5-y/2}\text{Ge}_2\text{S}_{14}$ avec le taux de substitution y .

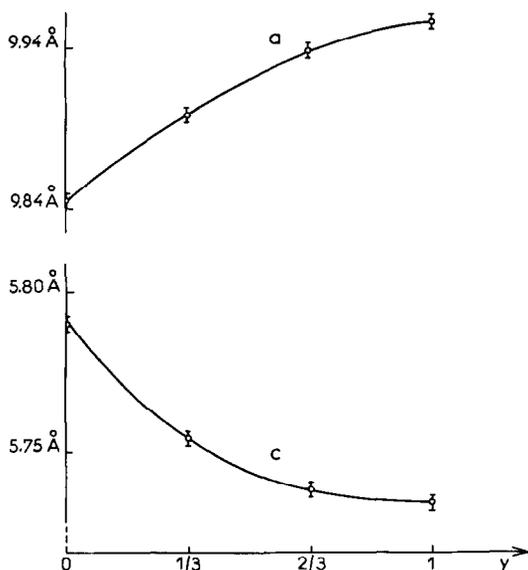


FIG. 3. Variation des paramètres de la phase $Gd_6Cd_yGe_{0.50-y/2}\square_{1.5-y/2}Ge_2S_{14}$ avec le taux de substitution y .

L'étude structurale confirme donc que la substitution s'effectue uniquement dans les sites B , les sites C restant totalement occupés par deux atomes de germanium.

Ce résultat corrobore donc la préférence du germanium pour les sites tétraédriques dans les composés sulfurés.

D. Etude Expérimentale de la Solution Solide $Ln_6Cd_yGe_{2.5-y/2}\square_{1.5-y/2}S_{14}$

La solution solide $Ln_6Cd_yGe_{2.5-y/2}\square_{1.5-y/2}S_{14}$ est rhomboédrique. Les Figs. 2 et 3 montrent la variation des paramètres en fonction de la composition pour les phases $Nd_6Cd_yGe_{2.5-y/2}\square_{1.5-y/2}S_{14}$ et $Gd_6Cd_yGe_{2.5-y/2}\square_{1.5-y/2}S_{14}$. La Fig. 4 représente la variation des paramètres de la maille de quelques phases limites $Ln_6Cd\square Ge_2S_{14}$ en fonction du rayon ionique de l'élément lanthanidique. Ces variations semblent linéaires.

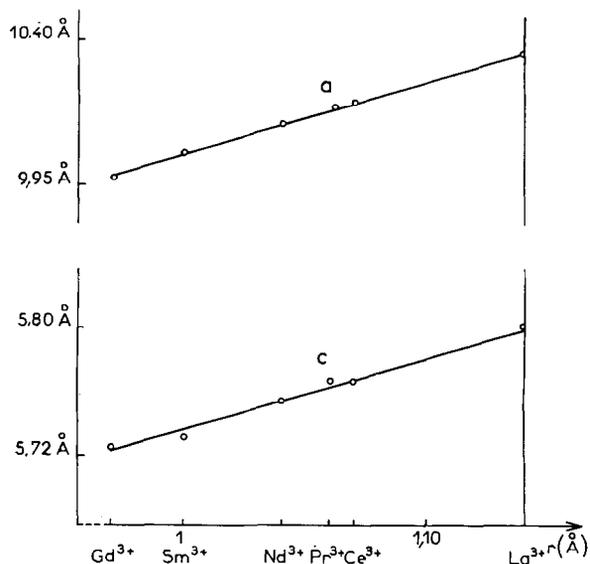


FIG. 4. Variation des paramètres des phases $Ln_6Cd\square Ge_2S_{14}$ avec le rayon de l'ion Ln^{3+} .

Le Tableau I résume les caractères cristallographiques et le Tableau II donne l'indexation des distances réticulaires pour les phases relatives au praséodyme et au gadolinium.

E. Le système GeS_2 - CdS - La_2S_3

La Fig. 5 rassemble les résultats obtenus pour le système GeS_2 - CdS - La_2S_3 .

Dans le système binaire GeS_2 - La_2S_3 il n'existe pas de phase correspondant à la composition $La_6Ge_{2.5}S_{14}$. Comme pour les autres systèmes nous avons porté tout spécialement notre attention sur la droite IJ correspondant à la composition $La_6Cd_yGe_{2.5-y/2}\square_{1.5-y/2}S_{14}$.

Pour des compositions pauvres en cadmium (segment IH) apparaît un domaine triphasé constitué par La_2S_3 , La_2GeS_5 et une phase de symétrie hexagonale isotype de celle observée pour les autres lanthanides.

TABLEAU I

$Ln_6Cd\square Ge_2S_{14}$						
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd
a (Å)	10.378 ± 0.004	10.225 ± 0.004	10.210 ± 0.004	10.154 ± 0.004	10.052 ± 0.004	9.970 ± 0.004
c (Å)	5.808 ± 0.002	5.770 ± 0.002	5.770 ± 0.002	5.757 ± 0.002	5.733 ± 0.002	5.725 ± 0.002
c/a	0.5596 ± 5.10^{-4}	0.5643 ± 5.10^{-4}	0.5651 ± 5.10^{-4}	0.5670 ± 5.10^{-4}	0.5703 ± 5.10^{-4}	0.5742 ± 5.10^{-4}
V (Å ³)	542	522	521	514	502	493

TABLEAU II

Pr ₆ Cd□Ge ₂ S ₁₄				Gd ₆ Cd□Ge ₂ S ₁₄			
<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{calc} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{calc} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
0 1 1	4.82	4.83	18	0 1 1	4.78	4.77	32
0 2 0	4.41	4.42	26	0 2 0	4.31	4.32	92
1 1 1	3.820	3.822	32	1 1 1	3.760	3.759	50
0 2 1	3.506	3.509	100	0 2 1	3.447	3.447	100
1 2 0	3.341	3.342	33	1 2 0	3.261	3.263	50
0 3 0	2.944	2.947	2	0 3 0	2.877	2.878	7
0 3 0	2.944	2.947	2	0 3 0	2.877	2.878	7
1 2 1	2.887	2.888	25	0 0 2	2.864	2.862	12
0 0 2				1 2 1	2.834	2.835	20
0 3 1	2.622	2.624	23	0 1 2	2.718	2.717	12
2 2 0	2.550	2.552	54	0 3 1	2.571	2.571	25
1 1 2	2.509	2.511	26	2 2 0	2.490	2.492	70
1 3 0	2.450	2.452	43	0 2 2	2.388	2.386	70
0 2 2	2.415	2.416	42	1 3 1	2.208	2.209	62
1 3 1	2.255	2.256	39	1 2 2	2.153	2.152	50
0 4 0	2.209	2.210	3	0 4 1	2.019	2.020	8
1 2 2	2.183	2.183	30	2 3 0	1.979	1.981	7
0 4 1	2.062	2.064	10	2 3 1	1.872	1.872	12
0 3 2				1 3 2	1.837	1.837	8
2 3 0	2.027	2.028	4	1 4 1	1.789	1.790	30
2 3 1	1.911	1.912	24				
2 2 2							
1 3 2	1.867	1.868	22				
1 4 1	1.829	1.829	20				

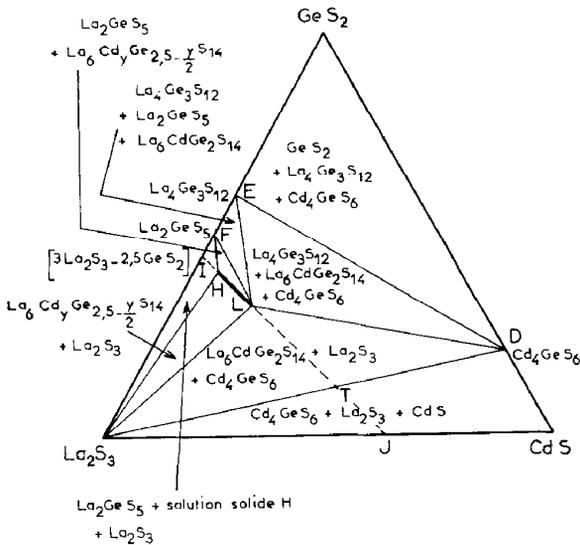


FIG. 5. Le système GeS₂-CdS-La₂S₃ à 1050°C.

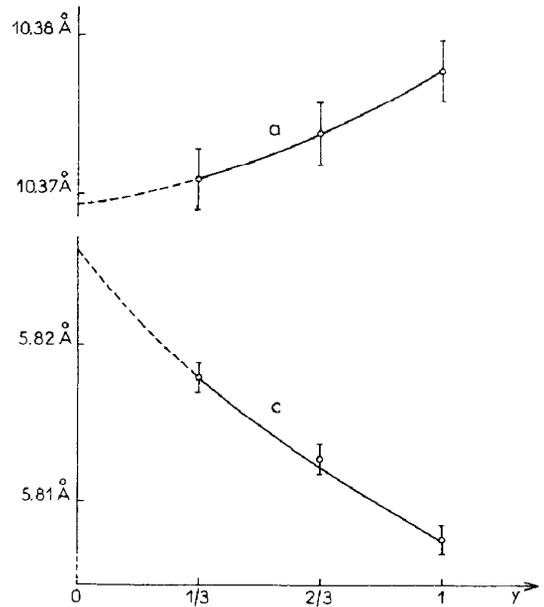
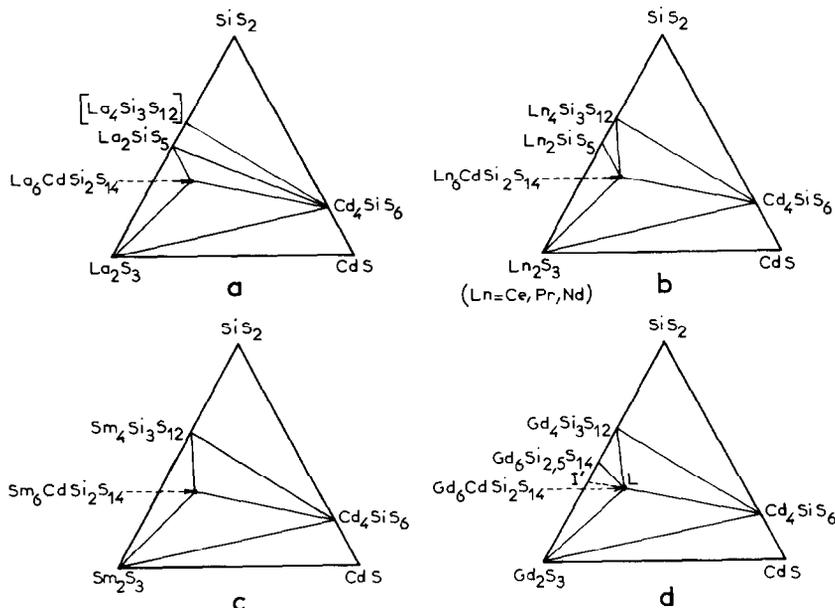
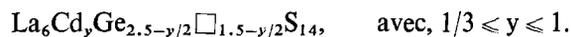


FIG. 6. Variation des paramètres de la phase La₆Cd_yGe_{0.50-y/2}□_{1.5-y/2}Ge₂S₁₄ avec le taux de substitution *y*.

FIG. 7. Le système $\text{SiS}_2\text{-CdS-Ln}_2\text{S}_3$ à 1050°C .

Nous observons ensuite une variation progressive des paramètres de cette phase jusqu'en un point L , celle-ci possède donc un domaine d'existence.

La Fig. 6 illustre cette variation en fonction du taux de substitution y du germanium par le cadmium. Nous avons déterminé par extrapolation les valeurs des paramètres correspondant à la phase hypothétique $\text{La}_6\text{Ge}_{2.5}\text{S}_{14}$. La formule de la solution solide est la suivante:



La présence dans les sites A du lanthane dont le rayon ionique est le plus élevé est donc possible pourvu qu'un nombre suffisant de lacunes soit occupé par le cadmium.

III. Les Systèmes Ternaires $\text{SiS}_2\text{-CdS-Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln}=\text{La} \dots \text{Gd}$)

A. Modes de Préparation Utilisés

Toutes les manipulations ont été réalisées par action de mélanges des sulfures Ln_2S_3 , γ et CdS sur le silicium métallique et le soufre en proportions appropriées. Les conditions de température sont les mêmes que celles utilisées pour l'étude des systèmes $\text{GeS}_2\text{-CdS-Ln}_2\text{S}_3$.

B. Résultats Expérimentaux

Les résultats obtenus à 1050°C pour l'ensemble des systèmes $\text{SiS}_2\text{-CdS-La}_2\text{S}_3$, $\text{SiS}_2\text{-CdS-Ln}_2\text{S}_3$ avec ($\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$), $\text{SiS}_2\text{-CdS-Sm}_2\text{S}_3$ et $\text{SiS}_2\text{-CdS-Gd}_2\text{S}_3$ apparaissent sur la Fig. 7a-d.

Le domaine d'existence de la solution solide $\text{Ln}_6\text{Cd}_y\text{Si}_{2.5-y/2}\square_{1.5-y/2}\text{S}_{14}$ semble très restreint ($y \neq 1$) dans le cas du cérium, du praséodyme, du néodyme et du samarium. La formule est proche de $\text{Ln}_6\text{Cd}\square\text{Si}_2\text{S}_{14}$. La très faible variation des paramètres ne permet pas de préciser l'étendue de ces domaines.

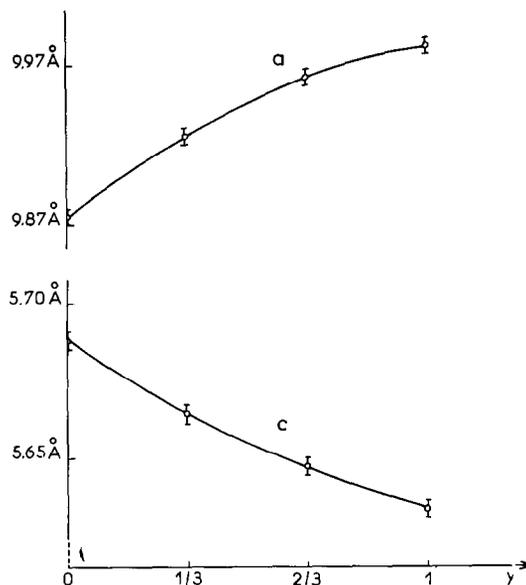


FIG. 8. Variation des paramètres de la phase $\text{Gd}_6\text{Cd}_y\text{Si}_{0.50-y/2}\square_{1.5-y/2}\text{Si}_2\text{S}_{14}$ avec le taux de substitution y .

TABLEAU III

Ln ₆ Cd□Si ₂ S ₁₄						
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd
<i>a</i> (Å)	10.380 ± 0.004	10.225 ± 0.004	10.200 ± 0.004	10.160 ± 0.004	10.060 ± 0.004	9.985 ± 0.004
<i>c</i> (Å)	5.750 ± 0.002	5.705 ± 0.002	5.700 ± 0.002	5.685 ± 0.002	5.660 ± 0.002	5.635 ± 0.002
<i>c/a</i>	0.554 ± 5.10 ⁻⁴	0.557 ± 5.10 ⁻⁴	0.559 ± 5.10 ⁻⁴	0.559 ± 5.10 ⁻⁴	0.563 ± 5.10 ⁻⁴	0.564 ± 5.10 ⁻⁴
<i>V</i> (Å ³)	536	515	512	508	496	486

Dans le système SiS₂-CdS-Gd₂S₃, qui est le seul pour lequel existe une phase Gd₆Si_{2.5}S₁₄, nous avons mis en évidence une solution solide continue qui s'étend de la composition Gd₆Si_{2.5}S₁₄ à Gd₆CdSi₂S₁₄ (0 < *y* ≤ 1). Elle se formule Gd₆Cd_{*y*}Si_{2.5-*y*/2}□_{1.5-*y*/2}S₁₄. La variation des paramètres de cette solution solide en fonction du taux de substitution *y* est donnée à la Fig. 8.

Le Tableau III résume les caractères cristallographiques de la phase Ln₆Cd□Si₂S₁₄. La Fig. 9 représente la variation des paramètres de la maille en fonction du rayon ionique des lanthanides. Ces variations semblent linéaires.

Le Tableau IV comporte les distances réticulaires des phases Gd₆Si_{2.5}S₁₄ et Gd₆CdSi₂S₁₄.

Une étude structurale montre que le silicium occupe exclusivement les sites tétraédriques dans Ln₆CdSi₂S₁₄ et que le cadmium se substitue au silicium dans les sites *B* au sein de la solution solide. La présence du silicium en site octaédrique pouvant paraître surprenante, nous avons envisagé initialement l'existence d'une solution solide entre Gd₆Cd□Si₂S₁₄ et un composé de formule hypothétique Gd₆Gd_{0.67}□_{1.33}Si₂S₁₄ dans lequel le silicium serait exclusivement tétracoordonné et le gadolinium partiellement présent dans les sites

TABLEAU IV

Gd ₆ Si _{2.5} S ₁₄				Gd ₆ Cd□Si ₂ S ₁₄			
<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{calc} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{calc} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
0 1 1	4.74	4.74	30	0 1 1	4.75	4.72	12
0 2 0	4.27	4.27	30	0 2 0	4.32	4.32	51
1 1 1	3.729	3.728	30	1 1 1	3.742	3.737	16
0 2 1	3.418	3.418	100	0 2 1	3.432	3.430	48
1 2 0	3.232	3.232	25	1 2 0	3.268	3.268	30
0 3 0	2.850	2.850	25	1 2 1	2.827	2.827	9
1 2 1	2.811	2.810	10	0 0 2	2.817	2.817	10
0 3 1	2.547	2.548	25	0 3 1	2.566	2.566	19
2 2 0	2.467	2.468	50	2 2 0	2.495	2.496	24
1 1 2				2.456	2.454	10	
1 3 0	2.371	2.371	75	1 3 0	2.397	2.398	100
0 2 2				2.362	2.360	12	
1 3 1	2.188	2.189	40	1 3 1	2.207	2.207	40
0 4 0	2.136	2.137	40	0 4 0	2.163	2.162	24
1 2 2				2.134	2.134	18	
0 3 2	2.013	2.013	10	0 4 1	2.019	2.018	10
0 4 1	2.000	2.000	25	2 3 0	1.983	1.984	6
2 3 0	1.962	1.962	10	2 2 2	1.869	1.868	18
1 4 0	1.865	1.866	15	1 3 2	1.827	1.826	16
2 2 2				1.788	1.789	36	
0 1 3	1.850	1.851	25				
1 3 2	1.822	1.821	15				
1 4 1	1.773	1.773	25				

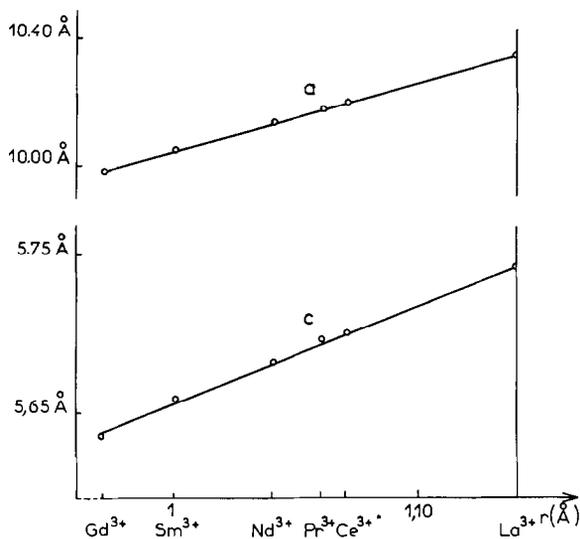
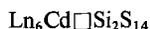


FIG. 9. Variation des paramètres des phases



avec le rayon de l'ion Ln^{3+} .

hexacoordonnés (Fig. 7d, segment I'L). Des calculs effectués pour les deux hypothèses conduisent à un facteur de reliabilité légèrement plus faible dans le cas de la solution solide $\text{Gd}_6\text{Cd}_y\text{Si}_{2.5-y/2}\text{S}_{14}$ que pour $\text{Gd}_6\text{Gd}_{2/3(1-y)}\text{Cd}_y\text{Si}_2\text{S}_{14}$ ($R = 0.07$ au lieu de 0.08). Ce faible écart nous paraît cependant significatif dans la mesure où il ne porte que sur un seul site cristallographique d'ailleurs incomplètement occupé. La formule limite $\text{Gd}_6\text{Si}_{2.5}\text{S}_{14}$ a été confirmée récemment d'ailleurs par Michelet et Flahaut (3).

IV. Conclusions

L'étude des systèmes ternaires $\text{GeS}_2\text{-CdS-Ln}_2\text{S}_3$ et $\text{SiS}_2\text{-CdS-Ln}_2\text{S}_3$ a montré l'existence de phases de

symétrie hexagonale de formules $\text{Ln}_6\text{Cd}\square\text{Ge}_2\text{S}_{14}$ et $\text{Ln}_6\text{Cd}\square\text{Si}_2\text{S}_{14}$. Ces phases appartiennent à un type structural $A_6B_2C_2S_{14}$ dans lequel B est un site octaédrique, C un site tétraédrique. Ces phases peuvent posséder un domaine d'existence par substitution: $2\text{Cd}^{2+}=\text{Ge}^{4+}$ ou Si^{4+} . Pour les composés du germanium cette solution solide est relativement restreinte dans le cas du lanthane, elle s'étend jusqu'à la composition $\text{Ln}_6\text{Ge}_{2.5}\text{S}_{14}$ dans les autres. Pour les composés du silicium, dont la taille est plus petite que celle du germanium, un domaine d'existence étendu n'a été mis en évidence que pour un élément dont le rayon ionique est lui-même suffisamment petit: le gadolinium. L'étude structurale montre que dans les phases $\text{Ln}_6\text{Cd}\square\text{Ge}_2\text{S}_{14}$ et $\text{Ln}_6\text{Cd}\square\text{Si}_2\text{S}_{14}$ le germanium et le silicium occupent exclusivement les sites tétraédriques et le cadmium les sites octaédriques et qu'au sein des solutions solides le remplacement du cadmium s'effectue dans les sites octaédriques.

Bibliographie

1. A. MICHELET, P. LARUELLE, ET J. FLAHAUT, *C.R. Acad. Sci.* **260**, 167 (1965).
2. G. PEREZ ET M. DUALE, *C.R. Acad. Sci.* en cours de parution.
3. A. MICHELET ET J. FLAHAUT, *C.R. Acad. Sci.* **268**, 326 (1969).
4. D. DE SAINT-GINIEZ, P. LARUELLE, ET J. FLAHAUT, *C.R. Acad. Sci.* **267**, 1029 (1968).
5. J. SERMENT, G. PEREZ, ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **2**, 561 (1968).
6. G. PEREZ ET M. SAUX, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, en cours de parution.