

Étude du système $\text{La}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$: Description structurale des phases quaternaires et approche du diagramme de phase

M. GUITTARD, S. JAULMES, A. M. LOIREAU-LOZAC'H,
A. MAZURIER, F. BERGUER, ET J. FLAHAUT

*Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, associé au CNRS, UA
n°200—Faculté de Pharmacie Paris V, 4, avenue de l'Observatoire 75270
Paris Cedex 06, France*

Received July 18, 1984; in revised form December 4, 1984

A description and structural study of four quaternary compounds is furnished: $(\text{LaO})_4\text{Ga}_{1.33}\text{S}_4$ and $\alpha\text{-LaGaS}_2\text{O}$ have sheet structures, formed by (LaO) sheets and gallium sulfide sheets. $\text{La}_3\text{GaS}_3\text{O}$ has a ribbon structure, formed by (La_2O) ribbons inside a LaGaS_3 sulfide skeleton. In the three preceding compounds, oxygen is bound only to lanthanum, and gallium is bound only to sulfur. No such bond selectivity occurs in $\beta\text{-LaGaS}_2\text{O}$ and $\text{La}_{3.33}\text{Ga}_6\text{S}_{12}\text{O}_2$. An interpretation of the structural characteristics of the $\text{Ga}-(\text{O},\text{S})$ arrangements is presented in relation to the composition. A partial description of the phase diagram (for $\text{O}/(\text{O} + \text{S}) < 0.50$) is presented. The $\text{La}_2\text{O}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$ system is quasi-binary. The $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ system is a section in the ternary system, involving three-phase equilibria. A description of the cutectic valleys and of the ternary invariants is furnished. © 1985 Academic Press, Inc.

Introduction

Nous avons précédemment montré que des matériaux vitreux homogènes et massifs étaient obtenus dans de larges régions des systèmes $\text{R}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ (1) et $\text{R}_2\text{O}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$ (2), R désignant une terre rare. Dans les deux séries de systèmes, l'étendue de la zone formatrice de verres diminue lorsque le numéro atomique de la terre rare augmente. Cherchant à approfondir la connaissance de ces verres, nous avons porté notre choix sur les verres de lanthane, qui en plus de la grande étendue de leur zone de formation, ont l'avantage de pouvoir servir d'hôtes aux éléments fluorescents des lanthanides.

L'oxysulfure $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ étant une combinaison de l'oxyde La_2O_3 et du sulfure La_2S_3 , nous avons commencé par étudier les verres formés dans le système ternaire $\text{La}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$.

Cependant, nous avons constaté, d'une part, que la zone formatrice de verre s'étend à l'extérieur de ce ternaire vers les régions plus riches en Ga_2O_3 , et, d'autre part, que le système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ n'est pas un système quasi binaire, mais fait intervenir des équilibres triphasés. Dans ces conditions, nous avons élargi notre étude au système $\text{La}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ (Fig. 1). Ce système peut être traité comme un ternaire puisque la composition y est définie à l'aide de deux paramètres représentés en

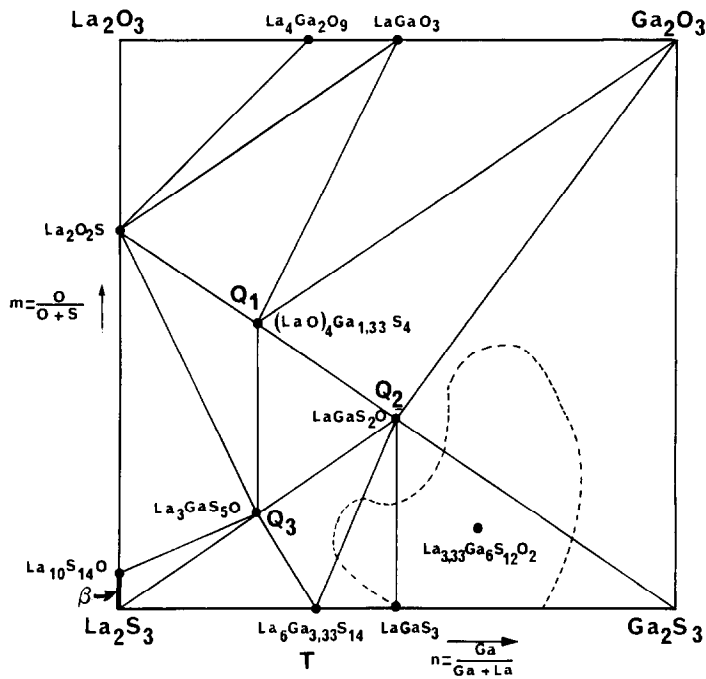


FIG. 1. Système La_2S_3 - La_2O_3 - Ga_2O_3 - Ga_2S_3 : emplacement du quasi binaire $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ - Ga_2S_3 , localisation des composés définis, et zone formatrice de verres, par trempe des liquides à 1150°C .

abscisses et en ordonnées par:

le rapport des cations $n = \text{Ga}/(\text{Ga} + \text{La})$ exprimé en atomes; et

le rapport des anions $m = \text{O}/(\text{O} + \text{S})$ exprimé en atomes.

Afin d'interpréter la forme particulière de la zone formatrice de verre à l'intérieur de ce système, et d'approcher les caractères structuraux des verres, nous avons entrepris la description structurale de tous les composés quaternaires et l'étude partielle du diagramme de phases.

Préparations

Les matériaux sont préparés à partir des quatre constituants La_2O_3 , La_2S_3 , Ga_2S_3 , et Ga_2O_3 .

Les oxydes La_2O_3 et Ga_2O_3 sont soumis à une calcination préalable. Le sulfure La_2S_3

est obtenu sous la forme γ , type Th_3P_4 , exempt d'oxygène, par action de sulfure d'hydrogène sur l'oxyde La_2O_3 , vers 1200°C , dans un dispositif à induction.

Le sulfure Ga_2S_3 est préparé en traitant $\text{GaO}(\text{OH})$ par un courant de sulfure d'hydrogène à 750°C , la préparation étant terminée par un bref chauffage jusqu'à la fusion, vers 1100°C suivi d'un refroidissement lent.

Le mélange des constituants est introduit dans de petits creusets de graphite, qui sont ensuite placés à l'intérieur de tubes de silice fermés à une extrémité, que l'on scelle sous une pression de 10^{-3} Torr. Le chauffage est réalisé dans un four à moufle, les ampoules étant en position verticale. La température est maintenue constante, entre 1100 et 1200°C pendant 2 hr. Puis les ampoules sont, soit trempées dans l'eau, soit recuites à des températures choisies en fonction des produits à obtenir.

Les échantillons sont soumis à un exa-

men cristallographique et à une analyse thermique différentielle.

Les monocristaux utilisés pour les résolutions structurales par diffraction de rayons X sont obtenus soit directement au cours des préparations (cas de $\text{LaGaS}_2\text{O}\beta$), soit après fusion à 1100°C et refroidissement très lent, en 7 jours (cas de $(\text{LaO})_4\text{Ga}_{1,33}\text{S}_4$), soit par action d'un large excès de KBr fondu à 1000°C sur le produit polycristallin (cas de $\text{La}_3\text{GaS}_5\text{O}$), soit enfin, à partir d'un verre de même composition obtenu par trempe du produit fondu, que l'on fait cristalliser par chauffage pendant un mois à 700°C , température peu supérieure à celle de la cristallisation (cas de $\text{La}_{3,33}\text{Ga}_6\text{S}_{12}\text{O}_2$). Les équilibres de phases à température élevée ont été suivis par diffraction de rayons X en température croissante (jusqu'à 1000°C), en chambre de Guinier Lenné. Dans ce but, l'échantillon est introduit en faible quantité dans une pallissade de fins tubes de silice scellés sous vide, qui est traversée par le faisceau de rayons X.

Études structurales

I. Description des phases cristallines quaternaires

Nous avons mis en évidence quatre composés quaternaires (Fig. 1) dont les structures cristallines ont été résolues (Tableau I). Les diffractogrammes, qui n'ont pas été décrits jusqu'ici, sont présentés dans les Tableaux II à V.

1.1. $(\text{LaO})_4\text{Ga}_{1,33}\text{S}_4$

Ce composé est difficile à obtenir à l'état pur. Il subit une décomposition péritectique à 1085°C , et les essais d'obtention à température supérieure conduisent, après trempe, à des mélanges de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et Ga_2S_3 . A température inférieure, sa formation est lente. Elle est facilitée par la présence d'un liquide en équilibre avec lui-même, ce qui explique son obtention plus aisée en présence d'un excès de Ga_2S_3 (cf. diagramme $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$, Fig. 4) qui donne un mélange de plus bas point de fusion.

Pour ces raisons, il est plus facilement

TABLEAU I
CARACTÉRISTIQUES STRUCTURALES DES COMPOSÉS QUATERNAIRES

Formule du composé	Groupe spatial	Paramètres (Å)	Environnements des métaux		Auteurs de l'étude structurale
			Gallium	Lanthane	
$(\text{LaO})_4\text{Ga}_{1,33}\text{S}_4$	Quadratique $P4/mmm$	$a = 4/12$ $c = 18/54$ $Z = 1$	4S	9:4 ox et 5S	Jaulmes (8)
$\text{LaGaS}_2\text{O}\alpha$ (ou $(\text{LaO})\text{GaS}_2$) (forme B.T.)	Orthorhombique $P2_1ab$	$a = 5/81$ $b = 5/85$ $c = 11/83$ $Z = 4$	4S	9:4 ox et 5S	Isotype de $(\text{LaO})\text{GaSe}_2$, décrit par Benazeth (20)
$\text{LaGaS}_2\text{O}\beta$ (forme H.T.)	Orthorhombique $Pmca$	$a = 5/542$ $b = 5/767$ $c = 11/443$ $Z = 4$	2 ox et 2S	10:2 ox et 8S	Jaulmes (16)
$\text{La}_3\text{GaS}_5\text{O}$ (ou $(\text{La}_2\text{O})(\text{LaGaS}_3)$)	Orthorhombique $Pnma$	$a = 10/78$ $b = 4/03$ $c = 19/95$ $Z = 4$	4S	8 ou 9 $\begin{cases} 8\text{S} \\ 1 \text{ ox et } 8\text{S} \\ 3 \text{ ox et } 5\text{S} \end{cases}$	Jaulmes (17)
$\text{La}_{3,33}\text{Ga}_6\text{S}_{12}\text{O}_2$	Quadratique $P42_1m$	$a = 9/351$ $c = 6/049$ $Z = 1$	4 $\begin{cases} 4\text{S} \\ 1 \text{ ox et } 3\text{S} \end{cases}$	8:1 ox et 7S	Mazurier (18)

obtenu, dans le système $\text{La}_2\text{O}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$ pour les compositions $n = 0,35$ à $n = 0,40$ que pour la valeur idéale $n = 0,25$. La trempe d'un liquide de composition $n = 0,35$ ou $n = 0,40$ conduit à un mélange d'un verre et de $(\text{LaO})_4\text{Ga}_{1,33}\text{S}_4$. Mais si ce mélange est recuit vers 800°C , le verre cristallise en formant les deux oxysulfures $(\text{LaO})_4\text{Ga}_{1,33}\text{S}_4$ et LaGaS_2O .

Ces difficultés de préparation expliquent que ce matériau ait pu être initialement décrit sous la composition $n = 0,40$ (15).

La meilleure méthode pour préparer $(\text{LaO})_4\text{Ga}_{1,33}\text{S}_4$ est de partir, non pas de l'oxysulfure $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ préformé et de Ga_2S_3 , mais du mélange de La_2O_3 , La_2S_3 et Ga_2S_3 , pris en proportions idéales et chauffé à 1000°C pendant 7 jours.

Ce composé possède une structure en feuillets décrite par Jaulmes (8). Elle est formée par l'alternance de feuillets (LaO) et de deux sortes de feuillets de sulfure de gallium, de compositions respectives (GaS_3) et $(\text{Ga}_{0,33}\text{S})$. Le feuillet (LaO) est formé de tétraèdres La_4O qui partagent les quatre sommets lanthane avec quatre tétraèdres voisins, en un arrangement quadratique. L'oxygène, situé au centre des tétraèdres, n'est lié qu'au lanthane. Les deux feuillets de sulfures de gallium sont constitués de tétraèdres GaS_4 partiellement lacunaires, dont les sites n'ont pas les mêmes taux d'occupation. Le gallium n'est lié qu'au soufre. Le diffractogramme de rayons X est décrit par Guittard *et al.* (19).

1.2. Composé LaGaS_2O α et β

Ce composé est dimorphe. La transition de phases, qui n'a pu être décelée par ATD, est située vers 830°C d'après les diagrammes de diffraction de rayons X en température croissante. Elle se produit facilement dans le sens des températures croissantes, plus lentement en températures décroissantes: un refroidissement à $5^\circ/\text{min}$ depuis 1100°C donne un mélange des deux variétés. La forme α de basse tempé-

ature ne peut être préparée à l'état pur qu'entre 750 et 830°C environ, par chauffage prolongé de mélange $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et Ga_2S_3 .

La structure de la variété de haute température, β (Tableau II), a été précédemment décrite par Jaulmes (16). Elle est formée de rubans parallèles de tétraèdres GaO_2S_2 . Chaque tétraèdre partage ses deux sommets oxygène avec deux tétraèdres voisins. L'atome de lanthane a une coordination élevée; il est lié à deux atomes d'oxygène et huit atomes de soufre.

La variété de basse température, α (Tableau III), est, d'après son diffractogramme de poudre, isotype du composé sélénié équivalent $(\text{LaO})\text{GaSe}_2$, dont la structure est décrite par Bénazeth *et al.* (20). Sa formule doit être écrite $(\text{LaO})\text{GaS}_2$ afin de

TABLEAU II
DIAGRAMME DE POUDRE DE $\text{LaGaS}_2\text{O}\beta$
(FORME DE HAUTE TEMPÉRATURE)

d (Å)	I/I_0	Indices
5,15	54	011
4,06	21	012
3,981	21	102
3,772	86	111
3,276	100	112
3,181	34	013
2,884	4	020
2,860	23	004
2,796	19	021
2,760	100	113
2,563	43	014
2,533	41	104
2,493	83	121
2,440	10	211
2,330	63	122
2,296	33	023
2,120	10	123
2,083	40	213
2,030	2	024
1,988	81	115
1,963	29	221
1,924	14	030
1,909	13	124
1,879	28	222
1,823	2	032
1,809	15	016

TABLEAU III
DIAGRAMME DE POUDRE DE $(\text{LaO})\text{GaS}_{2\alpha}$
(FORME DE BASSE TEMPÉRATURE DE LaGaS_2O)

d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I ₀	Indices
5/82	5/81	3	010
5/32	5/31	2	011
3/91	3/89	2	111
3/373	3/378	100	112
3/270	3/264	8	013
2/947	2/955	70	004
2/910	2/906	90	200
2/829	2/846	90	113
2/380	2/365	25	005
2/342	2/343	8	023
2/070	2/072-2/058	80	204-220
2/037	2/027	15	221
1/981	1/970	8	006
1/938	1/943	15	222
1/906	1/918	15	031
1/854	1/846	7	032
1/840	1/840	7	302
1/822	1/816	6	311
1/771	1/777	7	116
1/757	1/755	17	312
1/675	1/669	9	133
1/664	1/666	7	313

mettre en évidence le groupement (LaO) qui constitue un feuillet semblable à celui de $(\text{LaO})_4\text{Ga}_{1,33}\text{S}_4$. Ce feuillet alterne avec un feuillet de sulfure formé de tétraèdres GaS_4 qui partagent leurs arêtes en un arrangement complètement ordonné, à la différence de celui de $(\text{LaO})_4\text{Ga}_{1,33}\text{S}_4$.

Ainsi, tandis que dans la variété β de haute température, l'atome de gallium et l'atome de lanthane sont simultanément liés au soufre et à l'oxygène, dans la variété α de basse température, les liaisons deviennent sélectives, l'oxygène n'est lié qu'au lanthane et le gallium qu'au soufre.

1.3. Composé $\text{La}_3\text{GaS}_5\text{O}$ ou $(\text{La}_2\text{O})\text{LaGaS}_5$

Dans la structure de ce composé, décrite par Jaulmes *et al.* (17), des rubans (La_2O) formés par l'association de tétraèdres La_4O sont disposés parallèlement dans un réseau

soufré de composition LaGaS_5 . Ces rubans résultent d'une dislocation périodique des feuillets (LaO).

Cette structure conserve les caractères de structures en feuillets, et en particulier la sélectivité des liaisons, l'oxygène n'étant lié qu'au lanthane et le gallium n'étant lié qu'au soufre dans des tétraèdres GaS_4 (Tableau IV).

1.4. Composé $\text{La}_{3,33}\text{Ga}_6\text{S}_{12}\text{O}_2$

Ce composé ne peut pas être obtenu par union directe des trois constituants La_2S_3 , La_2O_3 et Ga_2S_3 . Il est nécessaire de passer par l'intermédiaire d'un verre de même composition, que l'on fait cristalliser par chauffage vers 700°C . Il se décompose dans l'état solide vers 760°C , sans donner lieu à

TABLEAU IV
DIAGRAMME DE POUDRE DE $\text{La}_3\text{GaS}_5\text{O}$

d (Å)	I/I ₀	Indices
10,03	7	002
9,40	20	101
7,37	16	102
5,40	10	200
5,21	2	201
4,72	4	202
4,52	1	104
3,951	13	011
3,735	42	105-111
3,645	37	204
3,531	4	301
3,450	23	013
3,373	13	302
3,324	6	006
3,276	72	113
3,184	89	211
3,076	52	212
3,015	22	114
2,900	35	213
2,829	9	206
2,744	22	107
2,696	64	214
2,665	42	311
2,590	34	312
2,506	100	313
2,427	1	108
2,366	36	314

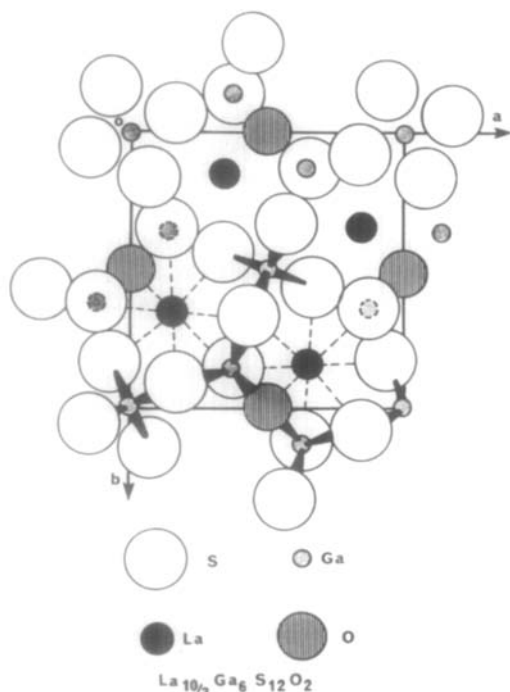


FIG. 2. Structure cristalline de $\text{La}_{3,33}\text{Ga}_6\text{S}_{12}\text{O}_2$. Projection de la maille sur le plan a, b .

un phénomène thermique appréciable à l'analyse thermique différentielle, avec formation de LaGaS_2O α et β et de traces de Ga_2S_3 d'après l'examen par diffraction de rayons X en chambre chauffante Guinier-Lenné. La formation de $\text{La}_{3,33}\text{Ga}_6\text{S}_{12}\text{O}_2$ constitue une étape dans le retour des verres à l'état d'équilibre et l'on peut admettre que la structure de ce composé est proche de celle des verres dont il est issu; on peut en déduire les principaux caractères des verres.

La structure de $\text{La}_{3,33}\text{Ga}_6\text{S}_{12}\text{O}_2$, décrite par Mazurier *et al.* (18) (Tableau I, Fig. 2) est isotype de celle de la mélilite, un silico-aluminate naturel. C'est un composé en feuillets formés de feuillets $(\text{Ga}_3\text{S}_6\text{O})$ liés entre eux par les atomes de lanthane. Le feuillet d'oxysulfure de gallium est constitué de deux sortes de tétraèdres: GaS_4 et GaS_3O , qui partagent entre eux trois ou quatre sommets.

Les métaux sont liés à la fois à l'oxygène et au soufre: un atome d'oxygène et sept atomes de soufre pour le lanthane, un atome d'oxygène et trois atomes de soufre ou quatre atomes de soufre pour les deux sortes d'atomes de gallium. Les liaisons ne sont pas sélectives (Tableau V).

II. Analyse structurale en fonction de la composition

Dans tous ces composés, le gallium se trouve toujours en coordination tétraédrique, tandis que le lanthane prend un environnement de coordinence élevée, allant de 8 à 10, à l'intérieur de prismes triangulaires di ou tricappés (coordinences 8 et 9 dans $\text{La}_3\text{GaS}_5\text{O}$), de prismes à bases carrées déformées ($\text{La}_{3,33}\text{Ga}_6\text{S}_{12}\text{O}_2$), ou d'environnements de formes encore plus complexes.

Suivant la nature des liaisons autour de l'oxygène d'une part et du gallium d'autre part, on peut diviser ces structures en deux groupes.

II.1. Composés à liaisons sélectives

Ce sont les composés à feuillets (LaO): $(\text{LaO})_4\text{Ga}_{1,33}\text{S}_4$ et $(\text{LaO})\text{GaS}_2\alpha$, et celui à rubans (La_2O): $\text{La}_3\text{GaS}_5\text{O}$, ce dernier résultant de la dislocation périodique des feuillets (21). Dans leurs structures, l'oxygène n'est lié qu'au lanthane et le gallium qu'au soufre.

Les composés à feuillets (19) contiennent un nombre égal d'atomes de lanthane et d'oxygène et ils appartiennent donc au système $\text{La}_2\text{O}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$. De plus, la proportion du lanthanide R relativement au second métal y est toujours élevée. On ne les observe que dans la région du diagramme carré correspondant à $n \leq 0,50$ (Fig. 1).

Les composés à rubans (21) ont une teneur en terre rare toujours supérieure à la teneur en oxygène. Ils sont situés (Fig. 1) à l'intérieur du quadrilatère $\text{La}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{O}_2\text{S-LGaS}_2\text{O-LGaS}_3$.

TABLEAU V
DIAGRAMME DE POUDDRE DE $\text{La}_{3,33}\text{Ga}_6\text{S}_{12}\text{O}_2$

d (Å)	hkl	Indices
6,60	1	110
5,07	18	101
4,458	14	111
3,696	39	201
3,437	100	211
3,302	2	220
3,023	6	002
2,955	42	310
2,899	9	221
2,875	12	102
2,767	11	301
2,748	10	112
2,654	4	311
2,592	<1	320
2,538	<1	202
2,449	32	212
2,382	24	321
2,335	65	400
2,266	19	410
2,230	27	222
2,201	64	330
2,175	23	401-302

II.2. Composés à liaisons non sélectives

Ces composés, représentés ici par $\text{LaGaS}_2\text{O}\beta$ et $\text{La}_{3,33}\text{Ga}_6\text{S}_{12}\text{O}_2$, ont les caractères suivants:

—Les tétraèdres GaX_4 ont tendance à s'associer en chaînes ou en feuillets, et même, à la limite, de façon tridimensionnelle dans Ga_2S_3 . On peut admettre que le gallium forme alors un réseau à liaisons principalement covalentes.

—L'oxygène, lorsqu'il appartient à l'environnement du gallium, assure préférentiellement la liaison entre deux tétraèdres voisins (cas des files de tétraèdres GaS_2O_2 de $\text{LaGaS}_2\text{O}\beta$ et des paires formées par deux tétraèdres GaS_3O dans $\text{La}_{3,33}\text{Ga}_6\text{S}_{12}\text{O}_2$).

—Le lanthane est inséré entre ces chaînes ou ces feuillets. Sa coordinence est élevée (8 à 10) d'où l'on peut déduire que sa liaison avec les non-métaux est principalement ionique.

II.3. Prédiction des modes de groupement des tétraèdres, GaX_4 en fonction de la composition chimique

Les composés à liaisons sélectives étant localisés dans une région restreinte du système carré $\text{La}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$, nous pouvons étendre à l'ensemble de ce système les observations précédentes concernant la formation des composés à liaisons non sélectives, et en déduire des règles structurales liées à la composition des matériaux. Ces règles seront applicables à la région formatrice de verre qui, dans son ensemble, correspond à $n \geq 0,50$.

Les non-métaux, introduits par les quatre composés constituants du système carré, participent tous à la formation des tétraèdres GaX_4 . En conséquence, moins la proportion de composés du lanthane est importante, et moins le nombre d'atomes de non-métaux autour du gallium est élevé. De plus, sachant qu'un tétraèdre (GaX_4) isolé exige quatre non-métaux par atome de gallium, et que le rapport X/Ga décroît d'autant plus que les tétraèdres s'associent en chaînes, en plans, ou de façon tridimensionnelle (où la formule moyenne devient idéalement $\text{GaX}_{1,5}$), on peut déduire de la composition globale des matériaux la nature de l'environnement du gallium. Cette prédiction est illustrée dans la Figure 3.

—Pour $n < 0,375$, les non-métaux sont en nombre surabondant pour assurer la formation exclusive de tétraèdres GaX_4 : l'excès des non-métaux va nécessairement former des ions X^{2-} isolés. Dans ce cas, il semble que le soufre doive se lier préférentiellement au gallium, et l'oxygène au lanthane. Dans cette région du système (Fig. 3), tous les composés sont formés de tétraèdres (GaX_4) indépendants les uns des autres, en présence d'ions X^{2-} .

—Pour $n = 0,375$, la proportion de non-métaux est telle que tous les atomes de gallium sont à l'intérieur de tétraèdres indépendants (GaX_4).

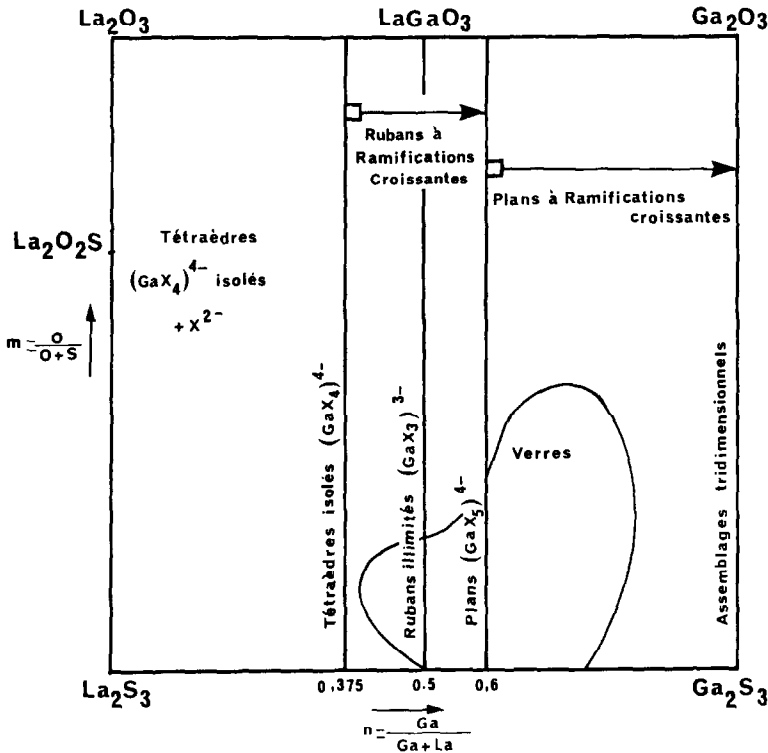


Fig. 3. Répartition des types d'arrangements des tétraèdres GaX_4 dans le système.

—Pour $n > 0,375$, les tétraèdres commencent à partager leurs sommets, et s'associent entre eux de façon croissante lorsque n croît.

—Pour $n = 0,5$, la proportion de non-métaux est telle que les tétraèdres GaX_4 s'associent en rubans illimités, de composition (GaX_3) . Ce sont les cas de LaGaS_3 et de $\text{LaGaS}_2\text{O}\beta$.

—Pour $n > 0,5$, les rubans de tétraèdres peuvent se ramifier.

—Pour $n = 0,6$, la ramification peut conduire à des arrangements bidimensionnels de tétraèdres (GaX_4) , de formule moyenne (Ga_2X_5) lorsque chaque tétraèdre partage trois sommets avec trois tétraèdres voisins.

—Pour $n > 0,6$, divers types d'arrangements en feuillets peuvent apparaître, tel celui observé dans $\text{La}_{3,33}\text{Ga}_6\text{S}_{12}\text{O}_2$ où les feuillets ont pour composition (Ga_3X_7) (soit pour le rapport $n = 0,643$).

—Pour $n = 1$, apparaît seulement la possibilité de réaliser un réseau tridimensionnel, autour de chacun des tétraèdres, qui est effectivement observé pour Ga_2S_3 .

Diagramme de phase

III. Études antérieures des systèmes binaires

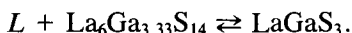
III.1. Système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Son diagramme de phase ne semble pas connu. Il contient deux composés ternaires, LaGaO_3 et $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ (23).

III.2. Système $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$

Le diagramme de phase a été décrit par Loireau-Lozac'h *et al.* (5). Il contient deux composés définis: $\text{La}_6\text{Ga}_{3,33}\text{S}_{14}$ qui présente une fusion congruente à 1150°C et une

transformation ordre-désordre à 832°C et LaGaS₃ qui subit une décomposition périectique en *p*1 à 950°C, suivant l'équilibre:



Deux eutectiques existent: l'un, *e*₃, est à *n* = 0,20 et 1124°C; l'autre, *e*₄, à *n* = 0,80 et 865°C.

Le composé La₆Ga_{3,33}S₁₄β, forme de haute température, est hexagonal de groupe spatial *P*6₃. Il est isotype de Ce₆Al_{3,33}S₁₄, dont la structure a été décrite par de Saint Giniez *et al.* (6). Il a pour paramètres *a*₀ = 10,15 Å; *c*₀ = 6,08 Å avec *Z* = 1. Cette structure se retrouve pour de nombreux composés de formule générale *R*₆*B*₂*C*₂*X*₁₄ (*R* = terre rare, *B* et *C* cations, *X* = S ou Se), où le site *B* peut être partiellement lacunaire afin de répondre à l'équilibre des charge ioniques (7).

Nous avons constaté que la forme α de basse température est une surstructure hexagonale de la forme β, de même groupe spatial, et de paramètres: *a* = *a*₀ √3, *c* = 3*c*₀, et *Z* = 9.

Il est vraisemblable que cette surstructure résulte de la mise en ordre des atomes de gallium sur les sites partiellement lacunaires qui leur sont offerts dans la forme β. Des surstructures analogues ont déjà été décrites par Collin *et al.* (9).

Le composé LaGaS₃ ne peut être obtenu par union des sulfures constituants, vers 800°C, car la cinétique de la combinaison est probablement très lente. Il est, par contre, commodément préparé en partant de verres de même composition, obtenus par trempe depuis 1200°C du produit fondu. Ces verres chauffés entre 800 et 900°C, conduisent à un produit bien cristallisé, d'où il est possible d'extraire de petits monocristaux.

La structure cristalline de LaGaS₃ a été décrite par Julien-Pouzol *et al.* (10). Elle est monoclinique de groupe spatial *P*2₁/*b* avec les paramètres: *a* = 10,33 Å; *b* = 12,82 Å; *c* = 10,56 Å; γ = 98.90°; et *Z* = 12. Dans ce

composé, le gallium a un environnement tétraédrique de soufre et les tétraèdres (GaS₄) se lient entre eux, en formant des rubans en zig-zag, sur lesquels se fixe latéralement, tous les trois tétraèdres, un autre tétraèdre. Les atomes de lanthane sont liés à huit ou à neuf atomes de soufre.

III.3 Système La₂O₃-La₂S₃

Le diagramme de phase de ce système a été décrit par Vercovetz *et al.* (11). On y observe deux composés intermédiaires: La₂OS₂ et La₂O₂S, dont les fusions congruentes se produisent respectivement à 1960 et 2080°C. Or, il semble bien que le composé La₂OS₂ n'existe pas, car il nous a été impossible de l'obtenir par union de La₂S₃ et de La₂O₃ dans des conditions variées de préparation, entre 1000 et 2000°C. De plus, son existence n'est pas signalée dans la bibliographie. Par contre, il manque dans ce système le composé La₁₀S₁₄O, oxy-sulfure décrit par Besançon (12) qui forme un domaine d'homogénéité jusqu'à la forme "β" de La₂S₃ (13, 14).

On ne peut donc tenir compte du diagramme de phase proposé par Vercovetz *et al.* Le composé La₂O₂S a une structure hexagonale, *P*3̄*m*1 de paramètres: *a* = 4,05 Å; *c* = 6,94 Å; *Z* = 1. Le composé La₁₀S₁₄O est quadratique, *I*4₁/*a cd*, et de paramètres: *a* = 15,36 Å; *c* = 20,41 Å; *Z* = 8.

Dans les deux structures, l'atome d'oxygène est au centre de tétraèdres de lanthane La₄O. Dans La₁₀S₁₄O, ces tétraèdres restent isolés. Dans La₂O₂S, ils s'associent par partage de leurs quatre sommets avec quatre tétraèdres voisins, en formant des feuillets (LaO) séparés par le soufre.

III.4. Système Ga₂O₃-Ga₂S₃

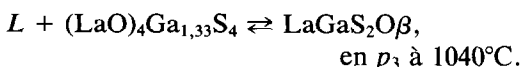
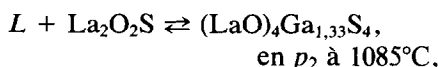
Ce système n'a pas été décrit à ce jour. Il ne contient pas de phases intermédiaires. Nous avons déterminé par ATD les coordonnées du point eutectique: 975°C et *m* = 0,18.

IV. Approche expérimentale du diagramme de phase du système La_2S_3 - La_2O_3 - Ga_2O_3 - Ga_2S_3

IV.1. Diagramme de phase du système $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ - Ga_2S_3

Ce diagramme a été décrit antérieurement (15). Nous avons repris son étude en raison d'une meilleure connaissance des phases présentes. Nous l'avons construit par analyse thermique différentielle, diffraction de rayons X en température croissante (en chambre Guinier Lenné), et analyse par diffraction de rayons X de nombreux produits préparés à diverses températures (Fig. 4).

Il contient les deux composés $(\text{LaO})_4\text{Ga}_{1,33}\text{S}_4$ et LaGaS_2O , ce dernier présentant un dimorphisme avec transition réversible à 830°C (cf. sect. I.2). Les deux composés subissent des décompositions péritectiques binaires:



L'eutectique e_6 est situé en $n = 0,76$ et $t = 885^\circ\text{C}$, température supérieure à celle de

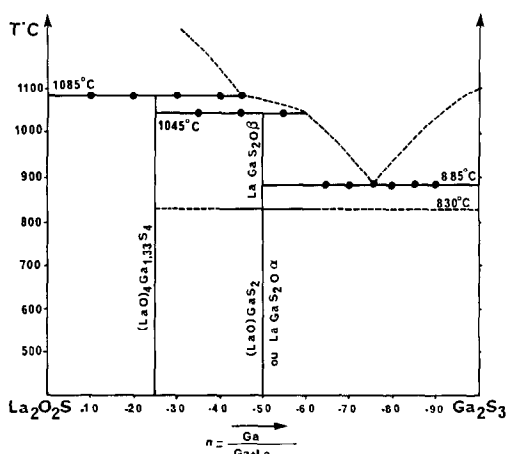


FIG. 4. Diagramme de phase du système $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ - Ga_2S_3 .

la première description (825°C). Cette différence peut avoir deux origines: d'une part, la forme α de basse température de LaGaS_2O n'était pas obtenue autrefois dans nos conditions de préparation; d'autre part, un troisième composé, signalé précédemment dans ce système pour $n = 0,70$ (15), se trouve en réalité dans le système ternaire voisin, avec la composition $\text{La}_{3,33}\text{Ga}_6\text{S}_{12}\text{O}_2$. Les matériaux employés devaient être légèrement plus riches en soufre, et la valeur de l'eutectique mesurée correspondait à celle de l'eutectique ternaire E_1 .

L'étude de ce système est rendue difficile par la proximité des eutectiques ternaires E_1 et E_2 , situés de part et d'autre de la section $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ - Ga_2S_3 , et en son voisinage immédiat (Fig. 6). Il est nécessaire de chauffer longuement les échantillons vers 750 - 800°C pour faire disparaître les pics relatifs à ces deux invariants (à 855 et 830°C).

Ces difficultés, qui ne peuvent être comprises que par l'étude simultanée du système ternaire, expliquent les différences existant entre la description proposée ici et la description antérieure (15).

IV.2. Section La_2O_3 - Ga_2S_3

Le diagramme de phase de cette section est décrit par Bartiarov *et al.* (3), comme étant un quasi binaire. Un eutectique est observé à 950°C , pour le rapport $\text{La}/(\text{La} + \text{Ga}) = 0,22$, soit $n = 0,78$. Or, l'étude de diverses compositions nous a montré que ce système était une simple coupe du ternaire. Par exemple, un produit $n = 0,50$ montre la présence des trois phases $(\text{LaO})_4\text{Ga}_{1,33}\text{S}_4$, LaGaS_2O et Ga_2O_3 , et non le mélange de La_2O_3 et de Ga_2S_3 qui décollerait de la description de Bartiarov *et al.*

En raison de phénomènes de corrosion qui ont lieu au cours des chauffages à haute température, nous avons construit ce système dans le domaine de compositions $n > 0,50$ pour lesquelles les liquidus sont situés

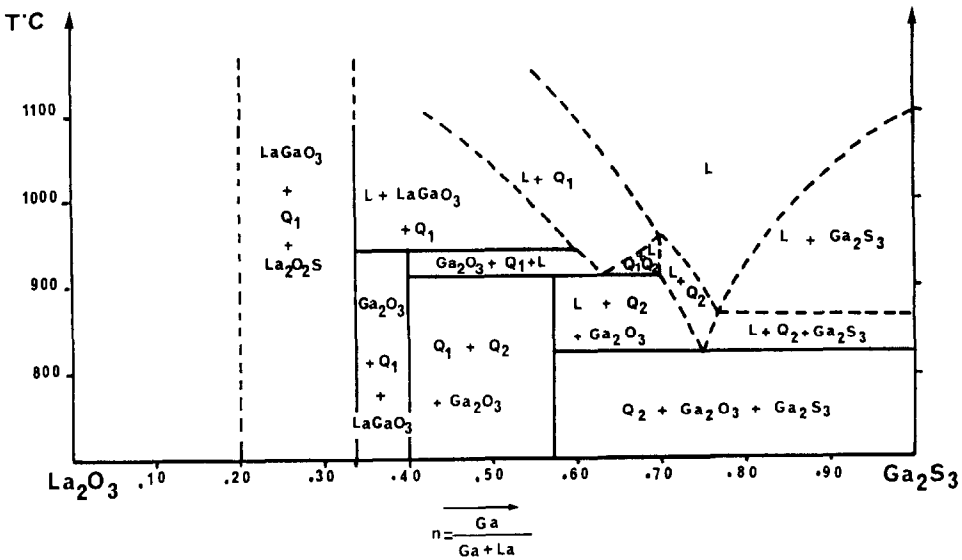


FIG. 5. Diagramme de phase du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ (pour $n > 0,50$).

à des températures inférieures à 1050°C (Fig. 5).

Par ailleurs, l'étude expérimentale est fortement gênée par la présence de verres difficilement cristallisables. Lorsque des matériaux de composition $0,64 < n < 0,80$ sont préparés au-dessus de 900°C et trempés, ou même refroidis lentement, aucun phénomène thermique n'est observé à l'ATD. Lorsqu'ils sont préparés à 750°C , ils restent polycristallins mais il n'est pas certain que l'équilibre soit atteint, même après un temps de chauffage prolongé pendant 10 à 20 jours.

Finalement, l'eutectique ternaire E_2 à 828°C , ainsi que l'un des péritectiques ternaires, P_7 à 908°C se manifestent dans ce système.

Les courbes de liquidus n'ont été observées qu'entre $n = 0,50$ et $n = 0,80$.

IV.3. Diagramme de phase du système triangulaire $\text{La}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{O}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$

Le découpage de ce ternaire en sections d'équilibres diphasés a été réalisé à partir d'échantillons chauffés à 800°C pendant 7 jours (Fig. 6). Il permet de connaître la na-

ture des espèces en équilibre au niveau de l'invariant ternaire associé à chaque triangle secondaire.

Tous les composés binaires ont des fusions congruentes. Parmi les composés ternaires et quaternaires, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ($F = 1940^\circ\text{C}$) et $\text{La}_6\text{Ga}_{3,33}\text{S}_{14}$ ($F = 1150^\circ\text{C}$) sont également congruents. Aussi, de toutes les sections de

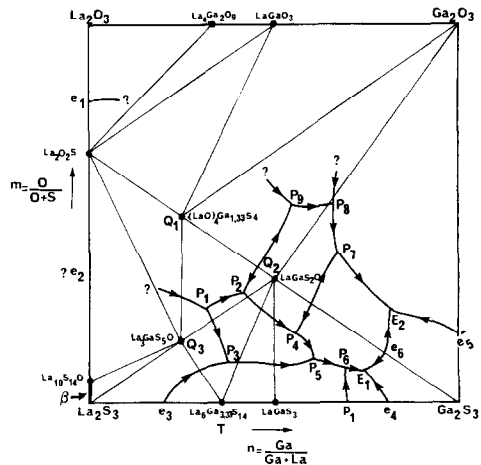
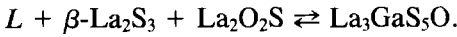


FIG. 6. Tracé des vallées eutectiques et emplacement des invariants ternaires dans le système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$.

la Figure 6, seule $\text{La}_2\text{O}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$ peut être quasi binaire et découpe effectivement le système carré en deux sous-systèmes indépendants l'un de l'autre.

Le triangle inférieur $\text{La}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{O}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$ contient deux composés quaternaires. L'un, $\text{La}_3\text{GaS}_5\text{O}$ (Q_3), présente une décomposition péritectique ternaire, à laquelle est lié l'invariant de classe II, en P_1 , à 1106°C :



L'autre, $\text{La}_{3,33}\text{Ga}_6\text{S}_{12}\text{O}_2$, métastable à toute température de l'état solide, disparaît avant qu'intervienne un équilibre avec une phase liquide et ne se manifeste pas dans les invariants ternaires.

Compte tenu du découpage observé et des phénomènes thermiques enregistrés au niveau de compositions variées, nous proposons l'allure générale des vallées et l'emplacement approximatif des invariants ternaires de la Fig. 6. En dehors de P_1 , tous les péritectiques ternaires sont de classe III. L'eutectique ternaire est situé vers $n = 0,75$ et $m = 0,09$, à peu de distance du sommet Ga_2S_3 , à la température de 840°C . La suite des équilibres ternaires et quaternaires est décrite dans la Figure 7.

IV.4 Vue partielle du système

$\text{La}_2\text{O}_2\text{S-La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$

Le quadrilatère $\text{La}_2\text{O}_2\text{S-La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ ne présente aucune phase quater-

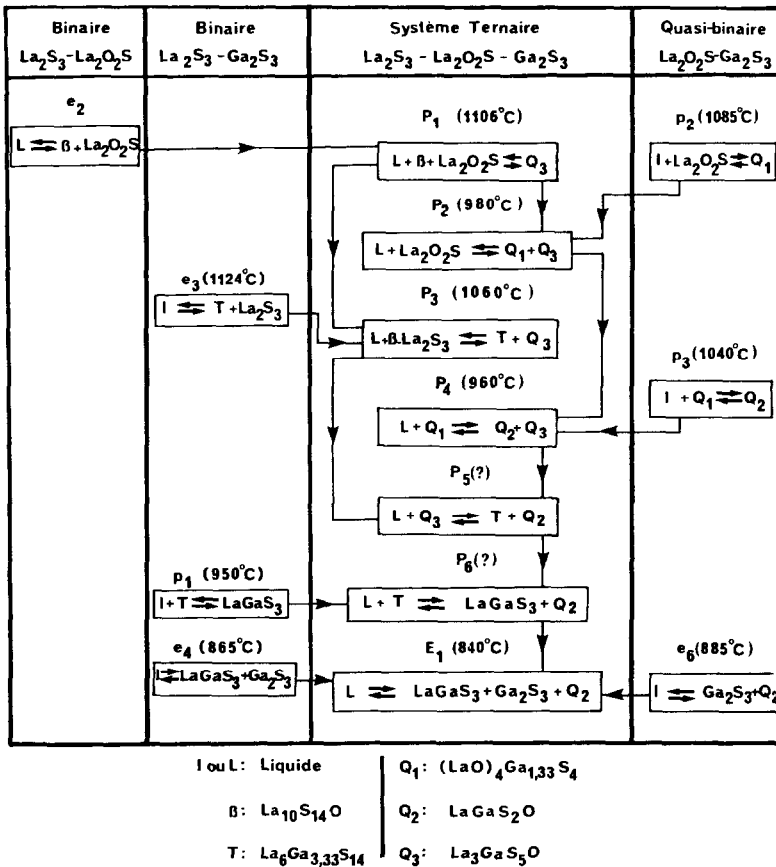


FIG. 7. Évolution des équilibres solides/liquides dans le triangle $\text{La}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{O}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$.

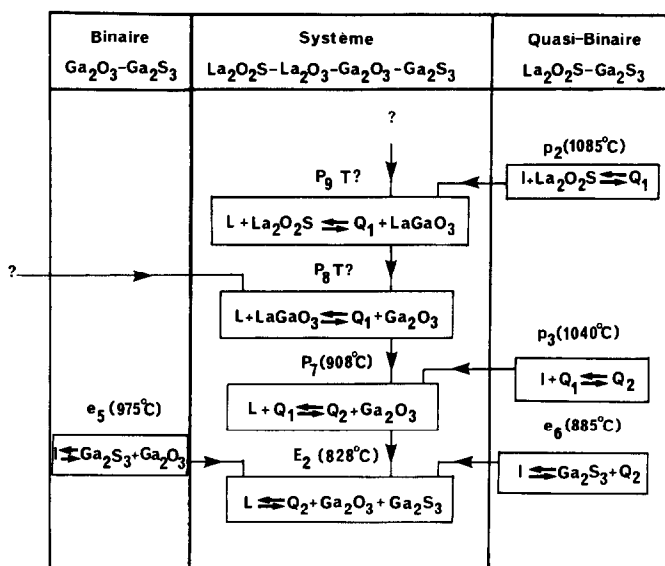


FIG. 8. Évolution des équilibres solides/liquides dans la région riche en Ga_2S_3 du quadrilatère $\text{La}_2\text{O}_2\text{S-L}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$.

naire en son intérieur. Cependant, de nombreuses imprécisions se présentent au sujet du comportement à haute température de la plupart des phases binaires ou ternaires oxygénées, et les eutectiques ou péritectiques des systèmes binaires correspondants sont inconnus ou mal connus. Il en résulte que le tracé des vallées ne peut être envisagé que pour $m < 0,60$ et $n < 0,50$, et ne peut être proposé de façon approchée au voisinage du sommet Ga_2S_3 .

La section $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ permet d'apprécier la plupart des invariants situés à température inférieure à 1000°C , et ces informations sont retrouvées au cours de l'étude de divers échantillons de ces régions. La Figure 8 propose une description des équilibres de ces invariants ternaires.

Le schéma retenu montre une forte concentration d'invariants à des températures peu élevées, les plus basses de tout l'ensemble du système carré, au voisinage du sommet Ga_2S_3 .

Conclusions

Le système $\text{La}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$

est remarquable par le nombre relativement élevé d'espèces quaternaires qu'il contient. Ces composés possèdent des caractères structuraux très variés dont la connaissance permet d'établir une carte des structures susceptibles d'apparaître en fonction de la composition dans ce système.

Aux quatre composés binaires B , quatre composés ternaires T et trois composés quaternaires Q correspondent, dans ce système carré, 13 triangles d'équilibre triphasés, et 13 invariants se ternaires. Beaucoup de ces invariants se localisent à peu de distance du sommet Ga_2S_3 , puisque ce composé a un point de fusion très inférieur à ceux des trois autres composés binaires.

Nous montrerons dans un prochain article que cette accumulation d'invariants ternaires permet le développement d'une région formatrice de verres, dont certains termes présentent une très faible tendance à la cristallisation.

References

1. A. M. LOIREAU-LOZAC'H, M. GUITTARD, ET J. FLAHAUT, *Mater. Res. Bull.* **11**, 1489 (1976).

2. M. GUITTARD, A. M. LOIREAU-LOZAC'H, M. P. PARDO, J. FLAHAUT, ET G. LUCAZEAU, *Mater. Res. Bull.* **13**, 317 (1978).
3. N. B. BARTIAROV, N. G. RUSTAMOV, A. N. MAMEDOV, ET T. X. KURBANOV, *Neorg. Mater.* **16**, 2053 (1980).
4. S. GELLER, P. J. CURLANDER, ET G. F. RUSE, *Mater. Res. Bull.* **9**, 637 (1974).
5. A. M. LOIREAU-LOZAC'H, M. GUITTARD, ET J. FLAHAUT, *Mater. Res. Bull.* **12**, 881 (1977).
6. D. DE SAINT GINIEZ, P. LARUELLE, ET J. FLAHAUT, *C.R. Acad. Sci. Paris* **267**, 1029 (1968).
7. G. COLLIN, J. ETIENNE, M. GUITTARD, ET J. FLAHAUT, *Rev. Chim. Miner.* **10**, 225 (1973).
8. S. JAULMES, à paraître.
9. G. COLLIN, J. ETIENNE, ET P. LARUELLE, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **96**, 12 (1973).
10. M. JULIEN POUZOL, S. JAULMES, ET C. DAGRON, *Acta Crystallogr. B* **38**, 1566 (1982).
11. M. N. VERCOVETZ, A. A. KAMARZIN, ET V. V. SOKOLOV, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk*, 125 (1973).
12. P. BESANÇON, D. CARRÉ, M. GUITTARD, ET J. FLAHAUT, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **271**, 679 (1970).
13. P. BESANÇON, *J. Solid State Chem.* **7**, 232 (1973).
14. P. BESANÇON, D. CARRÉ, ET P. LARUELLE, *Acta Crystallogr. B* **29**, 1064 (1973).
15. M. GUITTARD, M. P. PARDO, ET A. M. LOIREAU-LOZAC'H, *C.R. Acad. Sci. Paris. Sér. C*, 37 (1977).
16. S. JAULMES, *Acta Crystallogr. B* **34**, 2610 (1978).
17. S. JAULMES, A. MAZURIER, ET M. GUITTARD, *Acta Crystallogr. C* **39**, 1594 (1983).
18. A. MAZURIER, M. GUITTARD, ET S. JAULMES, *Acta Crystallogr. B* **38**, 379 (1982).
19. M. GUITTARD, S. BENAZETH, J. DUGUÉ, S. JAULMES, M. PALAZZI, P. LARUELLE, ET J. FLAHAUT, *J. Solid State Chem.* **51**, 227 (1984).
20. S. BENAZETH, M. GUITTARD, ET P. LARUELLE, *Acta Crystallogr.*, **C40**, 345 (1984).
21. D. CARRÉ, M. GUITTARD, S. JAULMES, A. MAZURIER, M. PALAZZI, M. P. PARDO, P. LARUELLE, ET J. FLAHAUT, *J. Solid State Chem.*, **55**, 287 (1984).
22. M. GUITTARD, A. M. LOIREAU-LOZAC'H, F. BERGUER, ET J. FLAHAUT, *Mater. Res. Bull.*, à paraître.
23. C. D. BRANDLE ET H. STEINFINK, *Inorg. Chem.* **8**, 1320 (1969).