

## Caractérisation du Domaine de Solution Solide de Structure Spinel dans le Système $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-CuS}$

FRANÇOISE PY, JOSETTE OLIVIER-FOURCADE,  
ET JEAN-CLAUDE JUMAS

*Laboratoire de Physicochimie des Matériaux Solides (URA D0407 CNRS),  
Université Montpellier II- Sciences et Techniques du Languedoc,  
Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cédex 5, France*

Received March 1, 1991; in revised form October 23, 1991; accepted February 10, 1992

The study of the  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-CuS}$  system has shown the existence of a solid solution range with  $\text{In}_2\text{S}_3$  vacant spinel crystal structure. These solid solutions have been synthesized in the form of powders and single crystals by solid state and chemical vapor transport reactions. Two processes of this solid solution range formation have been proposed from X-ray powder diffraction studies. The cell parameters variations as a function of the composition have been discussed in terms of site occupancies and copper oxidation states. The crystal structure refinement carried out in the  $F\bar{4}3m$  space group and quantitative chemical analysis lead to the formulas  $(\text{In}_{3.71}\text{Cu}_{2.72}\text{Cu}_{1.08}^{\text{II}}\square_{0.49})[\text{In}_{16}]\text{S}_{32}$  and  $(\text{In}_{3.70}\text{Cu}_{0.98}\text{Cu}_{1.96}^{\text{II}}\square_{1.36})[\text{In}_{16}]\text{S}_{32}$ , which illustrates the occupancy of tetrahedral and octahedral sites by indium, mixed valence copper, and vacancies. © 1992 Academic Press, Inc.

### Introduction

Cette étude concerne la mise en évidence d'une zone de solution solide dans le système  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-CuS}$  ainsi que sur les deux systèmes limites  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$  et  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ . La structure de base, constituée par la forme  $\alpha$  de  $\text{In}_2\text{S}_3$  (1, 2), est de type spinelle lacunaire. Elle peut être décrite par un empilement cubique compact de 32 atomes de soufre dans le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ . Les atomes d'indium occupent alors le site octaédrique  $16d$  et partiellement le site tétraédrique  $8a$ . La formule développée  $(\text{In}_{5.33}\square_{2.66})[\text{In}_{16}]\text{S}_{32}$  rend compte de la répartition des atomes et des lacunes dans les divers sites tétraédriques et octaédriques de la structure.

Dans le système  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$  (3), la solution solide a pour limite le composé  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ . La structure de  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  de type

spinel est cubique, groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  (4). Elle peut être décrite également par un empilement cubique compact de 32 atomes de soufre. Le site octaédrique  $16e$  est occupé par 16 atomes d'indium et les sites tétraédriques  $4a$  et  $4c$  sont occupés par 4 atomes de cuivre et 4 atomes d'indium selon une répartition statistique. La formule développée  $(\text{Cu}_4\text{In}_4)[\text{In}_{16}]\text{S}_{32}$  rend compte de cette répartition atomique. Le passage de la structure de  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$  à celle de  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  s'effectue donc avec un abaissement de symétrie. Au site tétraédrique  $8a$  du groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  correspond alors deux sites tétraédriques  $4a$  et  $4c$  du groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  qui permettent la substitution progressive des atomes d'indium III et des lacunes  $\square$  par des atomes de cuivre I.

Dans ce travail nous avons établi les limites de la solution solide sur le système

$\text{In}_2\text{S}_3\text{-CuS}$  ainsi que dans le système  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-CuS}$ .

Une étude radiocristallographique sur poudres microcristallines et sur monocristaux a été entreprise afin de déterminer les mécanismes d'insertion du cuivre dans ces structures spinelles.

En raison de sa configuration électronique [Ar]  $3d^{10} 4s^1$  le cuivre présente une grande aptitude à former des liaisons covalentes avec des éléments polarisables tel le soufre. Cette covalence entraîne de nombreuses discussions au sujet de l'état de valence (I ou II) du cuivre dans les chalcogénures ou halogénures (5-11). Certains auteurs, rejetant l'appellation  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , décrivent cette covalence par la participation des électrons  $3p$  du soufre avec création d'un trou dans le haut de la bande de valence (5-7).

Nous avons choisi pour ce travail de décrire le comportement du cuivre dans un modèle covalent où l'appellation  $\text{Cu}^{\text{I}}$  signifie que l'élément cuivre engage son électron  $4s$  dans les liaisons et  $\text{Cu}^{\text{II}}$  lorsqu'il engage également son orbitale  $3d$ . L'engagement de l'orbitale  $d$  dans des liaisons peut être observé par absorption X au seuil  $L_{\text{III}}$  du cuivre par l'existence d'une transition  $2p \rightarrow 3d \sigma^*$  comme cela a été publié pour  $\text{CuS}$  (11) dont le spectre d'absorption montre bien l'existence de deux types de cuivre en accord avec sa structure cristallographique (12).

## Partie Experimentale

### *Poudres Microcristallines*

Toutes les synthèses ont été réalisées dans l'état solide, en tubes de silice scellés sous vide ( $1,33 \times 10^{-2}$  Pa) à partir des sulfures binaires préalablement obtenus selon la même méthode. Les mélanges, correspondant aux compositions localisées sur la figure 1, ont été soumis à divers traitements thermiques mis au point pour éviter tout écart à la stoechiométrie.

*Système  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$  (3).* Nous avons choisi trois compositions dont l'une con-

stitue la limite expérimentale de la solution solide correspondant à la formule globale  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ . Dans ce domaine les mélanges finement broyés sont portés lentement (18 K/hr) à la température de 973 K, maintenus trois jours à cette température puis refroidis jusqu'à la température ambiante à raison de 50 K/hr.

*Système  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ .* Il a été étudié à partir d'un ensemble d'essais, pour des valeurs du titre molaire  $x = \text{In}_2\text{S}_3/[\text{In}_2\text{S}_3 + \text{CuS}]$  variant par pas de 0,05. Les produits de départ, finement broyés sont compactés sous une pression de  $5 \times 10^3$  Pa pour réaliser des pastilles ayant une surface de  $1,3 \text{ cm}^2$ . Ce procédé améliore la surface de contact solide-solide et assure une meilleure réactivité pour une température de recuit de 673 K nécessairement plus basse que dans le cas précédent puisque inférieure à la température de décomposition de  $\text{CuS}$  (781 K). La température de recuit de 673 K est atteinte par paliers successifs, puis elle est maintenue pendant 4 jours et ramenée ensuite à la température ambiante avec une vitesse de refroidissement de 50 K/hr.

Malgré les précautions employées un dépôt de soufre, environ 33% du soufre introduit pour une quantité de  $\text{CuS}$  donnée, est toujours apparu pour les compositions de titre molaire  $x$  inférieurs à 0,90.

*Système  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-CuS}$ .* Les meilleurs résultats ont été obtenus en portant les mélanges réactionnels à 973 K avec une vitesse de chauffe suffisamment lente (16 K/hr). Après un palier de trois jours à cette température ils sont trempés à l'eau. Des travaux précédents (12-14) ayant montré l'existence de formes plus ou moins ordonnées, la trempe permet de se placer dans les conditions d'obtention de la forme désordonnée. Aucune perte de soufre n'est visible.

### *Monocristaux*

Les monocristaux ont été obtenus par réactions de transport en phase vapeur. Ce type de réaction a nécessité un gradient de

TABLEAU I

ENSEMBLE DES RESULTATS OBTENUS PAR REACTION DE TRANSPORT EN PHASE VAPEUR

Composition de départ $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-CuS}$	T1 (K)	T2 (K)	Taux d'iode ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ )	Temps de réaction (jours)	Morphologie et notation
0,83 0,17	773	873	3,5	5	polyèdres C1
0,83 0,17	773	873	7	5	polyèdres C2
0,40 0,60	1023	1073	3,5	5	polyèdres
0,50 0,50	1023	1073	1,25	5	plaquettes

température dont les limites  $T1$  et  $T2$  ont été déterminées empiriquement (14). Le solide polycristallin à transporter ainsi que l'agent gazeux, ici l'iode, sont placés à l'extrémité d'une ampoule de silice (longueur = 18 cm, diamètre intérieur = 16 mm) qui est scellée sous vide ( $1,33 \times 10^{-2}$  Pa). Les quantités d'iode ont été déterminées à partir d'études quantitatives menées sur les réactions de transport dans le système  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-SnS-SnS}_2$ . Nous avons pu montrer dans ce précédent travail (15) que la stabilisation des degrés d'oxydation les plus élevés était favorisée par une augmentation du taux d'iode permettant ainsi de moduler les compositions de la solution solide. Le tableau I répertorie les essais pour lesquels nous avons obtenus les meilleurs cristaux.

### Analyses

L'analyse chimique des éléments présents dans les monocristaux a été réalisée par sonde électronique (16, 17) de type CAMECA MS46. L'appareil utilisé est un microanalyseur EDS LINK 860 monté sur un microscope électronique à balayage JEOL type JSMU3.

Des enregistrements de diffraction des rayons X sur poudre avec accumulation des données ont été réalisés sur un diffractomètre PHILIPS utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) grâce à un procédé de mesure récemment développé (18). Dans le domaine de solution solide ces données per-

mettent d'affiner le paramètre de maille cubique  $a$  pour chaque composition.

Les mesures d'intensité sur monocristal ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique NONIUS CAD4 utilisant la radiation  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ). La stabilité des mesures d'intensité et de l'orientation du cristal dans le temps a été périodiquement contrôlée à l'aide de plusieurs réflexions standards. Les conditions expérimentales d'enregistrement des intensités relatives aux monocristaux étudiés sont rassemblées dans le tableau II.

### Resultats et Discussion

#### Diffraction des rayons X sur poudre

Les analyses par diffraction des rayons X ont permis de définir les limites experimen-

TABLEAU II

CONDITIONS EXPERIMENTALES D'ENREGISTREMENT DES INTENSITES RELATIVES AUX DEUX MONOCRISTAUX ETUDIES

	Monocristal C1	Monocristal C2
Type de balayage	$\omega - \theta$	$\omega - \theta$
Largeur de balayage ( $^\circ$ )	1,20	1,20
Vitesse de balayage	variable avec l'intensité	
Domaine angulaire ( $\theta^\circ$ )	2 - 30	2 - 30
Nombre de réflexions mesurées	512	512
Nombre de réflexions indépendantes avec $\sigma(I)/I \leq 0,30$	88	89

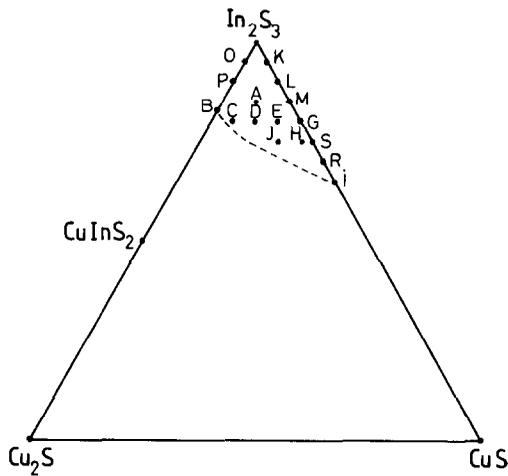


FIG. 1. Domaine de solution solide dans le système  $\text{In}_2\text{S}_3$ - $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{CuS}$ . Localisation des compositions étudiées.

tales de la zone de solution solide basée sur la structure spinelle de  $\alpha$   $\text{In}_2\text{S}_3$  et d'étudier les variations du paramètre de maille cubique  $a$  en fonction de la composition. Deux mécanismes de formation de cette solution solide ont pu alors en être déduits.

**Définition expérimentale du domaine de solution solide spinelle.** Sur le système  $\text{In}_2\text{S}_3$ - $\text{Cu}_2\text{S}$  la limite expérimentale de la solution solide, mise en évidence par l'apparition des principales raies de diffraction du composé  $\text{CuInS}_2$ , se situe pour la composition B (figure 1) qui correspond à la formule globale  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ . Cette limite est en accord avec les données de la littérature (3).

Dans le système  $\text{In}_2\text{S}_3$ - $\text{CuS}$  nous avons mis en évidence l'existence d'une phase nouvelle de formule globale  $\text{Cu}_3\text{In}_4\text{S}_9$  correspondant à la composition 40%  $\text{In}_2\text{S}_3$ -60%  $\text{CuS}$  (19). L'apparition des principales raies de diffraction relatives à cette phase montre que la limite de la solution solide sur ce système se situe pour la composition I (figure 1) 65%  $\text{In}_2\text{S}_3$ -35%  $\text{CuS}$ .

**Evolutions du paramètre de maille cubique  $a$ .** Nous avons étudié ces évolutions sur

les deux systèmes  $\text{In}_2\text{S}_3$ - $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ - $\text{CuS}$  et sur deux coupes horizontales du système  $\text{In}_2\text{S}_3$ - $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{CuS}$  situées respectivement à 80 et 75% en  $\text{In}_2\text{S}_3$ .

Sur les deux systèmes  $\text{In}_2\text{S}_3$ - $\text{Cu}_2\text{S}$  et  $\text{In}_2\text{S}_3$ - $\text{CuS}$  les spectres expérimentaux présentent un décalage net des raies de diffraction vers les plus grandes valeurs de  $\theta$  lorsque la teneur en cuivre augmente et donc lorsque la teneur en indium diminue. Dans le système  $\text{In}_2\text{S}_3$ - $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{CuS}$  les déplacements des raies sont beaucoup plus faibles et à teneur constante en indium les valeurs de  $\theta$  augmentent avec la teneur en cuivre, l'écart le plus important étant observé entre les compositions G (située sur le système  $\text{In}_2\text{S}_3$ - $\text{CuS}$ ) et E (située dans le système  $\text{In}_2\text{S}_3$ - $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{CuS}$ ).

L'affinement du paramètre  $a$  de la maille cubique de la solution solide a été réalisé à l'aide du programme de calcul POWDER (20). Les valeurs calculées sont rassemblées dans le tableau III. Leurs évolutions, en fonction du nombre d'atomes de cuivre pour la maille spinelle élémentaire à 32 atomes de soufre, sont représentées sur les figures 2, 3,

TABLEAU III

VALEURS DU PARAMETRE DE MAILLE  $a$  POUR LES DIVERSES COMPOSITIONS ETUDIÉES (NOTATIONS DÉFINIES SUR LA FIGURE 1)

Compositions			Notations	Paramètre $a$ (Å)
$\text{In}_2\text{S}_3$	$\text{Cu}_2\text{S}$	$\text{CuS}$		
1	0	0	$\text{In}_2\text{S}_3$	10,774(2)
0,95	0,05	—	O	10,751(3)
0,90	0,10	—	P	10,727(3)
0,83	0,17	—	B	10,687(3)
0,95	—	0,05	K	10,765(2)
0,90	—	0,10	L	10,753(7)
0,85	—	0,15	M	10,735(2)
0,80	—	0,20	G	10,729(3)
0,75	—	0,25	S	10,707(3)
0,70	—	0,30	R	10,693(3)
0,65	—	0,35	I	10,689(3)
0,80	0,05	0,15	E	10,700(2)
0,80	0,10	0,10	D	10,693(2)
0,80	0,15	0,05	C	10,689(2)
0,75	0,025	0,225	H	10,691(2)
0,75	0,075	0,175	J	10,683(3)

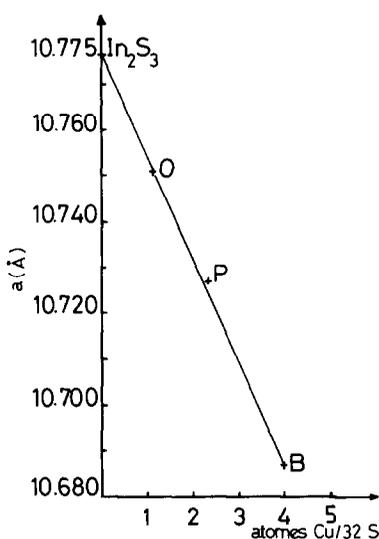


FIG. 2. Evolution du paramètre  $a$  en fonction du nombre d'atomes de cuivre insérés pour le système  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$ .

et 4. De façon générale il apparaît nettement que le paramètre  $a$  diminue quand le taux de cuivre inséré augmente. Des comportements différents entre les divers domaines étudiés peuvent alors être distingués.

Dans le système  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$  (Fig. 2) la diminution de  $a$  est linéaire jusqu'à la limite de la solution solide  $0,83 \text{ In}_2\text{S}_3\text{-}0,17 \text{ Cu}_2\text{S}$  (composition B) de formule globale  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  correspondant à 4 atomes de cuivre (I) pour 32 atomes de soufre. La pente unique de la droite est de  $0,0218 \text{ \AA/atome de cuivre inséré pour 32 atomes de soufre}$ .

Pour le système  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-CuS}$  (Fig. 3), la diminution du paramètre  $a$  n'est plus linéaire sur la totalité du domaine de solution solide. On peut distinguer trois zones qui mettent en évidence des droites de pentes différentes:

- de  $\text{In}_2\text{S}_3$  à la composition L (pente de  $0,0184 \text{ \AA/atome de cuivre inséré}$ )
- des compositions L à S (pente de  $0,0223 \text{ \AA/atome de cuivre inséré}$ )
- des compositions S à I (pente de  $0,0108 \text{ \AA/atome de cuivre inséré}$ ).

Dans le système  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-CuS}$  (Fig. 4) l'évolution de  $a$  selon les coupes correspondant à des compositions en  $\text{In}_2\text{S}_3$  constantes [droite (a):  $0,80 \text{ In}_2\text{S}_3$  et droite (b):  $0,75 \text{ In}_2\text{S}_3$ ] est linéaire. Les pentes des droites (a) et (b) sont respectivement de  $0,0090$  et  $0,0125 \text{ \AA/atome de cuivre inséré}$ .

On peut donc penser que l'état d'oxydation du cuivre inséré (I ou II) et le type de site occupé (tétraédrique ou octaédrique) sont des éléments qui permettent d'expliquer ces divers comportements.

Dans le système  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$  le cuivre (I) substitue progressivement indium et lacunes en sites tétraédriques. Cette substitution permet le passage de la structure de  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$  (1, 2) lacunaire désordonnée ( $Fd\bar{3}m$ ) à la structure de  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  (4) dans laquelle cuivre et indium sont statistiquement désordonnés sur les sites tétraédriques ( $F\bar{4}3m$ ). Elle se manifeste par une diminution importante de  $a$  (pente de  $0,0218 \text{ \AA/atome de cuivre inséré}$ ) qui peut s'expliquer par une augmentation de la covalence des liaisons métal-soufre dans le site tétraédrique.

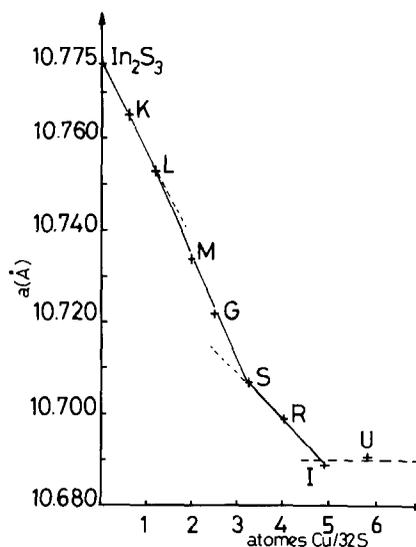


FIG. 3. Evolution du paramètre  $a$  en fonction du nombre d'atomes de cuivre insérés pour le système  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ .

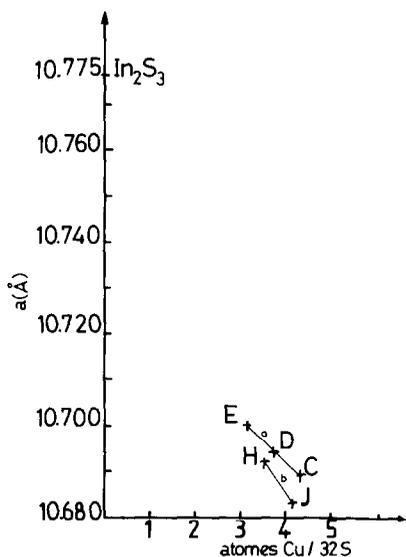


FIG. 4. Evolution du paramètre  $a$  en fonction du nombre d'atomes de cuivre insérés pour le système  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-CuS}$ .

Dans le cas du système  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-CuS}$  la première zone (de  $\text{In}_2\text{S}_3$  à L), qui met en évidence une variation de  $a$  équivalente (pente de  $0,0184 \text{ \AA}/\text{atome de cuivre inséré}$ ), peut se comparer au système  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$ . On peut supposer dans ce cas un mode de substitution équivalent avec le cuivre dans l'état d'oxydation (II). La formule développée de  $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cu}^{\text{I}})_2(\text{S}_2)\text{S}$  (21) permet de supposer que pour la formation de la structure spinelle l'ouverture de la liaison S-S peut entraîner une oxydation du cuivre (I) en cuivre (II) selon la réaction  $\text{S}_2^{2-} + 2 \text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow 2 \text{Cu}^{\text{II}} + 2 \text{S}^{2-}$ . Cette hypothèse est en accord avec le processus chimique établi précédemment qui montre que dans ce domaine la formation de la structure spinelle s'effectue sans perte de soufre.

Au delà de la composition L la formation de la structure spinelle s'accompagne d'une perte de soufre. On peut donc penser que la réaction d'oxydoréduction est localisée au niveau des atomes de soufre de  $\text{CuS}$  selon la réaction:



La variation de  $a$  jusqu'à la composition S (Fig. 3), toujours avec une pente importante ( $0,0223 \text{ \AA}/\text{atome de cuivre inséré}$ ), indique que la substitution s'effectue encore au niveau des sites tétraédriques en mettant donc en jeu les deux états d'oxydation du cuivre (I et II).

Dans le dernier domaine (de S à I) la variation de  $a$  est beaucoup plus faible ( $0,0108 \text{ \AA}/\text{atome de cuivre inséré}$ ). Ceci peut être attribué à un mode de substitution différent qui mettrait en jeu les sites octaédriques de la structure spinelle.

Dans le système  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-CuS}$  (Fig. 4) les pentes observées ( $0,0090$  et  $0,0125 \text{ \AA}/\text{atome de cuivre inséré}$ ) comparables à ce dernier domaine du système  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-CuS}$  indiquent que le cuivre existe sous ses deux degrés d'oxydation et probablement dans les deux types de sites.

#### Diffraction des rayons X sur monocristal

Une étude structurale détaillée a été effectuée sur les monocristaux C1 et C2 dont les conditions de préparation ont été précisées dans le tableau II. Leurs compositions chimiques et données cristallographiques sont rassemblées dans le tableau IV et leurs localisations dans le système ternaire In-Cu-S sur la figure 5.

Les affinements des structures ont été réalisés dans le groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  avec pour hypothèse de base la répartition atomique observée pour  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  (4): sites octaédriques  $16e$  ( $x \ x \ x$  avec  $x \cong 0,62$ ) occupés par indium; sites tétraédriques  $4a$  ( $0 \ 0 \ 0$ ) et  $4c$  ( $\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4}$ ) occupés statistiquement par indium et cuivre (site  $4a$ :  $52,4\%$  In et site  $4c$ :  $47,6\%$  In); sites  $16e$  ( $x \ x \ x$  avec  $x \cong 0,38$  et  $0,87$ ) occupés par 32 atomes de soufre.

Dans tous nos calculs nous avons considéré que les sites  $16e$  ( $x \cong 0,62$ ),  $4a$  et  $4c$  étaient occupés par des atomes d'indium. L'affinement des taux d'occupation permet alors de rendre compte d'une éventuelle ré-

TABLEAU IV  
ANALYSE CHIMIQUE ET DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES  
AUX MONOCRISTAUX ETUDIES

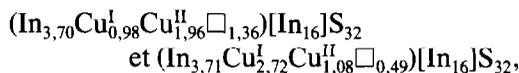
Notation	%In $\pm$ 0,1	%Cu $\pm$ 0,2	%S $\pm$ 0,4	Groupe d'espace	Paramètre $a$ (Å)
C1	36,0	5,4	58,6	$F\bar{4}3m$	10,690(2)
C2	35,5	5,8	57,7	$F\bar{4}3m$	10,687(2)

partition statistique entre indium, cuivre et lacunes. Pour l'échantillon C1 le site  $4a$  est occupé statistiquement par 3,2 atomes d'indium et le site  $4c$  par 3,1 atomes d'indium et de cuivre. Pour l'échantillon C2 les deux sites tétraédriques  $4a$  et  $4c$  sont occupés respectivement par 2,7 et 2,8 atomes d'indium et de cuivre. Dans ce dernier cas les proportions d'atomes d'indium et de cuivre dans chacun de ces deux sites tétraédriques n'ont pu être déterminées. On peut cependant, en respectant le concept d'équilibre des charges, proposer des formules globales qui peuvent être comparées à celles obtenues par analyse chimique.

Nous avons tout d'abord tenu compte d'une agitation thermique isotrope des atomes et défini les taux d'occupation des divers sites. Pour la suite des calculs ces

taux ont été fixés et nous avons alors considéré une agitation thermique anisotrope des atomes (les facteurs relatifs aux deux atomes de soufre indépendants S(1) et S(2) ont été contraints à être égaux). Les résultats de ces affinements sont rassemblés dans le tableau V, les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique dans le tableau VI, et les distances et angles caractéristiques dans le tableau VII.

Les formules développées, déterminées à partir de cette étude structurale, pour les deux échantillons C1 et C2 peuvent s'écrire,



et sont très proches de celles obtenues par

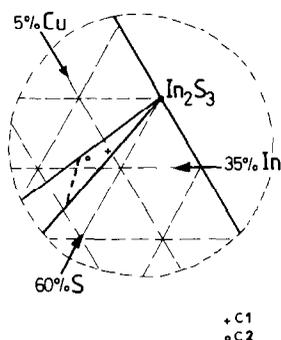


FIG. 5. Domaine de solution de solution solide de structure spinelle dans le système In-Cu-S. Localisation des compositions correspondant aux monocristaux C1 et C2.

TABLEAU V

RESULTATS DES AFFINEMENTS REALISES POUR LES DEUX MONOCRISTAUX C1 ET C2 APPARTENANT AU DOMAINE DE SOLUTION SOLIDE SPINELLE DU SYSTEME  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-CuS}$  (GROUPE D'ESPACE  $F\bar{4}3m$ )

	C1	C2
Nombre de réflexions indépendantes utilisées avec $\sigma(\text{I})/(\text{I}) \leq 0,30$	88	89
Affinement isotrope		
Nombre de variables	11	11
$R = \frac{\sum  KF_0 -  F_c  }{\sum KF_0}$	0,071	0,078
Affinement anisotrope		
Nombre de variables	9	9
R	0,067	0,075
Résidu final ( $e/\text{Å}^3$ )	1,2	1,4

TABLEAU VI  
PARAMETRES ATOMIQUES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE RELATIFS  
AUX STRUCTURES DES MONOCRISTAUX C1 ET C2 (GROUPE D'ESPACE  $F\bar{4}3m$ ).

Site	$K^a$	Atomes	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{11} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$		
C1	1,00	In(1)	0,6247(5)	0,6247(5)	0,6247(5)	1,0(1)		
C2	1,00	In(1)	0,6243(3)	0,6243(3)	0,6243(3)	0,8(1)		
C1	0,20(1)	In(2)	0	0	0	0,2(3)		
C2	0,195(6)	InCu(2)	0	0	0	0,1(2)		
C1	0,17(1)	InCu(3)	0,25	0,25	0,25	0,3(3)		
C2	0,177(6)	InCu(3)	0,25	0,25	0,25	0,7(2)		
C1	1,00	S(1)	0,378(1)	0,378(1)	0,378(1)	0,2(1)		
C2	1,00	S(1)	0,3820(6)	0,3820(6)	0,3820(6)	0,2(3)		
C1	1,00	S(2)	0,865(1)	0,865(1)	0,865(1)	0,2(1)		
C2	1,00	S(2)	0,8691(8)	0,8691(8)	0,8691(8)	0,5(3)		
		Atomes	$U_{11} \times 10^3$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23} \times 10^3$	$U_{13}$	$U_{12}$
C1		In(1)	8,9(5)	—	—	0,1(6)	—	—
C2		In(1)	8,4(5)	—	—	0,0(5)	—	—
C1		In(2)	1(2)	—	—	0	0	0
C2		In,Cu(2)	0,8(2)	—	—	0	0	0
C1		In,Cu(3)	5(4)	—	—	0	0	0
C2		In,Cu(3)	7(2)	—	—	0	0	0
C1		S(1),S(2)	2(1)	—	—	-1(1)	—	—
C2		S(1),S(2)	3,0(9)	—	—	-1,2(8)	—	—

<sup>a</sup>  $K$  = taux d'occupation.

Note. Le facteur de température est de la forme:

$$\exp[-2\pi^2(h^2a^*2U_{11} + k^2b^*2U_{22} + l^2c^*2U_{33} + hka^*b^*U_{12} + hla^*c^*U_{13} + klb^*c^*U_{23})].$$

analyse chimique qui sont respectivement  $\text{Cu}_{2,92}\text{In}_{19,67}\text{S}_{32}$  et  $\text{Cu}_{3,78}\text{In}_{19,70}\text{S}_{32}$ .

Dans ces structures le site octaédrique 16e admet la symétrie 3m. Il est caractérisé par deux types de distances et d'angles (Tableau VII). Totalement occupé par des atomes d'indium il met en évidence des longueurs de liaisons  $\text{In}_{\text{octa.}}-\text{S}$  moyennes de 2,60 Å, valeurs comparables à celles rencontrées dans  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$  de 2,614 Å (1, 2). Les écarts entre les deux types de distances, faibles pour  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  et C2 (= 0,03 Å) sont plus importants pour C1 (= 0,07 Å) qui présente le taux de lacune le plus élevé.

Les sites tétraédriques 4a et 4c admettent la symétrie 43m et sont caractérisés par un seul type de distances et d'angles (Tableau VII). Les valeurs obtenues montrent que lorsque la répartition In, Cu dans ces sites

est équilibrée (cas de  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  et C2) les longueurs de liaison  $(\text{In,Cu})_{\text{tétra.}}-\text{S}$  sont voisines de 2,43 Å et donc légèrement inférieures à celles rencontrées pour  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$  (1, 2) qui sont de 2,475 Å. Ce raccourcissement résulte de la diminution du taux de lacune et de la substitution In-Cu. Il traduit une augmentation du caractère covalent des liaisons dans ces sites tétraédriques. Dans le cas de l'échantillon C1 le site 4a préférentiellement occupé par 3,2 atomes d'indium présente des distances In-S de 2,50 Å. Le site 4c qui est occupé statistiquement par 2,94 atomes de cuivre et 0,5 atome d'indium présente des distances  $(\text{In,Cu})-\text{S}$  nettement plus courtes de 2,37 Å qui sont de l'ordre de grandeur des distances Cu-S que l'on rencontre dans des sites tétraédriques (2,30 à 2,39 Å) (22).

TABLEAU VII

DISTANCES (Å) ET ANGLES (°) CARACTERISTIQUES DES STRUCTURES SPINELLES ETUDIEES DANS LE SYSTEME  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-CuS}$

<b><math>\text{CuIn}_2\text{S}_8(4)</math></b>					
Site 16e	3 S(1)	2,588(3)	3 S(1)-In-S(1)	88,6(2)	
	3 S(2)	2,618(3)	6 S(1)-In-S(2)	93,1(2)	
			3 S(2)-In-S(2)	85,1(1)	
			3 S(1)-In-S(2)	177,6(1)	
Site 4a	4 S(2)	2,458(6)	6 S(2)-M-S(2)	109,5(3)	(avec $M = 52,4\% \text{ In} + 47,6\% \text{ Cu}$ )
Site 4c	4 S(1)	2,413(6)	6 S(1)-M-S(1)	109,5(3)	(avec $M = 47,6\% \text{ In} + 52,4\% \text{ Cu}$ )
<b>C1</b>					
Site 16e	3 S(1)	2,64(1)	3 S(1)-In-S(1)	88,7(6)	
	3 S(2)	2,57(1)	6 S(1)-In-S(2)	93,1(7)	
			3 S(2)-In-S(2)	85,1(6)	
			3 S(1)-In-S(2)	177,5(4)	
Site 4a	4 S(2)	2,50(2)	6 S(2)-In-S(2)	109,5(9)	
Site 4c	4 S(1)	2,37(2)	6 S(1)-M-S(1)	109,5(9)	( $M = 14,53\% \text{ In} + 85,47\% \text{ Cu}$ )
<b>C2</b>					
Site 16e	3 S(1)	2,591(7)	3 S(1)-In-S(1)	87,0(3)	
	3 S(2)	2,618(9)	6 S(1)-In-S(2)	93,1(5)	
			3 S(2)-In-S(2)	86,9(4)	
			3 S(1)-In-S(2)	179,9(5)	
Site 4a	4 S(2)	2,42(2)	6 S(2)-M-S(2)	109,5(7)	( $M = \text{In, Cu}$ )
Site 4c	4 S(1)	2,44(1)	6 S(1)-M-S(1)	109,5(6)	( $M = \text{In, Cu}$ )

## Conclusions

L'originalité de ce système réside dans la possibilité d'insérer le cuivre sous ses deux degrés d'oxydation (I et II) dans une structure de type spinelle basée sur le réseau de  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Les mécanismes d'insertion mettent en jeu soit une oxydation du cuivre (I) en cuivre (II) et dans ce cas l'insertion a lieu sans perte de soufre, soit une oxydoréduction au niveau des atomes de soufre et l'insertion du cuivre (I et II) s'effectue avec un départ de soufre.

L'introduction du cuivre (I ou II) se fait préférentiellement sur les sites tétraédriques de la structure spinelle et conditionne les évolutions du paramètre de la maille cubique  $a$  qui diminue avec l'augmentation de la covalence des liaisons métal-soufre. Le cuivre II peut également substituer l'indium en site octaédrique et dans ce cas le paramètre  $a$  est peu modifié.

L'étude structurale des deux compositions C1 et C2 nous a permis de mettre en évidence des répartitions différentes In, Cu, et lacunes sur les sites tétraédriques et de discuter les longueurs de liaison qui montrent une augmentation de leur covalence avec la teneur en cuivre.

Ce domaine de solution solide spinelle présente donc l'originalité d'être lacunaire sur les sites tétraédriques dans lesquels la répartition indium-cuivre-lacunes est plus ou moins désordonnée. Les états de lacune et la présence du cuivre dans l'état d'oxydation II ont pu être confirmés expérimentalement par réflexion diffuse et absorption X (23). La participation des états  $d$  du cuivre II tétraédrique aux liaisons Cu-S a été suivie par l'accroissement d'intensité des pics  $t_1$  ( $4,1 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ),  $t_2$  ( $4,6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ), et  $t_3$  ( $6,0 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) correspondant aux transitions  $B_2 \rightarrow E$ ,  $B_2 \rightarrow B_1$ , et  $B_2 \rightarrow A_1$  identifiées par Py *et al.* (23). L'étude par absorption X au seuil K du cuivre confirme qualitativement la présence de deux types de cuivre par un déplacement du seuil d'absorption de 0,4 eV entre les compositions B et E (23). L'étude aux seuils  $L_{\text{III}}$  du cuivre et K du soufre est actuellement en cours.

## Remerciements

Les auteurs remercient le C.N.R.S. (PIRMAT) qui a soutenu financièrement cette recherche dans le cadre d'une Action de Recherche Coordonnée.

## References

1. R. DIEHL ET R. NITSCHKE, *J. Cryst. Growth* **28**, 306 (1975).
2. C. ADENIS, J. OLIVIER-FOURCADE, J. C. JUMAS, ET E. PHILIPPOT, *Rev. Chim. Miner.* **24**, 10 (1987).
3. J. J. M. BINSMA, L. J. GILING, ET J. BLOEM, *J. Cryst. Growth* **28**, 306 (1979).
4. L. GASTALDI ET L. SCARAMUZZA, *Acta Crystallogr. Sect. B* **36**, 2751 (1980).
5. C. F. VAN BRUGGEN, *Ann. Chim.* **7**, 171 (1982).
6. J. C. W. FOLMER ET F. JELLINEK, *J. Less-Common Met.* **76**, 153 (1962).
7. G. VAN DER LAAN, C. WESTRA, C. HAAS, ET G. A. SAWATZKY, *Phys. Rev. B* **23**, (9), 4369 (1981).

8. J. B. GOODENOUGH, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 261 (1969).
9. C. HAAS, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 171 (1980).
10. A. C. W. P. JAMES, J. B. GOODENOUGH, N. J. CLAYDEN, ET P. M. BANKS, *Mater. Res. Bull.* **24**, 143 (1989).
11. M. GRIONI, J. B. GOEDKOOP, R. SCHOORL, F. M. F. DE GROOT, J. C. FUGGLE, F. SCHÄFERS, E. E. KOCH, G. ROSSI, J. M. ESTEVA, ET R. C. KARNATAK, *Phys. Rev. B* **39**(3), 1541 (1989).
12. G. A. STEIGMANN, H. H. SUTHERLAND, ET J. GOODYEAR, *Acta Crystallogr.* **19**, 967 (1965).
13. G. S. D. KING, *Acta Crystallogr.* **15**, 512 (1962).
14. H. M. KASPER, in "Solid State Chemistry, Proceedings, 5th Materials Research Symposium," p. 671 NBS Special Publication, Vol. 364, U.S. National Bureau of Standards, Washington, DC (1972).
15. C. ADENIS, J. OLIVIER-FOURCADE, J. C. JUMAS, ET E. PHILIPPOT, *J. Solid State Chem.* **65**, 251 (1986).
16. P. GIBART ET G. COLLIN, *Croissance Composés Monocrist.* **2**, 127 (1969).
17. R. NITSCHÉ, H. U. BOLSTERLI, ET M. LICHTENSTEIGER, *J. Phys. Chem. Solids* **21**(3-4), 199 (1961).
18. B. DUCOURANT, G. MASCHERPA, ET R. FOURCADE, License ANVAR/CNRS, Montpellier (1989).
19. F. PY, Doctorat Chimie des Matériaux, Montpellier (1990).
20. O. LINDQVIST ET F. WENGELIN, *Ark. Kemi* **28**, 179 (1967).
21. R. C. EVANS, in "Abstracts, Geological Society of America Annual: Mtg 92," Geological Society of America, Boulder, CO (1968).
22. S. JAULMES, M. JULIEN-POUZOL, J. RIVET, J. C. JUMAS ET M. MAURIN, *Acta Crystallogr., Sect. B* **38**, 51 (1982).
23. F. PY, M. WOMES, J. M. DURAND, J. OLIVIER-FOURCADE, J. C. JUMAS, J. M. ESTEVA, ET R. C. KARNATAK, *J. Alloys and Compounds* **178**, 297 (1992).