

Transitions de la forme de haute température α de In_2Se_3 , de part et d'autre de la température ambiante

ANNA LIKFORMAN,* PAUL-HENRI FOURCROY,*
MICHELINE GUITTARD,* JEAN FLAHAUT,*
RAYMOND POIRIER,† ET NICOLAS SZYDLO†

* *Laboratoire de Physique et Laboratoire de Chimie Minérale Structurale (Laboratoire associé au CNRS n° 200), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de l'Université René Descartes, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France*; † *Laboratoire Central de Recherches, Thomson C.S.F., Domaine de Corbeville, 91400 Orsay, France*

Received April 6, 1979; in final form August 1, 1979

The high-temperature form of In_2Se_3 , α , encompasses several hexagonal or rhombohedral polytypes, having the same fundamental basis, hexagonal $a_1 = 4.02 \text{ \AA}$ and $c_1 = 9.56 \text{ \AA}$, and having c parameters which are integral multiples of c_1 . The α form is stable above 550°C . Its transformation into $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ is relatively slow, and only possible just below the transition temperature—between about 400 and 550°C . At ordinary temperature, it exists in a metastable state, but on heating a transformation occurs at 200°C involving the formation of a new form, $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$, which seems also to be metastable. This again exists in several polytypic forms depending on the type of parent α form. The $\alpha(2)$ polytype has a metal/nonmetal transition at 200 K .

Plusieurs variétés de In_2Se_3 ont été décrites. Mais une réelle confusion existe dans leurs caractères cristallins et dans leurs conditions de transformations réciproques. Pour tenter de clarifier la situation, nous ne retiendrons des travaux passés que ceux qui ont porté sur des espèces préalablement caractérisées par étude cristallographique d'un monocristal. Nous ne citerons dans le Tableau I que les formes de In_2Se_3 qui, ainsi définies, ont été observées au moins par deux auteurs. Les diverses nomenclatures utilisées y sont précisées, ainsi que celle que nous proposons.

Il s'en dégage deux variétés essentielles, susceptibles d'être observées à la température ordinaire.

La variété γ est hexagonale, de paramètres:

$$a = 7,11 \text{ \AA}, \quad c = 19,3 \text{ \AA}, \quad Z = 6.$$

Elle a pour groupe spatial $P6_1$, et sa structure vient d'être décrite par Likforman *et al.* (1). Elle avait déjà été observée par Semiletov (10) et par Slavnova et Eliseev et Slavnova *et al.* (11, 12). Mais la structure établie par Semiletov à partir de diagrammes de diffraction d'électrons est fautive.

La variété α est constituée de plusieurs termes polytypiques. Le terme le plus simple, que nous désignons par $\alpha(1)$, est hexagonal de paramètres (Likforman *et al.* (2)):

$$a_1 = 4,00 \text{ \AA}, \quad c_1 = 9,56 \text{ \AA}.$$

TABLEAU I
NOMENCLATURE DES DIVERSES VARIÉTÉS DE In_2Se_3 ^a

Auteurs	Hex.: $a = 4,02$ $c = 9,56$	Hex.: $a = 4,02$ $c = 19,12$	Rhomb.: $a = 4,02$ $c = 28,76$	Hex.: $a = 7,11$ $c = 19,34$ $P6_1$
Semiletov (10)				β
Slavnova <i>et al.</i> (11, 12)				β
Osamura <i>et al.</i> (5)			α	—
Popovic <i>et al.</i> (4)		$\alpha(H)$	$\alpha(R)$	—
Likforman <i>et al.</i> (2)	I	II	—	III
Likforman (9)	A'	A	—	B
Van Landuyt <i>et al.</i> (8)	—	α	—	γ
Nomenclature proposée	$\alpha(1)$	$\alpha(2)$	$\alpha(3)$	γ

^a Les mailles indiquées résultent d'études sur monocristaux.

Les trois autres termes observés jusqu'ici ont des mailles hexagonales ou rhomboédriques qui ont le même paramètre a , et des paramètres c multiples simples du précédent: il s'agit à l'évidence de polytypes, d'autant que leurs conditions de formation sont très semblables (cf Sect. 2).

L'un de ces termes, $\alpha(2)$, déjà décrit par Hahn (3), a une maille hexagonale de paramètre $c_2 = 2c_1$, et de groupe spatial $P6_3/mmc$. Un autre terme, $\alpha(3)$, a été observé par Popovic *et al.* (4) et sans doute aussi par Osamura *et al.* (5); il est rhomboédrique avec une maille hexagonale équivalente de paramètre $c_3 = 3c_1$; mais le groupe spatial est $R\bar{3}m$ pour Popovic *et al.*, et $R3m$ pour Osamura *et al.* La structure décrite par ces derniers fait intervenir une alternance de sites tétraédriques et de sites octaédriques pour l'indium; résolue avec un facteur R relativement élevé ($R = 0.18$), elle demande à être confirmée.

Enfin, nous venons d'isoler un monocristal d'un quatrième terme polytypique, $\alpha(4)$ dont les diagrammes de Weissenberg et de precession révèlent une symétrie trigonale sans conditions particulières d'extinction avec $a_4 = a_1$ et $c_4 = 4c_1$. L'étude structurale de cette forme est actuellement en cours.

En conclusion. La variété α fait intervenir des termes polytypiques, dont les mailles hexagonales ou rhomboédriques ont pour paramètres:

$$a = a_1, \quad c = nc_1, \text{ avec } n = 1, \dots, 4.$$

La variété γ a une maille hexagonale de paramètres:

$$a \approx a_1 3^{1/2}, \quad c \approx 2c_1.$$

Conditions de stabilité

Beaucoup d'auteurs admettent que la variété α est la forme stable à la température ordinaire. C'est qu'en effet, lorsqu'on fait la synthèse de In_2Se_3 par union des éléments, à des températures de 600–800°C, et qu'on refroidit sans précaution spéciale, c'est toujours cette forme qui est obtenue.

Cependant, lorsque In_2Se_3 est préparé directement à partir des éléments, en ampoule scellée, à des températures constantes, et que le chauffage est terminé par une trempe, on obtient les variétés suivantes:

temp. de préparation:	300	400	500	600	700°C
forme obtenue:	γ	γ	γ	α	α

Ces résultats établissent que In_2Se_3 α est la variété stable à haute température.

Au delà de 700°C , il se produit souvent des phénomènes de dissociation, même lorsque le matériau est maintenu en ampoule scellée. Ceci explique que Slavnova et Eliseev, Slavnova *et al.* (11, 12) et Gujiev et Medvedeva (13) aient observé à haute température deux autres variétés, désignées par γ et δ , qui sont en réalité des produits de dissociation, γ étant probablement In_5Se_7 , et δ étant certainement In_6Se_7 , qui possède la même maille monoclinique, et dont la structure a été résolue par Hogg (14).

La transformation de In_2Se_3 α en γ , au cours du refroidissement, est relativement lente, et ne se produit que si l'on recuit In_2Se_3 α peu au-dessous de la température de transition, par exemple vers $450\text{--}500^\circ\text{C}$.

A plus basse température, la vitesse de la réaction devient très lente, et la transformation n'a plus lieu. A l'inverse, la transformation de γ en α au cours d'un échauffement à vitesse constante (5° par minute) ne se manifeste pas en ATD par un pic endothermique, bien qu'elle ait effectivement lieu comme on peut l'observer, soit en trempant le produit obtenu par exemple vers 600°C , soit en effectuant un examen en chambre de diffraction de rayons X en température croissante Guinier Lenné

(Fig. 1). Il est probable que la cinétique de cette transformation est encore trop petite pour donner lieu à un phénomène thermique appréciable en ATD.

La nature du polytype formé à $600\text{--}700^\circ\text{C}$ paraît dépendre en partie de la composition. En effet, l'étude d'échantillons légèrement plus pauvres en sélénium montre:

(1) l'existence d'un petit domaine d'homogénéité InSe_x avec $1,4 < x \leq 1,5$, prouvé par les variations suivantes des paramètres cristallins (évalués dans la maille de $\alpha(2)$):

x	1,40	1,45	1,50
a (Å)	4,07	4,04	3,99
c (Å)	20,4	19,3	18,8

La formule de la solution solide peut s'écrire



et fait nécessairement intervenir de l'indium monovalent de rayon supérieur à l'indium trivalent.

Le mécanisme de cette solution solide ne pourra être décrit que lorsque la structure cristalline aura été résolue. Cependant, pour expliquer la très forte augmentation des paramètres lorsque la proportion d'indium

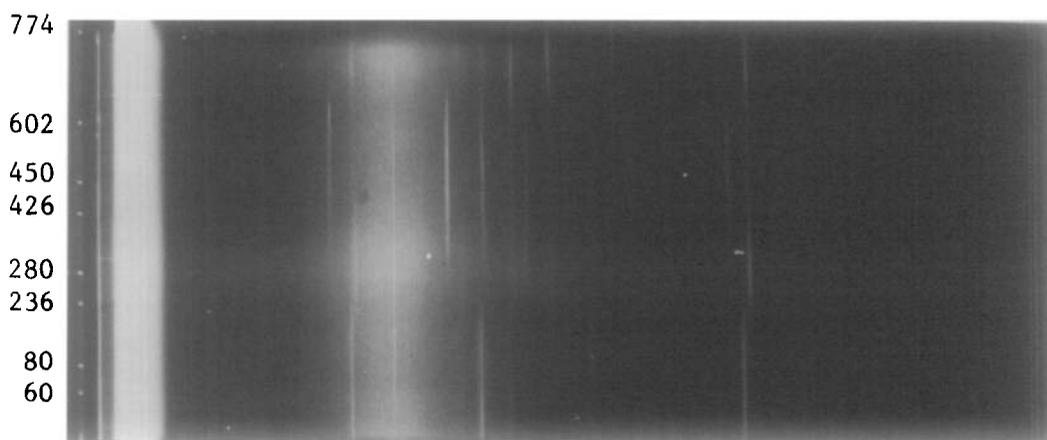


FIG. 1. Diagramme de Guinier Lenné de $\alpha(2)$, entre la température ambiante et 774°C . Le produit de départ In_2Se_3 $\alpha(2)$ se transforme à 200°C en In_2Se_3 β qui lui-même se transforme en In_2Se_3 γ vers 350°C . Enfin à 550°C apparaît la forme α de haute température.

croît, on peut envisager que le réseau d'atomes de sélénium reste saturé et que les atomes d'indium supplémentaires viennent en position interstitielle.

(2) l'évolution du type cristallin avec la composition: à 600°C, pour $x = 1,50$ on a surtout le terme $\alpha(2)$ et de faibles proportions de $\alpha(3)$ et de $\alpha(4)$. Pour $x = 1,40$, on a essentiellement le terme $\alpha(1)$.

En conclusion. La variété α de In_2Se_3 est stable à température supérieure à 550°C. Elle donne alors naissance à un domaine d'homogénéité. Pour la composition $\text{InSe}_{1.50}$, c'est principalement le polytype $\alpha(2)$ qui est observé, tandis que pour les compositions plus pauvres en sélénium, c'est le polytype $\alpha(1)$.

C'est donc sur la forme $\alpha(2)$ que la plupart des auteurs ont travaillé, et c'est sur elle que portent les études qui suivent.

Etude des propriétés de In_2Se_3 $\alpha(2)$ à l'échauffement

Miyazawa et Sugaike (6) ont étudié des monocristaux ayant un réseau hexagonal de paramètres:

$$a = 4.01 \text{ \AA}, \quad c = 19.2 \text{ \AA},$$

et qui répond donc aux caractères cristallins de $\alpha(2)$.

Ces auteurs ont observé une remarquable transition à 200°C. Elle se manifeste par une contraction brutale de l'échantillon, qui est anisotrope, et environ quatre fois plus importante le long de l'axe c que dans le plan (0001). Simultanément se produisent une diminution abrupte de la conductivité électrique, le long des plans (0001) et une augmentation de la constante de Hall d'environ six fois sa valeur. Enfin un pic endothermique est observable par analyse thermique différentielle d'un échantillon pulvérulent. Au refroidissement les phénomènes inverses ont lieu, mais avec une hystérèse d'environ 100°C. Les auteurs ne donnent pas d'explication de cette transition, qu'ils supposent

être une transformation du 1^{er} ordre. Nous appellerons, β , dans la suite de ce travail, la phase obtenue dans ces conditions—en accord avec Popovic *et al.* (4) et avec Van Landuyt *et al.* (8).

En 1971, Popovic *et al.* (4) observent à 200°C une transformation analogue, en partant d'échantillons de $\alpha(2)$ ou de $\alpha(3)$, avec une contraction du paramètre c de 1.85%, et du paramètre a d'environ 0.8%. Au refroidissement, la transformation inverse a lieu entre 90 et 60°C. Cependant, s'il a été impossible de tremper la phase β obtenue à partir de monocristaux, il semble que celle-ci peut être ramenée à la température ordinaire lorsque l'on trempe des échantillons polycristallins, pulvérulents ou comprimés—phénomène difficile à comprendre. Le diagramme de diffraction de rayons X de la phase β , réalisé à 205°C, à partir de $\alpha(3)$, reste rhomboédrique avec, en notation hexagonale

$$a = 4,00 \text{ \AA}, \quad c = 28,33 \text{ \AA}.$$

Les intensités des réflexions sont comparables à celles de $\alpha(3)$, avec un renforcement de 01 $\bar{1}$,5 qui devient très intense, et un affaiblissement de 10 $\bar{1}$,4.

Nous avons, de notre côté, soumis un échantillon polycristallin de $\alpha(2)$ aux examens suivants. La dilatométrie montre à 220°C une rapide contraction, de l'ordre de 2%, en accord avec les observations précédentes. L'analyse thermique présente, à cette même température, un pic endothermique. Mais il faut signaler que des pics analogues existent pour des températures peu différentes, dans les régions du diagramme de phase situées de part et d'autre de In_2Se_3 : du côté riche en sélénium, se manifeste à 220°C l'eutectique dégénéré au niveau du sélénium; du côté pauvre en sélénium, on observe un changement de phase à 190°C.

Enfin, l'examen en chambre de diffraction de rayons X chauffante, Guinier Lenné, montre une transformation nette du

diagramme de diffraction vers 200°C . La phase β qui apparaît alors se conserve jusque vers 350°C , température à laquelle elle se transforme en $\text{In}_2\text{Se}_3 \gamma$ c'est-à-dire en la forme qui est normalement stable dans ce domaine de température, entre la température ambiante et 550°C . Il est possible d'isoler cette forme β par trempe de In_2Se_3 pulvérulent chauffé entre 200 et 350°C . Le diffractogramme est assez semblable à celui de $\alpha(2)$ —toutes les réflexions étant déplacées vers les grands angles de Bragg. La contraction qui en résulte est la même pour les deux paramètres a et c , et voisine de 1%. Mais nous ne pouvons déduire du diagramme la nature de la nouvelle maille. La plupart des réflexions se conservent après la transition, excepté une raie intense, $01\bar{1},2$ de $\alpha(2)$ qui disparaît presque totalement tandis que $01\bar{1},5$ et $01\bar{1},6$ qui étaient faibles dans $\alpha(2)$ ne semblent plus exister.

Ces modifications des diagrammes sont différentes de celles observées par Popovic *et al.* à partir de $\alpha(3)$. Il semble donc que la variété β soit en réalité formée de plusieurs termes, en relation avec les termes polytypiques qui leur ont donné naissance.

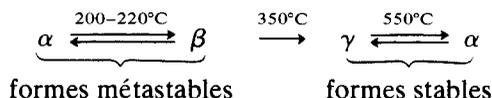
Un chauffage de durée suffisante de $\text{In}_2\text{Se}_3 \beta$ au dessous de la température de transition, à 100°C par exemple, conduit à nouveau à la forme α de départ. La transformation α/β est donc réversible.

La formation vers 200°C d'une forme de structure proche de celles des formes α , est à rapprocher de l'observation faite par Van Landuyt *et al.* (7, 8) par microscopie électronique. Partant de cristaux de α ,¹ ils observent par échauffement une transformation qui se manifeste, sur les diagrammes de diffraction, au-dessus de 200°C , par des phénomènes de diffusion intenses. Des lignes de diffusion passent par les taches de diffraction de α . Par refroidissement au-dessous de la transition, ces lignes

se résolvent en taches qui divisent en parties rationnelles l'espace compris entre deux taches fondamentales voisines. Différentes périodes ont été observées dans la structure unidimensionnelle ainsi formée: la distance entre deux taches fondamentales peut être divisée en huit ou neuf parties égales, correspondant à des périodes de 28,0 et 31,5 Å. Puis, par refroidissement complet à la température ordinaire, le cristal se transforme brutalement au-dessous de 60°C en la forme α , et toute tache de surstructure disparaît. Il paraît probable que les structures à lignes diffuses qui se manifestent au-dessus de 200°C , correspondent aux formes β observées par Popovic *et al.* et par nous-mêmes.

En conclusion. Les différents polytypes de la variété α subissent vers 200°C une transition de phase d'un type probablement assez particulier, accompagnée d'une importante contraction du volume et d'une nette diminution de la conductivité électrique. Cette transition paraît réversible. Les structures des formes β ainsi obtenues paraissent dépendre du polytype de départ, et sont en étroite relation avec les structures de ceux-ci. Les formes β , comme les formes α qui leur ont donné naissance, sont nécessairement métastables au voisinage de la température ambiante.

Finalement, en partant de la variété α , on observe par élévation de température, les transformations suivantes:



Etude des propriétés de $\text{In}_2\text{Se}_3 \alpha(2)$ par refroidissement

Notre étude a porté sur des échantillons monocristallins de $\alpha(2)$, préalablement identifiés par diffraction de rayons X. Leurs dimensions sont de $4 \times 2 \times 0,5$ mm environ. Ils ont été obtenus à partir de monocristaux

¹ Les auteurs n'indiquent pas la valeur du paramètre c .

de la forme de basse température, par un recuit à 800°C suivi d'une trempe. Les paramètres valent

$$a = 4,00 \text{ \AA}, \quad c = 19,10 \text{ \AA}.$$

Nous avons tout d'abord entrepris une étude de la conductivité électrique à basse température. Dans ce but, des contacts électriques ont été réalisés par évaporation d'or sur les extrémités du cristal: les mesures sont donc effectuées parallèlement au plan (0001). Dans la gamme des températures explorées, les contacts sont ohmiques pour des courants inférieurs à 0,5 mA. L'échantillon est alimenté à courant constant, 0,1 mA, et la tension aux bornes est enregistrée en fonction de la température. Le cristal est placé dans un cryostat dont la température peut être programmée de la température ambiante à celle de l'azote liquide.

Au cours d'un refroidissement linéaire de 2°/mn une brutale augmentation de la conductivité électrique est observée à 200 K. Compte tenu de la précision sur la température, évaluée par la mesure de la tension aux bornes d'une diode d'arséniure de gallium alimentée à courant constant, la transition se produit dans un intervalle de température inférieur à 0,10°. (Fig. 2).

En faisant l'hypothèse que la phase semi-conductrice de température ambiante présente une conductivité intrinsèque, la pente de $\text{Log } V$ en fonction de $1/T$ correspond à une bande interdite de 0,2 eV.

Le diffractogramme de rayons X d'un monocristal, réalisé à 150 K, ne montre aucun changement par rapport à celui obtenu à la température ordinaire. La transition électrique n'est donc pas accompagnée d'un changement de phase. L'examen d'un cristal ayant subi plusieurs transitions montre d'ailleurs une parfaite conservation de l'état cristallin initial.

En conclusion. Le polytype $\alpha(2)$ de In_2Se_3 présente au refroidissement une transition électrique, semblable à une transition isolant métal. Nous ne disposons pas d'information

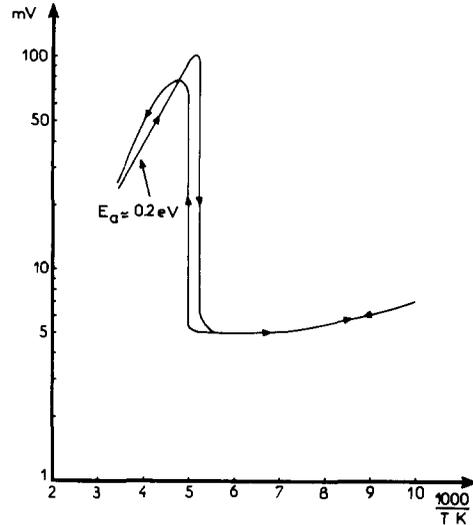


FIG. 2. Mesure de la conductivité électrique d'un monocristal de $\alpha(2)$. Courbe de la variation de la tension en fonction de l'inverse de la température pour $I = 0,1 \text{ mA}$.

sur le comportement des autres termes polytypiques.

Conclusions générales

Le sélénure d'indium In_2Se_3 manifeste un polymorphisme relativement complexe. La variété de haute température stable au-dessus de 550°C environ, est le siège d'un polytypisme, dont quatre termes sont jusqu'ici connus. Mais la structure cristalline d'aucun de ces termes n'a été décrite en raison des difficultés rencontrées dans l'obtention des monocristaux convenables.

Cette variété, métastable à la température ambiante, présente une grande stabilité apparente, liée à une vitesse de transformation pratiquement nulle. Dans ces conditions, elle est le siège, à l'échauffement, vers 200°C, d'une transformation de phase très particulière, en une variété " β ". Mais cette variété est elle-même formée de plusieurs termes, chacun d'eux étant obtenu à partir d'un polytype déterminé de la variété " α ". Ce n'est que vers 350°C que cette variété va donner naissance à la variété " γ "

de In_2Se_3 , normalement stable à basse température. Il faut donc admettre que les " $\text{In}_2\text{Se}_3 \beta$ " formés de façon transitoire sont eux-mêmes, comme les $\text{In}_2\text{Se}_3 \alpha$ dont ils dérivent, des espèces métastables.

La variété $\text{In}_2\text{Se}_3, \alpha(2)$, est le siège, au refroidissement, d'une variation brutale de la conductivité électrique, sans changement de phase, du type isolant-métal.

Références

1. A. LIKFORMAN, D. CARRÉ, ET R. HILLEL, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 1 (1978).
2. A. LIKFORMAN, D. MESSIN, M. GUITTARD, ET J. FLAHAUT, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **274**, 378 (1972).
3. H. HAHN, *Angew. Chem.* **65**, 538 (1953); H. HAHN ET G. FRANK, *Naturwissenschaften* **44**, 533 (1957).
4. S. POPOVIC, B. CELUSTOKA, ET D. BIDJIN, *Phys. Status Solidi A* **6**, 301 (1971).
5. K. OSAMURA, Y. MURAKAMI, ET U. TOMICE, *J. Phys. Soc. Japan* **21**, 1848 (1966).
6. H. MIYAZAWA ET S. SUGAIKE, *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 312 (1957).
7. J. VAN LANDUYT, G. VAN TENDELOO, ET S. AMELINCKX, *Phys. Status Solidi A* **26**, K99, K103 (1974).
8. J. VAN LANDUYT, G. VAN TENDELOO, ET S. AMELINCKX, *Phys. Status Solidi A* **30**, 299 (1975).
9. A. LIKFORMAN, Thèse Doctorat d'Etat en Pharmacie, Paris V (Nov. 1977).
10. S. A. SEMILETOV, *Sov. Phys. Crystallogr.* **5**, 673, et **6**, 158 (1961).
11. G. K. SLAVNOVA ET A. A. ELISEEV, *Russ. J. Inorg. Chem.* **8**, 861 (1963).
12. G. K. SLAVNOVA, N. P. LUZHAYA, ET Z. S. MEDVEDEVA, *Russ. J. Inorg. Chem.* **8**, 622 (1963).
13. T. N. GULIEV ET Z. S. MEDVEDEVA, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **1**, 848 (1965).
14. J. H. C. HOGG, *Acta Crystallogr. Sect. B* **27**, 1630 (1971).