

Mise en évidence d'une solution solide de type spinelle dans le diagramme de phase du système In-S

A. LIKFORMAN, M. GUITTARD, A. TOMAS, ET J. FLAHAUT

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale associé au CNRS N 200, Faculté de Pharmacie 4, avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France

Received July 30, 1979; in final form November 15, 1979

Evidence is presented for normal-spinel domain of homogeneity between the compositions $\text{InS}_{1.50-\epsilon}$ and $\text{InS}_{1.35}$. Structural study of a single crystal of composition $\text{InS}_{1.44}$ indicates indium vacancies on the tetrahedral sites. The compound In_2S_3 , regardless of conditions of formation, is a tetragonal superstructure of the spinel lattice (a_0) with $a = a_0 2^{1/2}$ and $c = 3a_0$. The spinel-type domain shows peritectic decomposition at 850°C for the composition $\text{InS}_{1.40}$.

Mise en évidence d'un domaine d'homogénéité de type spinelle direct, entre les compositions $\text{InS}_{1.50-\epsilon}$ et $\text{InS}_{1.35}$. Etude structurale sur monocristal de la phase spinelle, de composition $\text{InS}_{1.44}$ montrant l'existence des lacunes d'indium sur les seuls sites tétraédriques. Le composé In_2S_3 , quelles que soient les conditions de formation, est toujours une surstructure quadratique du réseau spinelle (a_0) avec $a = a_0 2^{1/2}$; $c = 3a_0$. Le domaine de type spinelle présente une décomposition péritectique à la température de 850°C , pour la composition $\text{InS}_{1.40}$.

Le diagramme de phase du système In-S présente encore quelques incertitudes, relatives en particulier au polymorphisme de In_2S_3 et à la structure cristalline des phases décrites sous cette même composition. Nous nous proposons d'étudier cette région du diagramme, et nous montrerons l'existence, dans une étroite région sous stoechiométrique en soufre par rapport à In_2S_3 , d'une solution solide de type spinelle non décrite jusqu'ici.

Analyse Bibliographique

(a) Diagramme de phases

Les premières descriptions de ce système sont dues à Thiel *et* Luckmann (2) et à Klemm *et* Vogel (9). On y décrit les

composés In_2S , InS , et In_2S_3 . Puis Stubbs *et al.* (1) caractérisent les composés InS , In_5S_6 , In_3S_4 , et In_2S_3 . Enfin, dans une recherche cristallographique des phases de ce système, Duffin *et* Hogg (12) n'observent que InS , In_6S_7 (au lieu de In_5S_6), et In_2S_3 .

Dans le diagramme de phase de Stubbs *et al.* (1), In_2S_3 a une fusion congruente à 1098°C , InS et In_6S_7 ont des décompositions péritectiques, respectivement, à 660°C et 770°C , tandis que In_3S_4 n'est stable qu'entre 370°C et 840°C , température à laquelle il présente également une décomposition péritectique. Nous analyserons ci-après le dimorphisme de In_2S_3 .

(b) In_2S_3

Ce composé a fait l'objet de nombreux

travaux. Stubbs *et al.* (1) et Hahn *et* Klingler (3) en décrivent deux formes. La forme de basse température, α , est cubique à faces centrées de type blende, isotype de $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$, avec $a = 5,37 \text{ \AA}$; à 300°C ce sulfure se transforme en une variété β cubique de type spinelle, isotype de $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$, avec $a = 10,74 \text{ \AA}$. Les atomes d'indium occupent, pour 70 p.cent d'entre eux, les sites octaédriques, et pour les 30 p.cent restants, les sites tétraédriques de type spinelle formés par l'empilement des atomes de soufre.

Rooymans (4) montre que l'on peut indexer la totalité des raies du diagramme de poudre de $\text{In}_2\text{S}_3\beta$ selon un modèle quadratique résultant de la superposition de trois mailles de type spinelle de l'assemblage cubique compact du soufre. Le réseau quadratique ainsi formé possède une base centrée, et est représenté par un réseau quadratique centré équivalent de paramètres: $a = a_0(2^{1/2}/2)$, $c = 3a_0$. Cette maille contient 8 formules In_2S_3 .

Les interstices octaédriques occupés par l'indium sont les mêmes que pour la structure spinelle. Par contre, les interstices tétraédriques du spinelle ne sont pas tous occupés, 4 d'entre eux restant lacunaires dans la maille quadratique. C'est la mise en ordre de ces lacunes qui conduit au modèle quadratique.

Steigman *et al.* (5) à l'aide d'un monocristal, déterminent la structure avec un coefficient R de 0,156. Ils utilisent le groupe quadratique $I4_1/amd$ au lieu du groupe $I4_122$ de Rooymans.

Hatwell *et al.* (6) reprennent l'étude de la transformation ordre-désordre de In_2S_3 par A.T.D. et ils observent deux accidents à 420 et 750°C . Ils attribuent l'accident à 420°C à l'ordonnance des lacunes, mais ne peuvent expliquer le deuxième accident.

Huber (7) reprend les travaux précédents. Il montre que l'état désordonné de haute température, de type spinelle, ne

peut être obtenue que par trempe des produits liquides. Pour cette phase désordonnée, la localisation des lacunes sur les seuls sites tétraédriques d'un réseau spinelle est confirmée. Il existe cependant une forte proportion d'ordre à longue distance.

Pour la phase ordonnée à laquelle Huber attribue le groupe $I4_122$, il est mis en évidence des macles multiples autour de l'axe (111) avec (110) comme plan de macle; ces macles se produisent à l'échelle microscopique et justifient la multiplication par 3 du réseau spinelle. Les intensités observées sont incompatibles avec les deux hypothèses de lacunes avancées plus haut, et indiquent des déplacements atomiques non négligeables par rapport à la structure spinelle. Pour Huber, la transition signalée plus haut à 420°C ne correspond pas à la transformation ordre-désordre puisque la forme désordonnée est dans un état métastable à l'état solide.

Plus récemment, Kundra et Zali (8) observent la persistance de la phase quadratique jusqu'à 750°C et la formation au-dessus de cette température d'une forme hexagonale γ de paramètres $a = 3,85$; $c = 9,15 \text{ \AA}$.

Diehl Carpentier et Nitsche (17) ont complété le travail précédent par la description de la structure cristalline de la forme γ sur un produit contenant une faible proportion d'atomes d'arsenic ou d'antimoine, utilisés comme agents stabilisateurs de la structure. Les atomes d'indium sont tous dans des sites octaédriques d'atomes de soufre. Les atomes stabilisateurs occupent les sites tétraédriques.

(c) In_6S_7

Hogg et Duffin (10) ont étudié In_6S_7 sur monocristal. Il s'agit du même composé que ceux décrits précédemment sous les formules In_4S_5 (13) ou In_5S_6 .

La maille est monoclinique avec les

paramètres $a = 9,09$; $b = 3,887$; $c = 17,705$ Å; $\beta = 108,20^\circ$; groupe spatial $P2_1/m$. La structure a été affinée jusqu'à un coefficient R de 0,09.

Ce sulfure est isotype du sélénure In_6Se_7 . On y retrouve en particulier 3 atomes d'indium trivalents à l'intérieur d'octaèdres d'atomes de soufre, une paire In-In dans laquelle chaque atome d'indium est à l'intérieur d'un tétraèdre déformé constitué de 3 atomes de soufre et de l'autre atome d'indium de la paire, et enfin un atome d'indium monovalent, entouré de 7 atomes de soufre situés à des distances relativement grandes, valant en moyenne 3,18 Å.

(d) InS

La structure cristalline de ce composé a été déterminée par Schubert *et al.* (11) puis confirmée par Duffin et Hogg (12). InS est orthorhombique groupe $Pmnn$ avec les paramètres $a = 3,944$; $b = 4,447$; $c = 10,648$ Å.

Dans cette structure, les atomes d'indium sont groupés par paires In-In, dans lesquelles ils sont liés par covalence (distances In-In = 2,80 Å). Chaque atome d'indium est dans un site tétraédrique formé par 3 atomes de soufre et l'autre atome de la paire. La moyenne des distances In-S est de 2,57 Å.

(e) In_3S_4

Ce composé est seulement signalé dans le diagramme de phase du système In-S établi par Stubbs *et al.* (1). Il ne serait stable qu'au-dessus de 370°C , température à laquelle il se formerait par une réaction eutectoïde entre In_6S_7 et In_2S_3 , et se décomposerait de façon péritectique à 840°C . Son existence n'est pas confirmée par Duffin et Hogg (12). Et cependant, le phénomène thermique observé à 840°C doit nécessairement correspondre à une phase de composition comprise entre In_6S_7 et In_2S_3 .

Préparation des Echantillons

Les échantillons sont préparés directement à partir d'indium à 99,99% et de soufre en poudre de même pureté. Les mélanges sont introduits dans de petits tubes que l'on scelle sous vide.

Le chauffage est conduit très progressivement pour atteindre au moins 1000°C en trois jours afin que la combinaison soit totale. Dans un premier temps, tous les échantillons sont refroidis jusqu'à la température ambiante. Le composé In_2S_3 a été également préparé par trempe à des températures échelonnées entre 300 et 1200°C .

Dans les produits polycristallins ainsi obtenus, il est possible d'isoler des monocristaux de qualité convenable pour une étude cristallographique. Nous avons vérifié, par sonde Castaing, que la teneur en indium de ces monocristaux correspondait à la composition nominale des échantillons considérés.

Analyse Cristallographique

Les différents échantillons sont ensuite analysés par diffraction de rayons X. On observe les 4 phases suivants:

—pour 60 p.cent d'atomes de soufre, le composé In_2S_3 présente un diagramme dont les raies les plus fortes s'interprètent dans un réseau cubique à faces centrées du type spinelle avec $a = 10,780$ Å. Les raies supplémentaires de surstructures sont faibles (Tableau I). Elles existent quelle que soit la température de trempe entre 300 et 1200°C . Contrairement à Huber (7), nous n'observons donc pas la surstructure désordonnée de type spinelle par trempe de In_2S_3 liquide.

—pour 59–57 p.cent d'atomes de soufre, nous observons une phase cubique de type spinelle, sur laquelle nous reviendrons plus loin.

TABLEAU I
DIFFRACTOGRAMME DE POUDRE DE $\text{InS}_{1,4}$ ET DE In_2S_3

$\text{InS}_{1,4}$				In_2S_3			
Angles (°)	<i>I</i>	<i>d</i>	Indices cubiques	Angles (°)	<i>I</i>	<i>d</i>	Indices quadratiques
7°	40	6,32	111	7°	60	6,32	013
				8,55	40	5,181	112
				10,90	5	4,073	008
				11,15	5	3,983	107
11,60	65	3,831	220	11,55	70	3,841	200-116
13,70	100	3,252	311	13,60	100	3,276	213-109
14,30	30	3,118	222	14,20	50	3,140	206
				16,0	10	2,794	1.1.10
16,60	70	2,696	400	16,50	80	2,712	220-00.12
				17,60	10	2,547	301
18,10	20	2,479	331	18,00	30	2,492	303
							219
				18,90	20	2,378	305
				19,40	10	2,310	314
				20,15	20	2,236	307
20,50	45	2,199	422	20,40	45	2,210	20.12
				21,30	10	2,120	231
21,80	80	2,074	511	21,70	80	2,083	233
				22,45	10	2,017	00.16
23,80	90	1,909	440	23,75	90	1,912	400
				24,55	5	1,854	404
25,00	20	1,822	531	24,90	40	1,829	143
26,95	20	1,699	620	26,80	30	1,708	240
				27,50	15	1,668	244
28,00	50	1,641	533	27,85	25	1,641	419
28,35	20	1,622	622	28,20	40	1,630	20.18
29,75	50	1,5522	444	29,60	50	1,5594	40.12

—pour 54 p.cent d'atomes de soufre, nous retrouvons la phase In_6S_7 .

—pour 50 p.cent d'atomes de soufre, existe la phase InS .

A.T.D.

Les différents échantillons sont analysés en température croissante avec un appareil d'A.T.D. (Fig. 1). On note entre In et In_2S_3 cinq invariants à 155, 650, 685, 780, 850°C, tandis que In_2S_3 fond à 1100°C de façon congruente.

—l'invariant à 155°C que l'on retrouve entre 0 et 50 p.cent d'atomes de soufre,

correspond à l'eutectique dégénéré situé au voisinage de l'indium.

—l'invariant à 650°C est le palier monotectique d'une zone de démixtion liquide-liquide allant de 45 à 10 p.cent d'atomes de soufre.

—685°C est la température de l'invariant correspondant à la décomposition péritectique de InS , ce que l'on vérifie en effectuant des trempes à 700°C.

—780°C est la température de l'invariant correspondant à la décomposition péritectique de In_6S_7 . On le vérifie par des trempes à 800°C.

—l'invariant à 850°C, observé entre 54 et

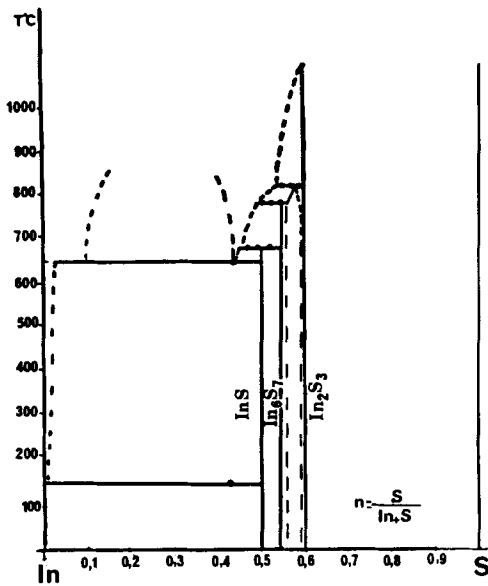


FIG. 1. Diagramme de phase du système In-S.

60 p.cent d'atomes de soufre restait sans explication dans les précédentes description, ou était attribué à une phase hypothétique de composition In₃S₄ (1). Nous avons donc particulièrement étudié ce domaine de compositions, en relation avec notre observation d'une phase de type spinelle.

Signalons que les températures que nous observons correspondent très sensiblement à celles observées par Stubbs *et al.* (1).

Étude de la zone 57-60 p.cent d'atomes de soufre soit entre les compositions In₃S₄ et In₂S₃

Les compositions InS_{1,33}, InS_{1,40}, InS_{1,45} sont préparées et refroidies lentement. Leurs diagrammes de rayons X sont analogues à celui de In₂S₃; toutefois, les faibles réflexions de la surstructure quadratique disparaissent, et toutes les réflexions restantes sont caractéristiques du réseau cubique à faces centrées de type spinelle. De plus, nous observons que le paramètre *a* diminue régulièrement de In₂S₃ à In₃S₄,

montrant la présence d'une solution solide. La variation du paramètre est reproduite sur la Fig. 2.

La solution solide n'atteint pas la composition InS_{1,33} dont le diagramme de rayons X contient également les raies caractéristiques de la phase In₆S₇.

Pour des produits trempés à 800°C, la solution solide se localise autour de la composition InS_{1,40}. Au-dessus de 850°C, on n'observe que la phase In₂S₃ et pas de solution solide. L'invariant à 850°C correspond donc à la décomposition péritectique de la solution solide dont l'étendue est vraisemblablement réduite à cette température à la seule composition InS_{1,40}. Contrairement à ce qu'avaient observé Stubbs *et al.* (1) pour leur composé hypothétique In₃S₄, cette phase spinelle se conserve dans des matériaux refroidis lentement, ou recuits à 350°C. Elle est donc stable à la température ordinaire.

Étude structurale

Pour confirmer la présence d'une phase non stoechiométrique de type spinelle, nous avons entrepris l'étude structurale

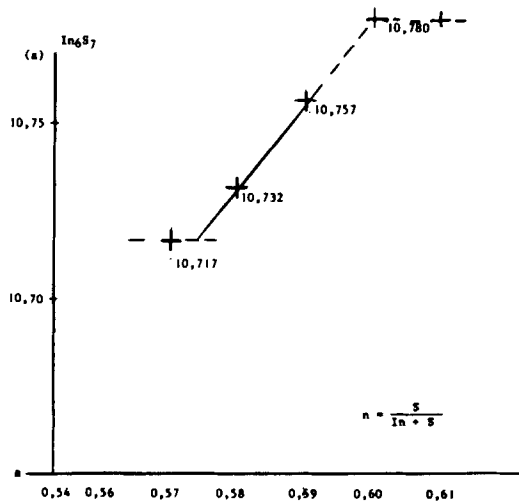


FIG. 2. Variation de paramètres des termes de la solution solide de type spinelle.

d'un monocristal, prélevé dans un échantillon de composition nominale $\text{InS}_{1,40}$.

Les diagrammes de diffraction en chambre de précession mettent en évidence une maille de symétrie cubique $a = 10,728 \text{ \AA}$. Les réflexions observées permettent d'attribuer le groupe spatial $Fd\bar{3}m$ à cette maille.

Les intensités des réflexions ont été mesurées avec le rayonnement $\text{MoK}\alpha$ sur un diffractomètre à 4 cercles jusqu'à un angle σ maximal de 35° . Chaque réflexion est corrigée du facteur de Lorentz-polarisation.

Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux des atomes neutres, corrigés de la diffusion anormale, donnés par les Tables Internationales (15). La petite taille du cristal permet de négliger les corrections d'absorption ($\mu = 104 \text{ cm}^{-1}$ pour $\text{MoK}\alpha$).

Parmi les réflexions indépendantes observées, 119 répondent au critère statistique $I > 3\sigma(I)$.

Notre hypothèse de travail a été de placer les atomes de soufre en position $32e$ et les atomes d'indium en position tétraédrique $8a$ et octaédrique $16d$, comme dans une structure de type spinelle.

En libérant les facteurs d'occupation des sites des atomes, les atomes de soufre remplissent le site $32e$ et les atomes d'indium remplissent le site octaédrique $16d$. Par contre, le site tétraédrique $8a$ n'est que partiellement occupé par l'indium.

L'affinement a été réalisé à l'aide du

programme XFLS (16) en veillant à ne pas faire varier conjointement des paramètres liés par des facteurs de corrélation trop élevés. Pour les 119 réflexions indépendantes, en donnant aux atomes des facteurs d'agitation thermique isotrope, le facteur R atteint la valeur de 0,049. Nous avons vérifié par une série de Fourier des différences ($F_o - F_c$) l'absence d'atomes supplémentaires.

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'occupation des sites ainsi que les facteurs d'agitation thermique sont donnés dans le Tableau II. Les distances interatomiques sont données dans le Tableau III.

Il s'agit d'une structure spinelle présentant des lacunes uniquement sur les sites tétraédriques.

Conclusion

Le cristal étudié, de composition $\text{In}_{2,77}\text{S}_4$, soit $\text{InS}_{1,44}$, possède une structure spinelle lacunaire sur les seuls sites tétraédriques.

Afin d'équilibrer les charges des atomes, on doit admettre la présence d'une fraction d'atomes d'indium à l'état monovalent: $\text{In}_{0,155}^{\text{I}}\text{In}_{2,615}^{\text{III}}\text{S}_4$. Compte tenu de la tendance de l'indium monovalent à occuper des sites de coordinance supérieure à ceux des sites de l'indium trivalent, il semblerait logique de localiser l'indium monovalent sur les sites octaédriques. On aurait ainsi ($\text{In}_{0,155}^{\text{I}}\text{In}_{1,845}^{\text{III}}$) en $16d$, et ($\text{In}_{0,77}^{\text{I}}\square_{0,33}$) en $8a$. Les distances interatomiques In-S observées—2,46 Å pour le site tétraédri-

TABLEAU II
COORDONNÉES ATOMIQUES RELATIVES, FACTEUR D'AGITATION THERMIQUE ET FACTEURS D'OCCUPATION DES SITES

	Position	x	y	z	β	Facteur d'occupation
S	32e	0,2574(3)	0,2574	0,2574	1,38(2)	1
In(1)	8a	0,125	0,125	0,125	1,88(2)	0,77(1)
In(2)	16d	0,5	0,5	0,5	2,14(2)	1,00(3)

TABLEAU III
DISTANCES INTERATOMIQUES

Site 8a		Site 16d	
In(1)-S	2,462(1)	In(2)-S	2,601(1)
S-S	4,021(2)	S-S	3,794(2)
		S-S	3,560(2)

que et 2,60 Å pour l'indium octaédrique—correspondent exactement à celles que l'on observe habituellement pour l'indium trivalent dans les sites correspondants. En effet, l'indium monovalent, malgré son rayon nettement supérieur à celui de l'indium trivalent, ne peut se manifester nettement en raison de sa faible proportion. Mais cela peut encore signifier que les deux valences de l'indium se répartissent également sur les deux types de sites, ou même que l'on ait affaire à un état de valence mixte.

On notera, d'autre part, dans le domaine d'homogénéité, la contraction du paramètre de la maille spinelle pour des teneurs en indium croissantes, c'est à dire pour des proportions croissantes en indium monovalent. Cette évolution, en opposition avec ce que l'on peut prévoir des rayons de l'indium dans ses deux valences, peut être interprétée par le remplissage progressif des sites métalliques qui conduit à un accroissement parallèle des forces interréticulaires.

La limite inférieure du domaine devrait être la composition In_3S_4 , correspondant au remplissage des sites métalliques. Il semble qu'elle ne soit pas atteinte dans nos conditions expérimentales, car nous obtenons toujours le mélange du type spinelle et de In_6S_7 pour cette composition.

La limite supérieure ne doit pas être la composition In_2S_3 , pour laquelle nous observons toujours la surstructure quadratique. Mais il nous est impossible d'évaluer

l'étendue de la zone diphasée entre In_2S_3 et la phase type spinelle: elle est probablement très étroite.

Le sulfure In_2S_3 possède une très forte tension de dissociation. Chauffé à haute température, il perd facilement du soufre, ce qui explique la confusion qui s'est manifestée fréquemment dans la littérature et a conduit à le décrire sous une forme spinelle dont le paramètre a est variable, et à envisager diverses formes de haute température.

References

1. M. F. STUBBS, J. A. SCHUFFE, A. J. THOMPSON, ET J. M. DUNCAN, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1441 (1952).
2. A. THIEL ET H. LUCKMANN, *Z. Anorg. Chem.* **172**, 353 (1928).
3. H. HAHN ET W. KLINGLER, *Z. Anorg. Chem.* **260**, 97 (1949).
4. C. J. M. ROOYMANS, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **11**, 78 (1959).
5. G. A. STEIGMAN, H. H. SUTHERLAND, ET J. GOODYEAR, *Acta Crystallogr.* **19**, 967 (1965).
6. H. HATWELL, G. OFFERGELD, C. HERINCKX, ET J. VAN CAKERBERGHE, *C.R. Acad. Sci. Sér. C* **252**, 3586 (1961).
7. M. HUBER, *C.R. Acad. Sci. Sér. C* **253**, 471 (1961).
8. K. D. KUNDRA ET S. ZALI, *Phys. Status Solidi (a)* **36**, 517 (1976).
9. W. KLEMM ET H. U. V. VOGEL, *Z. Anorg. Chem.* **219**, 45 (1934).
10. J. H. C. HOGG ET W. J. DUFFIN, *Acta Crystallogr.* **23**, 111 (1967).
11. K. SCHUBERT, E. DÖRRE, ET E. GÜNZEL, *Naturwissenschaften* **448** (1954).
12. W. J. DUFFIN ET J. H. C. HOGG, *Acta Crystallogr.* **20**, 566 (1966).
13. H. HAHN ET G. FRANCK, *Z. Anorg. Chem.* **278**, 340 (1955).
14. A. LIKFORMAN, Thèse de Doctorat d'Etat en Pharmacie, Université René Descartes, Paris (1977).
15. International Tables for X-ray Crystallogr. Vol. IV, Birmingham, Kynoch Press (1974).
16. XFLS, P. BECKER, P. COPPENS, *Acta Crystallogr. A* **31**, 417 (1975).
17. R. DIEHL, C-D. CARPENTIER, ET R. NITSCHKE, *Acta Crystallogr.* **B32**, 1257 (1976).