

## Etudes des verres du pseudo-ternaire $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Bi}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3$ , en relation avec le diagramme de phases et la spectroscopie infra-rouge

C. ECREPONT, M. GUITTARD, S. BARNIER,  
A. M. LOIREAU-LOZAC'H, ET M. PALAZZI

*Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, associé au CNRS,  
Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris V,  
4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France*

ET C. JULIEN ET M. MASSOT

*Laboratoire de Physique des Solides, associé au CNRS, Université Pierre et  
Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France*

Received April 23, 1991; in revised form October 14, 1991

The phase diagram of the  $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--Bi}_2\text{S}_3$  ternary system is described. DTA measurements have been carried out on a large variety of glass, and the glass formation domain has been defined with the investigation of  $T_g$ ,  $T_c$ , and the endothermic peaks. Infrared absorption spectra have been studied. The vibrational assignment is discussed in relation to the composition of the glass. © 1992 Academic Press, Inc.

### 1. Introduction

L'étude systématique consacrée aux verres sulfurés formés à partir de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , et  $\text{La}_2\text{S}_3$  a été entreprise. La compréhension des conditions de formation, la stabilité, et l'ensemble des propriétés thermiques et structurales de ces verres exigent la connaissance du diagramme de phase et l'étude des spectres de vibrations. A notre connaissance aucun travail n'a été fait sur ce sujet.

Nous avons précédemment étudié le diagramme de phase de  $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3$  (1–5) dans lequel on trouve une importante zone formatrice de verres. Les verres élaborés ont des propriétés: (a) de fluorescence lorsqu'ils sont convenablement dopés par un autre lanthanide, (b) magnétiques si on leur

ajoute un élément de transition tel que le manganèse ou le fer, (c) de conduction ionique si l'on ajoute de l'argent, etc. La zone formatrice de verre du quasi-binaire  $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3$  peut être le point de départ d'autres zones formatrices de verres contenant un quatrième élément.

### 2. Rappel sur les trois systèmes quasi-binaires

Afin de comprendre le mécanisme de formation des verres du système ternaire, il est essentiel de faire un bref rappel sur les trois systèmes quasi-binaires bordant le triangle. Il était nécessaire de construire les deux diagrammes quasi-binaires  $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Bi}_2\text{S}_3$  et  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--Bi}_2\text{S}_3$ , qui sont les deux autres côtés

TABLEAU I  
 PRÉPARATION DES COMPOSÉS DU SYSTÈME BINAIRE  $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 

Température (°C)	Composition des matériaux			
	(1)	(2)	(3)	(4)
700 <sup>a</sup>	$\beta\text{-La}_2\text{S}_3 + \text{Ga}_2\text{S}_3$	$\beta\text{-La}_2\text{S}_3 + \text{Ga}_2\text{S}_3$	$\gamma\text{-La}_2\text{S}_3 + \text{Ga}_2\text{S}_3$	$\beta\text{-La}_2\text{S}_3 + \text{Ga}_2\text{S}_3$
800 <sup>a</sup>	A + $\text{Ga}_2\text{S}_3$	A + $\text{Ga}_2\text{S}_3$	A + $\text{Ga}_2\text{S}_3$	A + $\text{Ga}_2\text{S}_3$
950 <sup>a</sup>	$\text{LaGaS}_3$	$\text{LaGaS}_3$	$\text{La}_6\text{Ga}_{3,33}\text{S}_{14}(\text{A})$	$\text{LaGaS}_3$
950 <sup>b</sup>	$\text{LaGaS}_3$	$\text{LaGaS}_3$	$\text{La}_6\text{Ga}_{3,33}\text{S}_{14}(\text{A})$	$\text{LaGaS}_3$

*Note.* Le produit de départ est le mélange  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3 + \text{Ga}_2\text{S}_3$ . Les différentes méthodes de préparation sont: (1) verre obtenu à 1200°C dans un creuset de graphite sous vide non-poussé, (2) mélange  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3 + \text{Ga}_2\text{S}_3$  préparé dans un creuset de graphite sous vide non-poussé (0.1 Torr), (3) sous vide poussé et dégazage pendant 48 hr, (4) en présence de traces d'oxygène.

<sup>a</sup> Correspond à la préparation par trempe.

<sup>b</sup> Correspond à la préparation d'un refroidissement lent.

du triangle. Nous résumons les résultats qui ont été obtenus précédemment.

(a) Le système  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$  (6) comporte une très petite zone vitreuse au voisinage de l'eutectique  $e_4$  situé à 615°C pour une concentration de 40% en  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . Cette zone est localisée entre 40 et 50% en  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , et les échantillons sont obtenus par trempe depuis 850°C. Un composé  $\text{BiGa}_9\text{S}_{15}$ , qui sera désigné par la lettre (B) n'est stable qu'entre

450 et 675°C; son point péritectique  $P_3$  est à 45% en  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . Ce composé atteignant le liquidus interviendra dans le découpage de notre ternaire.

(b) Le système  $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$  (7) contient, en partant de  $\text{La}_2\text{S}_3$ , des solutions solides peu étendues de type  $\alpha\text{-}$  et  $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$ , et deux composés de formules  $\text{La}_4\text{Bi}_2\text{S}_9$  (C) et  $\text{LaBiS}_3$  (D). Ces deux composés subissent des décompositions péritectiques respectivement à 890 et 860°C, leurs points péritectiques  $p_1$  et  $p_2$  correspondants sont respectivement à 60 et 63% en  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Entre ces deux composés et l'eutectique, on trouve une zone de démixtion, très difficile à mettre en évidence avec un palier monotectique à 790°C, l'eutectique  $e_3$  à 780°C est situé très près de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Cette description est légèrement différente de celle que nous avons précédemment faite puisque la lacune de miscibilité n'avait pas été mise en évidence.

(c) Le système  $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$  a déjà été abondamment décrit par nous-même (1-3, 5). On y trouve une importante zone formatrice de verres, et deux eutectiques  $e_1$  et  $e_2$ . Le composé  $\text{La}_6\text{Ga}_{3,33}\text{S}_{14}$  (A) est bien connu tant du point de vue de sa structure, que de la transition ordre-désordre induite

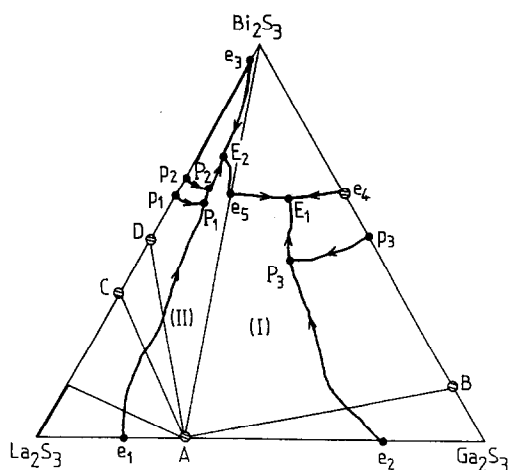


FIG. 1. Diagramme de phase du système quasi-ternaire  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ .

et de sa fusion congruente. Plusieurs autres composés ont été décrits dans ce système (1). On trouve: (a) la phase dite méllilite, nous avons montré depuis qu'il s'agit d'une phase qui contient de l'oxygène, (b) la phase  $\text{LaGaS}_3$  dont la structure a été déterminée sur un monocristal. La stoechiométrie a été confirmée, mais il faut noter que sa préparation est très difficile. Lors de la recristallisation des verres du pseudo-ternaire que nous étudions ici, nous n'avons jamais rencontré ce deuxième composé. Nous avons donc été amené à reprendre son étude.

Dans un premier temps nous rappelons les précautions à prendre pour obtenir des matières premières sans oxygène. En particulier, dans le cas de  $\text{La}_2\text{S}_3$ , le sulfure existe sous trois formes  $\alpha$ -,  $\beta$ -, et  $\gamma$ - $\text{La}_2\text{S}_3$ . La forme  $\beta$  possède une solution solide par introduction d'oxygène qui remplace le soufre jusqu'à la composition  $\text{La}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ . Pour s'affranchir de l'absence d'oxygène dans le sulfure de lanthane utilisé, on doit utiliser la forme  $\gamma$ .

Nous pensions que le composé  $\text{LaGaS}_3$  se formait uniquement par recristallisation à partir d'un verre de même composition, au moment de l'apparition du pic exothermique à  $676^\circ\text{C}$ , et qu'ensuite, ce composé faisait partie du diagramme de phase. Nous avons réétudié par ATD un verre de cette composition et nous avons constaté qu'il existe en réalité deux accidents exothermiques. Le premier, de très forte intensité est situé à  $676^\circ\text{C}$  et le second très faible à  $900^\circ\text{C}$ . Le tableau I résume les essais réalisés et les résultats obtenus pour connaître la signification du deuxième pic exothermique.

Nous pensons donc que pour former le composé  $\text{LaGaS}_3$ , il est nécessaire d'introduire des traces d'oxygène sans que nécessairement celui-ci rentre dans la structure. Dans ces conditions ce composé n'interviendra pas dans le découpage du pseudo-ternaire étudié ici, puisque il ne fait pas

partie du diagramme de phase. C'est ce qui explique que nous ne l'ayons jamais rencontré dans la recristallisation de ces verres quasi-ternaires.

### 3. Diagramme de phase

#### $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$ - $\text{La}_2\text{S}_3$

##### 3.1. Description du triangle

La figure 1 montre le triangle représentant le diagramme de phase du système  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$ - $\text{La}_2\text{S}_3$ . En dehors des trois sommets il n'existe qu'un seul composé à fusion congruente dont la composition est  $\text{La}_6\text{Ga}_{3,33}\text{S}_{14}$  (A). Le triangle primitif est divisé en deux triangles indépendants notés (I) pour (A)- $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$  et (II) pour (A)- $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{La}_2\text{S}_3$  par la ligne quasi-binaire (A)- $\text{Bi}_2\text{S}_3$  qui s'appuie sur deux composés à fusion congruente et présente un eutectique en "selle." Sur cette ligne, l'eutectique  $e_5$  est situé à  $602^\circ\text{C}$ . Mais les températures des différents invariants sont très voisines les unes des autres. La ligne qui joint (A) à  $\text{BiGa}_9\text{S}_{15}$  (B) n'est qu'une coupe dans le ternaire. C'est dans le triangle (I) que se trouve la zone formatrice de verres qui s'appuie sur celles situées sur les deux côtés  $\text{La}_2\text{S}_3$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$  et  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ - $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Dans le triangle (II) on trouve trois lignes: la première joignant (A) à  $\text{LaBiS}_3$  (D), la deuxième joignant (A) à  $\text{La}_4\text{BiS}_9$  (C). Ce sont de simples coupes, la troisième joignant (A) à la limite de solution solide de type  $\alpha$ - $\text{La}_2\text{S}_3$  délimite un domaine biphasé. La zone de démixtion proche de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ne s'étend pas dans le pseudo-ternaire. Les températures des invariants entre (C) et  $\text{La}_2\text{S}_3$  sont inaccessibles par nos moyens d'analyse, leurs températures étant situées très au-dessus de  $1250^\circ\text{C}$ , limite de notre étude par ATD en ampoule de silice scellée sous vide.

##### 3.2. Tracé des vallées eutectiques et péritectiques

Dans le triangle (I) un eutectique ternaire  $E_1$  est situé à l'intérieur de la zone vitreuse

TABLEAU II  
EVOLUTION DES INVARIANTS BINAIRES ET TERNAIRES DANS LE TRIANGLE  $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-La}_0\text{Ga}_{3,33}\text{S}_{14}$

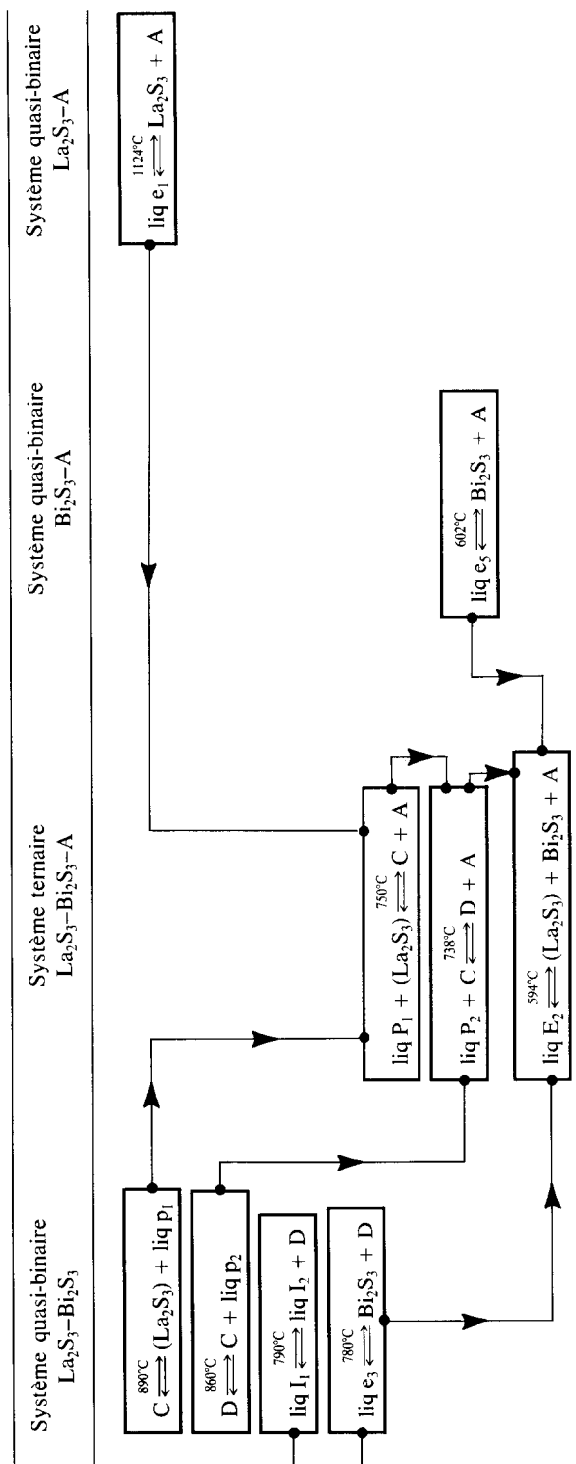
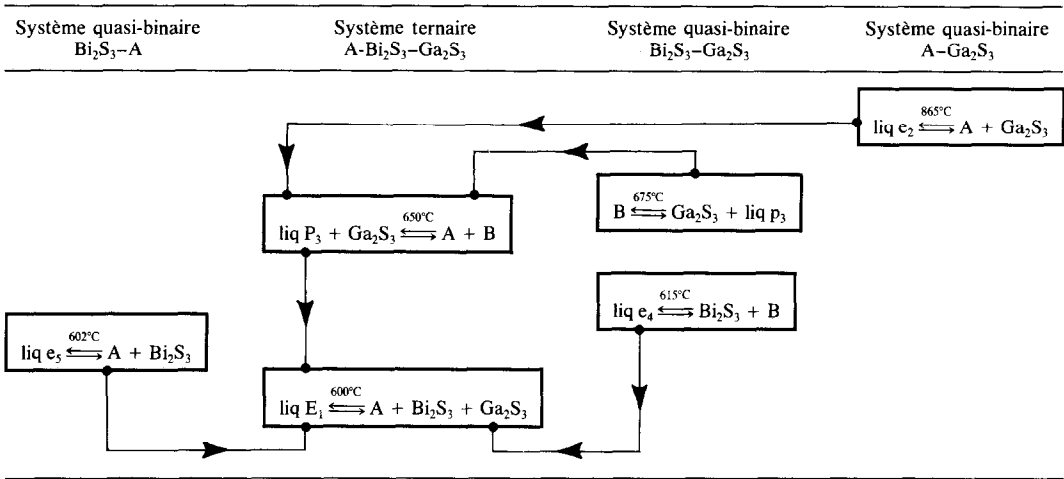


TABLEAU III  
INVARIANTS DANS LE TRIANGLE  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-A-Ga}_2\text{S}_3$



dans la région la plus riche en  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , il est localisé à  $600^\circ\text{C}$ . Trois vallées arrivent à cet eutectique : deux branches sont issues de  $e_5$  et  $e_4$ , la troisième branche est issue de  $e_2$  situé à  $865^\circ\text{C}$ . Le péritectique issu de (B) situé en  $p_3$  rejoint la vallée eutectique à  $650^\circ\text{C}$  en  $P_3$  ( $675^\circ\text{C}$ ). Dans le triangle (II), l'eutectique ternaire  $E_2$  est à  $594^\circ\text{C}$ , les trois vallées sont issues des eutectiques  $e_3$ ,  $e_5$ , et

$e_1$ . Issus de  $P_1$  ( $890^\circ\text{C}$ ) et  $P_2$  ( $860^\circ\text{C}$ ), sur la branche de la vallée eutectique, on trouve les péritectiques ternaires  $P_1$  et  $P_2$  respectivement à  $750$  et  $738^\circ\text{C}$ . Les tableaux II et III permettent de suivre l'évolution des équilibres liquides-solides dans les triangles (I) et (II).

### 3.3 Formation du domaine vitreux

Les échantillons sont préparés en ampoule de silice scellée sous vide à partir de proportion convenable des trois sulfures. On ne peut pas utiliser de creuset en graphite car les verres ne peuvent être préparés qu'à partir d'une trempe très rapide dans l'eau, depuis la température de chauffage de  $1200^\circ\text{C}$ . Ces verres sont de couleur noire. Ils se présentent sous forme de plaquettes de dimensions  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ . L'état vitreux a été vérifié par diffraction de rayons X sur poudres, aucune raie n'a été détectée dans les diffractogrammes. Ces verres présentent une grande stabilité. Dans les conditions d'atmosphère ordinaire, des échantillons gardés pendant 5 ans conservent leurs propriétés d'origine. La zone formatrice de verres est indiquée sur la figure 2, elle a une

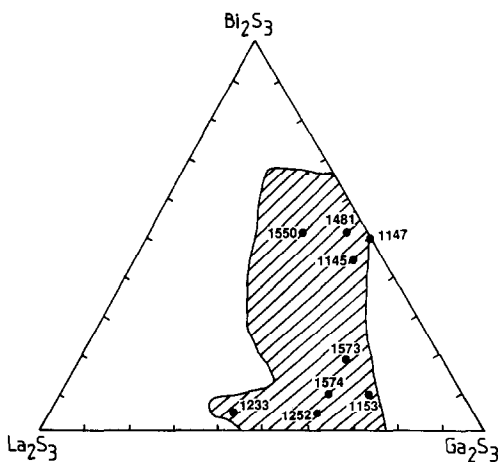


FIG. 2. Zone de formation de l'état vitreux du système  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ .

TABLEAU IV  
TEMPÉRATURES DE CRISTALLISATION ET  $T_g$  DES  
VERRES  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$

Composition			$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$\text{Ga}_2\text{S}_3$	$\text{La}_2\text{S}_3$		
0,5	5,5	4		622
0,5	5	4,5		588
0,5	4,5	5		640
0,5	4	5,5		700
0,5	3,5	6		458
1	2	7		590
1	5,5	3,5		578
1	6	3		522
1,5	4	4,5		605-647
2	6,5	1,5	400	500
2	7	1		455-529
2	5	3		Non
2	6	2	214	490-530
3	4	3		500
3	5	2		534
3	5,5	1,5		632
3	6,5	0,5		403
3,5	3	3,5		517
4	4,5	1,5		460
4	5,5	0,5		470
4	5	1		460
4,5	3,5	2	350	450-475
4,5	3	2,5	360	480
4,5	4,5	1		460
5	4	1		420-480
5,5	3	1,5		380-480
5,5	3,5	1		380
6	2,5	1,5	400	480-580
5,5	4	0,5		340

forme très particulière en partant de la composition  $\text{LaGaS}_3$ . On observe une avancée vers la zone riche en  $\text{La}_2\text{S}_3$  et juste au-dessus la zone de verres est beaucoup plus restreinte; or il n'y a aucun invariant dans cette zone qui puisse expliquer cette forme. On observe que la composition de ces verres peut admettre plus de 60% de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Ceci est probablement dû à la présence de l'eutectique ternaire du triangle (I), qui est situé dans la région la plus riche en  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Par analyse thermique différentielle (ATD), on note rarement les températures de transition

vitreuse ( $T_g$ ), par contre les accidents de recristallisation ( $T_c$ ) sont très nets, leurs températures sont en relation avec la situation des échantillons dans le ternaire. Ces températures sont plus basses quand les verres contiennent beaucoup de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (tableau IV), elles sont du même ordre de grandeur que celles des verres de la ligne  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$  lorsque l'on se rapproche de celle-ci. Par recristallisation des verres on n'obtient que les composés (A),  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  et (B) ou  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  selon les températures. Aucune phase nouvelle n'a été mise en évidence. Nous n'avons jamais retrouvé  $\text{LaGaS}_3$  sur les diffractogrammes après recristallisation.

On peut penser que dans les verres, le gallium possède un environnement tétraédrique, et que  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  agit comme le formateur vitreux. Le lanthane doit avoir un environnement de 7 à 9 voisins. Pour connaître l'environnement du bismuth, ce qui permettrait peut-être d'expliquer l'importance de la zone formatrice vitreuse observée, en dehors de l'effet de liquidus lié à la présence de l'eutectique ternaire dans la région riche en  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , nous avons entrepris une étude par spectroscopie infra-rouge.

#### 4. Spectroscopie infra-rouge

##### 4.1. Conditions expérimentales

Les spectres d'absorption infra-rouge (moyen et lointain) sont obtenus en utilisant un interféromètre à transformée de Fourier Bruker IFS 113 sous vide. Le spectromètre est équipé d'une lampe à vapeur de mercure, de lames séparatrices de Mylar (3,5 et 25  $\mu\text{m}$ ), d'un filtre polyéthylène noir et d'un bolomètre germanium refroidi à l'hélium liquide. Chaque spectre infra-rouge est la moyenne de 64 explorations. Les échantillons de verres sont finement broyés et la poudre est incluse dans une matrice de paraffine solide ou de KBr et comprimée sous vide. Les spectres ont été enregistrés dans le domaine 50-4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution spectrale de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

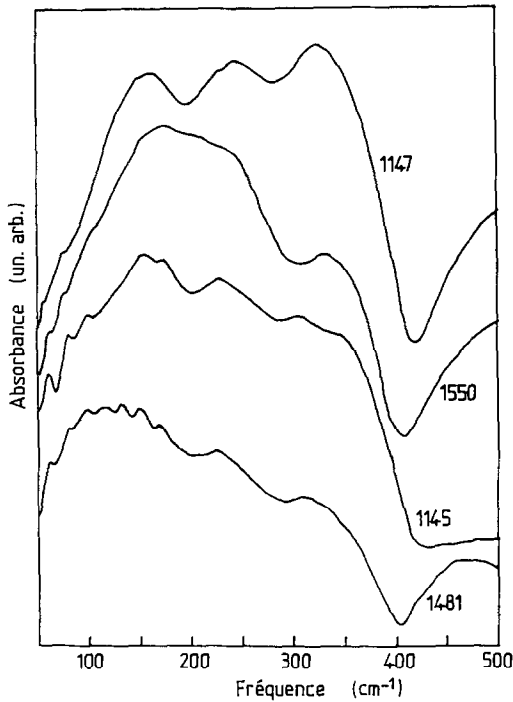


FIG. 3. Spectres d'absorption infra-rouge lointain des verres  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$  à faible teneur de sulfure de lanthane.

#### 4.2. Résultats et discussion

Les spectres d'absorption infra-rouge du verre  $\text{BiGaS}_3$  et des échantillons vitreux situés à l'intérieur de la zone de formation (Figure 2) ont été enregistrés à température ambiante. Les figures 3 et 4 montrent les spectres d'absorption infra-rouge de plusieurs verres  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$  et le tableau V donne les fréquences et les intensités des bandes observées. Dans la région spectrale  $50\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ , on observe en général deux bandes prédominantes. L'une est située à  $230\text{ cm}^{-1}$ , l'autre apparaît entre  $330$  et  $350\text{ cm}^{-1}$ . Parfois une troisième bande située entre  $230$  et  $250\text{ cm}^{-1}$  est aussi observée (figure 3).

La bande dont la fréquence est comprise entre  $96$  et  $133\text{ cm}^{-1}$  est fortement corrélée à la proportion de bismuth définie par le

rapport  $n = \text{Bi}/(\text{Bi} + \text{La})$ . Cette bande est principalement observée dans les verres à faible teneur de  $\text{La}_2\text{S}_3$ . La fréquence de cette bande a une variation décroissante en fonction de  $n$  avec un coefficient de corrélation  $-0,926$ .

La figure 5 montre le spectre d'absorption infra-rouge lointain d'une poudre cristalline de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  pour comparaison. La bande très intense, située à  $116\text{ cm}^{-1}$ , correspond à la vibration  $\nu_2$  de type A dans la symétrie  $C_{3v}$  du modèle moléculaire ( $\text{XY}_3$ ) où le bismuth est au sommet d'une pyramide à base triangulaire dont les autres sommets sont occupés par des atomes de soufre.

Une bande très intense est observée sur plusieurs échantillons vitreux entre  $150$  et  $190\text{ cm}^{-1}$ . La fréquence de cette bande décroît linéairement quand la proportion  $n' =$

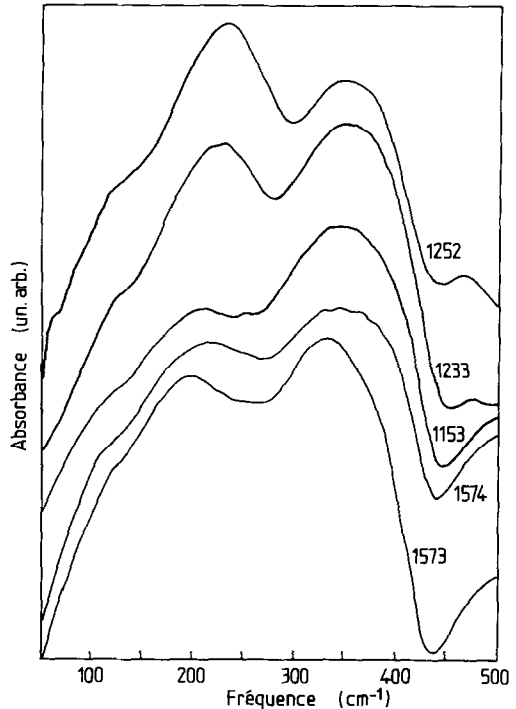


FIG. 4. Spectres d'absorption infra-rouge lointain des verres  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$  à forte teneur de sulfure de lanthane.

TABLEAU V  
 FRÉQUENCE MESURÉE ET INTENSITÉ DES BANDES D'ABSORPTION DES VERRES  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ 

	Composition des verres $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$									
	$\text{Bi}_2\text{S}_3$	5	4,5	0,5	1	0,5	5	5,5	2	1
$\text{Ga}_2\text{S}_3$	5	5	4	7	5,5	4,5	3	6	6	6
$\text{La}_2\text{S}_3$	0	0,5	5,5	2	4	0,5	1,5	2	3	3
N°	1147	1145	1252	1153	1233	1481	1550	1573	1574	
		61 f	62 f				62 ép			
	75 ép	76 f					75 ép			
		100 f				96 f	105 ép			
			133 ép	112 ép	120 ép			120 ép		
		154 TF				134 TF				128 ép
	162 TF					150 TF				
	174 F						165 TF			
		181 F		189 F				173 F		
	215 TF									205 F
		229 F	230 TF		223 TF	227 F	227 ép			
	244 TF									
		306 ép								
	324 TF									
		352 ép	350 F	366 TF	350 TF					363 TF
			464 m		473 f	464 F	474 m			
								719 m		738 m
						810 f	800 m			
								891 F		893 F
								1032 ép		
			1099 m			1106 f	1094 F	1089 F		1084 F

Note. TF, très forte; F, forte; m, moyen; f, faible; ép, épaulement.

$\text{Bi}/(\text{Bi} + \text{Ga})$  augmente dans ces verres. La figure 6 montre l'évolution de la fréquence de la bande à  $150\text{-}190\text{ cm}^{-1}$  en fonction de  $n'$ . Le coefficient de corrélation est estimé à  $-0,94$ . Cette bande correspond à celle observée à  $168\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (figure 5). Dans le modèle moléculaire  $\text{XY}_3$ , ce pic est attribué à une vibration  $\nu_3$  de type E dans la symétrie  $\text{C}_{3v}$ .

La bande observée entre  $204$  et  $244\text{ cm}^{-1}$  de très forte intensité, dans quelques échantillons vitreux, voit son intensité diminuer très fortement quand le pourcentage de bismuth ou le rapport  $n = \text{Bi}/(\text{Bi} + \text{La})$  augmente dans les verres (figure 7). Il semble que nous soyons en présence de deux types

de bandes : d'une part les bandes dues aux vibrations de  $\text{LaS}_8$  et d'autre part celles dues au motif  $\text{BiS}_3$ . En effet les bandes situées à  $205$ ,  $223$ , et  $230\text{ cm}^{-1}$  sont centrées sur la fréquence  $219\text{ cm}^{-1}$  et semblent fortement corrélées à la proportion de  $\text{La}/(\text{La} + \text{Bi})$  dans les échantillons vitreux (coefficient de corrélation de  $+0,896$ ). Ces bandes ont été observées à  $220$  et  $225\text{ cm}^{-1}$  en infra-rouge et en Raman sur le spectre de  $\text{La}_2\text{S}_3$  (8). Elles ont été attribuées à des vibrations de type  $\text{F}_2$  dans la symétrie  $\text{T}_d$ . Elles correspondent à des modes de respiration du motif  $\text{LaS}_8$ .

Les bandes situées à  $227$ ,  $229$ ,  $235$ , et  $244\text{ cm}^{-1}$  centrées sur la fréquence  $232\text{ cm}^{-1}$



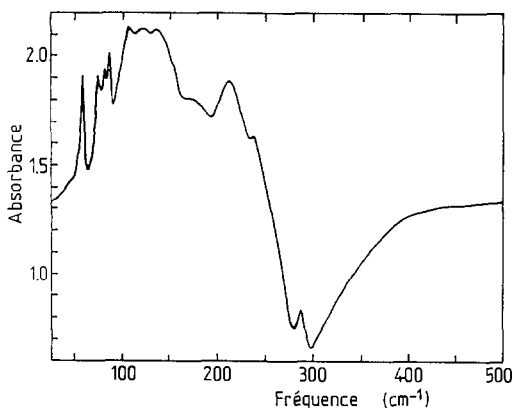


FIG. 5. Spectres d'absorption infra-rouge lointain d'une poudre cristalline de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

sont fortement corrélées à la proportion de bismuth ou du rapport  $n = \text{Bi}/(\text{Bi} + \text{La})$  avec un coefficient de corrélation +0,841. Elles sont analogues à celles observées à 217 et 244  $\text{cm}^{-1}$  dans le composé  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (figure 5) et sont attribuées au motif  $\text{BiS}_3$ .

Une bande très intense est observée entre 335 et 366  $\text{cm}^{-1}$ . La figure 8 montre que la fréquence de cette bande croît linéairement en fonction de la proportion de gallium

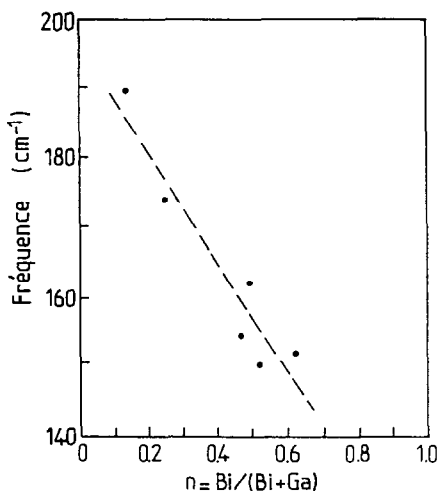


FIG. 6. Fréquence de la bande 150–190  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de la proportion  $n = \text{Bi}/(\text{Bi} + \text{Ga})$ .

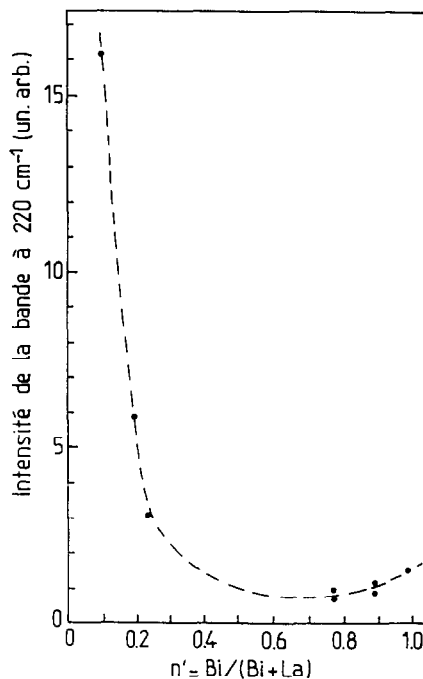


FIG. 7. Intensité de la bande centrée à 220  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de la proportion  $n' = \text{Bi}/(\text{Bi} + \text{La})$ .

contenu dans la matrice vitreuse. Elle est observée dans la région spectrale du spectre infra-rouge de la forme  $\alpha$  de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (9). Cette bande est attribuée au mode de torsion du tétraèdre  $\text{GaS}_4$ .

La bande de moyenne intensité située à 464 et 474  $\text{cm}^{-1}$  est observée dans les verres dont la teneur en  $\text{La}_2\text{S}_3$  est élevée. Cette bande est attribuée à la vibration induite par la liaison S–S. Les spectres enregistrés dans l'infra-rouge moyen (400–4000  $\text{cm}^{-1}$ ) montrent la présence de plusieurs bandes. Ces bandes peuvent être attribuées à des liaisons soufre–soufre (10) à l'exception de celles situées à 719 et 738  $\text{cm}^{-1}$  que l'on peut considérer comme des harmoniques de la vibration  $\nu(\text{GaS}_4)$ .

## 5. Conclusion

Dans ce travail nous avons décrit le domaine de formation de l'état vitreux du sys-

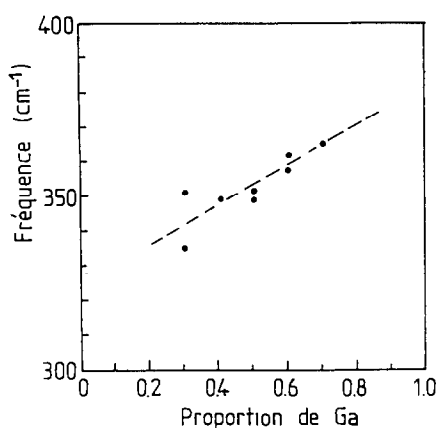


FIG. 8. Fréquence de la bande centrée à  $350\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la proportion de gallium dans le verre  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ .

tème  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ . Le diagramme de phase est décrit avec précision donnant les différents eutectiques, péritectiques, et la température de cristallisation des verres. L'étude du domaine vitreux montre que la composition des verres peut admettre jusqu'à 60% de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Ce phénomène est attribué à la présence de l'eutectique ternaire situé dans la région riche en  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

L'existence de l'eutectique ternaire  $E_1$  dans la région riche en bismuth explique la formation des verres où prédomine les entités structurales pyramidales. Cette attribution s'appuie sur les mesures d'absorption infra-rouge de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  cristallin qui sont rapportées dans ce travail d'une part et d'autre part sur les études précédentes du chalcogénure  $\text{As}_2\text{S}_3$  (12).

Les spectres infra-rouge des verres  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$  présentent des bandes d'absorption qui sont attribuées principalement aux modes fondamentaux des motifs

$\text{BiS}_3$ ,  $\text{LaS}_8$ , et  $\text{GaS}_4$ . L'étude des spectres d'absorption montre aussi que les bandes à basse fréquence sont fortement corrélées avec la teneur en bismuth et que, pour des concentrations élevées de sulfure de lanthane, des vibrations induites par des liaisons soufre-soufre sont observées.

Les verres  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$  possèdent un indice de réfraction élevé,  $n = 2,6$  dans le visible et proche-infra-rouge (11). On peut penser que l'addition d'un élément lourd comme le bismuth permet d'augmenter la fenêtre de transparence. Les études systématiques sont en cours et seront publiées ultérieurement.

### Bibliographie

1. A. M. LOZAC'H, Thèse de 3ème cycle, Université de Paris (1971).
2. A. M. LOIREAU-LOZAC'H, M. GUITTARD, ET J. FLAHAUT, *Mater. Res. Bull.* **12**, 881 (1977).
3. M. GUITTARD, A. M. LOIREAU-LOZAC'H, F. BERGUER, S. BARNIER, ET J. FLAHAUT, *J. Solid State Chem.* **62**, 191 (1986).
4. M. GUITTARD, S. JAULMES, A. M. LOIREAU-LOZAC'H, A. MAZURIER, F. BERGER, ET J. FLAHAUT, *J. Solid State Chem.* **58**, 276 (1985).
5. A. M. LOIREAU-LOZAC'H, Thèse de doctorat, Université de Paris (1979).
6. M. GUITTARD, M. P. PARDO, ET C. ECREPONT, *C.R. Acad. Sci. Paris* **307**, 141 (1988).
7. C. ECREPONT, M. GUITTARD, ET J. FLAHAUT, *Mater. Res. Bull.* **23**, 37 (1988).
8. S. BARNIER ET G. LUCAZEAU, *J. Chem. Phys.* **73**, 580 (1976).
9. G. LUCAZEAU ET J. LEROY, *Spectrochim. Acta* **34**, 29 (1978).
10. S. TSUCHIHASHI ET Y. KAWAMOTO, *J. Non-Cryst. Solids* **5**, 286 (1971).
11. B. D. CERVELLE, S. JAULMES, P. LARUELLE, ET A. M. LOIREAU-LOZAC'H, *Mater. Res. Bull.* **15**, 159 (1980).
12. G. LUVOVSKY, *Phys. Rev. B* **6**, 1480 (1972).