

DECOUPAGE DU TERNAIRE YTTERBIUM-INDIUM-SOUFRE  
DESCRIPTION CRISTALLOGRAPHIQUE DES PHASES PRESENTES

INVARIANT SECTIONS IN YTTERBIUM-INDIUM-SOUFRE  
CRYSTALLOGRAPHIC DESCRIPTIONS OF THE PHASES

A. LIKFORMAN, P. LEMOINE et M. GUITTARD

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale  
Unité associée au C.N.R.S. n° 200  
Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris V  
4, avenue de l'Observatoire - 75270 PARIS CEDEX 06 - France

(Received January 26, 1993; Communicated by P. Hagenmuller)

ABSTRACT

In the ternary Yb-In-S system two phases were identified and their structure determined on single crystal by X ray diffraction.  $\text{Yb}_{4/3}\text{In}_{4/3}\text{S}_4$  belongs to a solid solution, it has a cubic structure intermediate between spinel and NaCl type. All metal sites are incompletely occupied.  $\text{Yb}_{18}\text{In}_{7.33}\text{S}_{36}$  is hexagonal.  $\text{Yb}^{\text{III}}$  atoms have two types of environment with sevenfold prismatic and sixfold octahedral coordination. However, the octahedral sites are occupied also by  $\text{In}^{\text{III}}$  atoms. Large channels around the threefold and sixfold axes are occupied by  $\text{In}^{\text{I}}$  or are empty. The two structures are analysed. They have the particularity to have octahedral sites occupied by  $\text{Yb}^{\text{III}}$  and  $\text{In}^{\text{III}}$  statistically disordered. The most similar radii of  $\text{Yb}^{\text{III}}$  and  $\text{In}^{\text{III}}$  atoms are likely the reason of the existence of the hexagonal phase not found for other rare earth atoms and also of the presence of a large solid solution, domain for the first phase.

MATERIALS INDEX : ytterbium, indium, sulfur

Introduction

Nous avons précédemment étudié (1) les systèmes  $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  à  $\text{Tm}$ ). Nous y avons décrit du lanthane au terbium, un certain nombre de phases nouvelles dont nous avons résolu les structures cristallines sur monocristal (2, 3, 4). Pour les

lanthanides suivants, nous n'avons rencontré qu'une solution solide de type "spinelle" s'appuyant sur  $\text{In}_2\text{S}_3$  étudié uniquement sur diagrammes de poudre. Cette solution solide est très restreinte pour  $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Y}, \text{Er}$ , mais elle augmente lorsque  $\text{Ln} = \text{Tm}$ . Nous n'avons pas inclus dans cette description la ligne  $\text{Yb}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{S}_3$ , car il nous semblait nécessaire d'étudier l'ensemble du ternaire  $\text{Yb-In-S}$ , mais cela n'est possible que par voie cristallographique, car les températures des invariants sont trop élevées pour être mesurées. Nous espérons y rencontrer des composés à valences mixtes puisque aussi bien l'ytterbium que l'indium existent sous plusieurs états d'oxydation.

#### Bibliographie

Sur la ligne  $\text{Yb}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{S}_3$ , Abdullaev *et al.* (5) relatent l'existence d'un composé de type spinelle de formule  $\text{YbInS}_3$ . Karaev *et al.* (6) pour la même composition trouvent un composé orthorhombique avec  $a = 11,40 \text{ \AA}$ ,  $b = 19,80 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,48 \text{ \AA}$ .

Aucun composé n'a été décrit en dehors de ces lignes dans les ternaires  $\text{Ln-In-S}$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  à  $\text{Yb}$ ).

Par ailleurs, nous avons étudié dans d'autres chalcogénures contenant des lanthanides et  $\text{Cd}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$  (16), de nombreux composés décrits comme étant de type spinelle, et nous avons démontré, à l'aide de la détermination de la structure cristalline sur monocristal, de la microscopie électronique et quelquefois de l'effet Mössbauer, que les structures de ces composés sont en réalité constituées de domaines de type spinelle imbriqués dans des domaines de type  $\text{NaCl}$  (7, 8). Nous les désignerons comme "spinelle".

#### Etude des binaires bordant le ternaire $\text{Yb-In-S}$

Ligne  $\text{In-S}$ . Nous avons décrit son diagramme de phases (9). Plusieurs composés y ont été isolés,  $\text{InS}$ ,  $\text{In}_6\text{S}_7$  déjà connus, enfin une solution solide cubique à faces centrées de type "spinelle" existant entre 300 et 850°C et correspondant au domaine d'homogénéité  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-In}_3\text{S}_4$ . Nous avons également montré que le composé  $\text{In}_2\text{S}_3$  est trimorphe en enregistrant le diagramme de rayons X en fonction de la température :  $\text{In}_2\text{S}_3$  ne devient cubique de type "spinelle" qu'entre 300 et 700°C, au dessus de cette température, il se transforme en une phase hexagonale de type  $\text{In}_2\text{Se}_3$  haute température, ces deux dernières phases ne sont pas trempables. C'est la raison pour laquelle le sulfure  $\text{In}_2\text{S}_3$  se présente toujours, à la température ambiante, comme une surstructure d'un réseau cubique à faces centrées.

Ligne  $\text{Yb-S}$ . Le composé  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  cristallise à basse température (650-950°C) dans une maille cubique de type  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ . Sa structure cristalline n'a pu être résolue faute de monocristal de qualité requise. Entre 950 et 1150°C, ce sulfure devient rhomboédrique de type  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et la structure cristalline vient d'être déterminée au laboratoire sur monocristal (13). La transition ne se fait que dans le sens cubique type  $\text{Tl}_2\text{O}_3 \rightarrow$  rhomboédrique type  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Le composé  $\text{Yb}_3\text{S}_4$  est orthorhombique. Sa structure cristalline a été résolue au laboratoire (14). Il existe une solution solide entre les deux compositions  $\text{Yb}_3\text{S}_4$  et  $\text{Yb}_2\text{S}_3$ . Dans le composé  $\text{Yb}_3\text{S}_4$ , l'ytterbium existe avec les valences 3 et 2. Un environnement cristallographique très peu différent pour les deux types d'atomes d'ytterbium permet l'existence de cette solution solide.

Le composé  $\text{YbS}$  est cubique de type  $\text{NaCl}$ , l'ytterbium ne s'y rencontre qu'à l'état divalent. Il existe cependant une solution solide au voisinage de  $\text{YbS}$  par introduction d'ytterbium trivalent. Pour la composition  $\text{Yb}_{0,875}\text{S}(\text{YbS}_{1,14})$  nous avons mis en évidence une surstructure cubique 2a (10).

Ligne  $\text{Yb-In}$ . Le diagramme de phases contient cinq composés (11) : deux sont à fusion congruente :  $\text{InYb}$  et  $\text{In}_2\text{Yb}$  et trois à décompositions péritectiques :  $\text{In}_3\text{Yb}$ ,  $\text{InYb}_2$  et  $\text{In}_2\text{Yb}_5$ . Les mailles cristallines de ces phases ont été décrites en même temps que le diagramme de phases.

### Préparation des échantillons

Le sulfure  $\text{In}_2\text{S}_3$  est obtenu par action du sulfure d'hydrogène sur l'oxyde  $\text{In}_2\text{O}_3$  à  $600^\circ\text{C}$ . C'est une poudre très fine de couleur rouge.

Le sulfure  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  est préparé par action du sulfure d'hydrogène sur l'oxyde  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  vers  $1100^\circ\text{C}$ . C'est une poudre de couleur jaune, rhomboédrique de type alumine. A température plus basse, on n'obtient que  $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$ . A température plus élevée, on obtient une poudre noire, de même composition mais de type  $\text{Yb}_3\text{S}_4$ .

Les échantillons destinés à l'étude du diagramme ternaire sont obtenus en ampoules de silice scellées sous vide, en mélangeant les sulfures précédents et en ajoutant, lorsque cela est nécessaire, des proportions d'indium ou d'ytterbium pour obtenir la composition désirée. Les chauffages sont faits entre  $1000$  et  $1200^\circ\text{C}$ . Les échantillons sont, soit recuits, soit trempés.

### Découpage du ternaire (Figure 1)

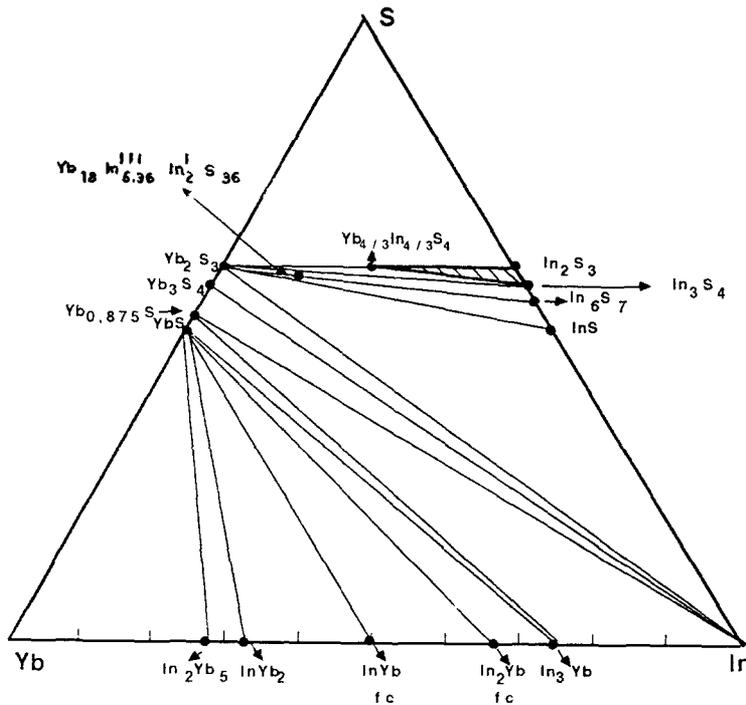


Figure 1

### Lignes invariantes dans le ternaire Yb-In-S

Il a été fait en étudiant les points de rencontre des différentes lignes présentes dans le ternaire. Les résultats sont les suivants :

le découpage s'appuie sur les composés de la ligne Yb-S. Les lignes invariantes sont les suivantes :

$\text{Yb}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{S}_3\text{-"In}_3\text{S}_4"$ ,  $\text{Yb}_2\text{S}_3\text{-In}_6\text{S}_7$ ,  $\text{Yb}_2\text{S}_3\text{-InS}$ ,  $\text{Yb}_2\text{S}_3\text{-In}$ ,  $\text{Yb}_3\text{S}_4\text{-In}$ ,  $\text{Yb}_{0,875}\text{S-In}$ ,  $\text{Yb}_{0,875}\text{-In}_3\text{Yb}$ ,  $\text{YbS-YbIn}_3$ ,  $\text{YbS-YbIn}_2$ ,  $\text{YbS-YbIn}$ ,  $\text{YbS-Yb}_2\text{In}$ ,  $\text{YbS-Yb}_5\text{In}_2$ ,  $\text{Yb}_{4/3}\text{In}_{4/3}\text{S}_4\text{-In}_3\text{S}_4$ .

Les deux composés que nous avons obtenus se trouvent dans le triangle  $\text{Yb}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{S}_2$  (Figure 2). Ceci montre que, à l'état solide, les équilibres conduisent, d'une part à la présence de  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{In}^+$ , et d'autre part à la présence de  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{In}^{3+}$  mais jamais  $\text{Yb}^{2+}$  et  $\text{In}^{3+}$ .

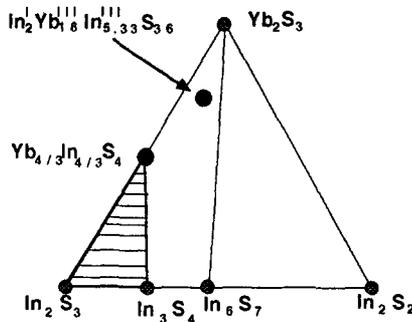


Figure 2

Place des composés dans le triangle  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{S}_2\text{-Yb}_2\text{S}_3$   
(La surface de solution solide de type "spinelle" est hachurée)

#### Phases présentes dans le ternaire

Elles sont au nombre de deux :

- sur la ligne  $\text{Yb}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{S}_3$ , en trempant les échantillons à  $1200^\circ\text{C}$ , nous avons montré l'existence d'une solution solide de type "spinelle". Nous montrerons plus loin qu'elle s'étend dans tout le triangle  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-In}_3\text{S}_4\text{-Yb}_2\text{S}_3$  (Figure 2).

- dans le ternaire, une phase, située au voisinage de la ligne  $\text{In}_6\text{S}_7\text{-Yb}_2\text{S}_3$  et dont la composition a été déterminée par la résolution de la structure cristalline par diffraction de rayons X sur monocristal (15). Il s'agit du composé  $\text{Yb}_{18}\text{In}_{7,33}\text{S}_{36}$ .

#### 1 - Etude de la phase de type "spinelle"

- sur poudre : des mélanges  $(x)\text{In}_2\text{S}_3(1-x)\text{Yb}_2\text{S}_3$  (de  $x = 1$  à  $x = 0,50$ ) ont été préparés à partir du mélange intime des poudres chauffé dans des ampoules de silice scellées sous vide à  $1200^\circ\text{C}$ . Le chauffage est interrompu par trempé. Les diffractogrammes de poudre sont réalisés à l'aide d'un tube de rayons X à anticathode de cuivre  $\text{K}\alpha_1$ . Les paramètres cubiques ont été déterminés ( $36^\circ \leq 2\theta \leq 72^\circ$ ) et ils s'alignent en fonction de  $x$  qui est également le rapport  $n = \text{Yb}/\text{Yb} + \text{In}$  et permettent de déterminer la limite de la solution solide à  $n = 0,50$  soit la composition  $\text{YbInS}_3$ . La figure 3 montre la variation du paramètre  $a$  (Å) en fonction de la composition exprimée par le rapport  $n = \text{Yb}/\text{Yb} + \text{In}$ . Il est plus difficile de savoir si cette solution solide va jusqu'à  $n = 0$ , puisque le sulfure d'indium se présente toujours comme une surstructure du type spinelle, et que les autres formes ne sont pas trempables. Nous pensons qu'il n'y a dans ces composés que de l'ytterbium trivalent et de l'indium trivalent, l'ytterbium ne pouvant occuper que des sites octaédriques. A ce stade du travail, une étude sur monocristal se révèle indispensable pour confirmer cette hypothèse.

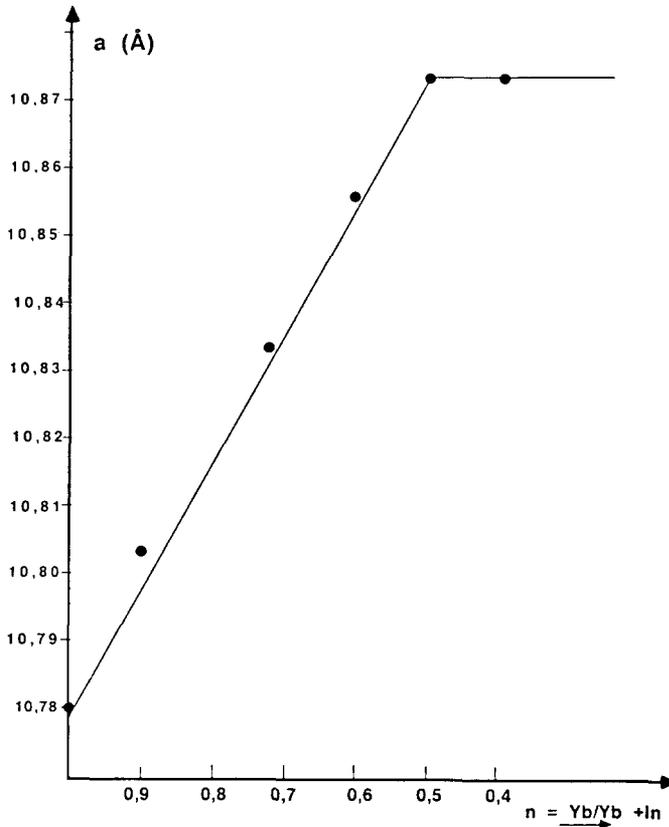


Figure 3

Variation du paramètre  $a$  en fonction de  $n$   
( $n = Yb/Yb + In$ )

- *sur monocristal* : les échantillons ainsi préparés présentent de petits cristaux ayant la forme d'octaèdres réguliers ou de plaquettes triangulaires. L'un d'entre eux est prélevé et étudié par la méthode de Weissenberg et de précession, le paramètre cubique est de 10,873 Å, les conditions d'extinction conduisent à deux groupes dont seul le groupe  $Fd3m$  est retenu pour la résolution de la structure cristalline qui est conduite jusqu'à un  $R$  de 0,047. La structure cristalline montre que le site 8a tétraédrique est occupé par de l'indium trivalent et que ce site est lacunaire. Il y a deux sites octaédriques 16c et 16d. Le site 16c est occupé uniquement par de l'ytterbium trivalent et le site 16d par de l'indium trivalent et de l'ytterbium trivalent, en désordre statistique. Ces deux sites octaédriques ne sont que partiellement occupés. Dans le système In-S la solution solide entre  $In_2S_3$  et  $In_3S_4$  présente de l'indium sur le site tétraédrique (lacunaire : 0,75) et également sur le site 16d (site plein). En allant vers  $In_3S_4$  de l'indium monovalent apparaît sur le site 16d. On peut penser que dans la solution solide qui nous occupe, le premier site à se vider va être le site 16c qui n'est occupé que par de l'ytterbium trivalent, puis l'ytterbium du site

16d qui sera remplacé progressivement par de l'indium trivalent, enfin le site 8a se remplira mais jamais totalement. La formule de la solution solide sera :  $\text{In}(\text{tétra } 8a)_{1-x} (\text{In}, \text{Yb})(\text{octa } 16d)_{2-y} \text{Yb}(\text{octa } 16c)_{1-z} \text{S}_4 (0,23 \leq x \leq 0,50) (0 \leq y \leq 2) (0 \leq z \leq 0,666)$ .

Comme pour le composé situé dans le ternaire et dont nous parlerons plus loin, de l'indium et de l'ytterbium se trouvent sur le même site. Ceci introduit une indétermination sur la proportion respective d'ytterbium et d'indium au cours de la résolution de la structure cristalline. Nous sommes en présence d'un de ces "spinelles", formé par la réunion de domaines NaCl et de domaines spinelles. Les distances entre atomes sont les suivantes : sur le site 8a les quatre distances In-S sont (en Å) de 2,465 ; sur le site 16c, Yb-S = 2,784 et sur le site 16d (Yb, In)-S = 2,656. On remarque que la distance In-S sur le site 8a est égale à celle que nous avons obtenu dans le "spinnelle  $\text{In}_2\text{S}_3$ ", la distance Yb-S sur le site 16c ne peut correspondre qu'à la présence d'Yb seul. L'indium se place sur le site 16d et la distance (Yb,In)-S est un peu plus grande que celle observée dans la structure  $\text{In}_2\text{S}_3$  précédemment citée. Nous avons vérifié que cette solution solide forme en réalité une surface qui s'appuie sur la ligne  $\text{In}_2\text{S}_3$ - $\text{In}_3\text{S}_4$  et qui rejoint la limite trouvée sur la ligne  $\text{In}_2\text{S}_3$ - $\text{Yb}_2\text{S}_3$  soit  $\text{Yb}_{4/3}\text{In}_{4/3}\text{S}_4$  ou  $\text{YnInS}_3$ . (Fig. 3)

## 2 - Etude de la phase située dans le ternaire en dessous de la ligne $\text{In}_2\text{S}_3$ - $\text{Yb}_2\text{S}_3$

Dans le but de préparer des cristaux de grandes dimensions de notre phase spinelle, nous avons utilisé la méthode des fondants avec KBr à 1000°C et comme cela se produit généralement à cette température KBr a absorbé un peu de soufre pour donner  $\text{K}_2\text{S}$  qui à 1000°C ne s'est pas combiné et nous avons obtenu des aiguilles, d'une phase inconnue que nous avons également préparé à la composition  $\text{YbIn}_2\text{S}_4$ .

a) *Etude sur poudre.* Nous avons fait de très nombreux mélanges en dessous de la ligne  $\text{Yb}_2\text{S}_3$ - $\text{In}_2\text{S}_3$ , et nous avons constaté les faits suivants :

1 - nous obtenons cette phase pure lorsque nous nous trouvons dans le triangle limité par  $\text{In}_2\text{S}_2$ - $\text{Yb}_2\text{S}_3$ - $\text{In}_2\text{S}_3$  et dans la partie située entre 50 p. cent de  $\text{In}_2\text{S}_3$  et  $\text{Yb}_2\text{S}_3$ ,

2 - il n'y a pas de variation de paramètres.

b) *Etude sur monocristal.* Les aiguilles obtenues directement, ou en présence de KBr ont les mêmes paramètres. Il s'agit d'une maille hexagonale plate de groupe spatial  $\text{P6}_3/\text{m}$ , de paramètres :  $a = 20,688$  et  $c = 3,861$  Å. Nous avons par ailleurs décrit la structure cristalline et comparé cette structure à celle d'un composé contenant du potassium (12, 13). Nous retiendrons simplement qu'il existe pour l'ytterbium un site prismatique à base triangulaire (Yb-S : 2,80 287 Å) avec une septième liaison équatoriale dont la distance est plus longue que les six autres (3,11 Å). C'est un environnement exceptionnel pour de l'ytterbium mais qui a déjà été retrouvé dans un composé mixte de formule  $\text{CeYb}_3\text{S}_6$  (12). Les trois sites octaédriques sont occupés à la fois par de l'indium et de l'ytterbium (distance moyenne (Yb,In)-S : 2,65 Å, 2/3Yb et 1/3In). Ces deux sites sont pleins ; ou bien 2/3Yb, 2/9In et 1/9□. Ce troisième site est lacunaire. Les octaèdres sont groupés par paires avec mise en commun d'un sommet. Le site prismatique, centré sur l'axe ternaire, de coordination 9 est occupé par de l'indium monovalent (distances moyennes In-S : 3,48 à 3,55 Å). Cette structure présente également un large canal vide centré sur l'axe ternaire bordé par six octaèdres.

La susceptibilité magnétique de ce composé a été mesurée à 294 K, elle est de  $258,10^{-6}$  uem/g, ce qui donne un moment effectif de 4,15  $\mu\text{B}/\text{Yb}$ , valeur qui confirme que tout l'ytterbium est bien trivalent.

### Conclusion

Deux phases ont été préparées dans le ternaire Yb-In-S, elles présentent toutes les deux la particularité d'avoir sur les sites octaédriques un mélange d'ytterbium et d'indium. Ceci est probablement dû au fait que les distances en site octaédrique Yb-S et In-S sont du même ordre de grandeur. Ceci explique aussi que la phase hexagonale n'existe qu'avec

Yb et que la plus importante solution solide de type spinelle s'obtienne dans ce ternaire. Nous pensons que la phase hexagonale avec ses larges canaux vides peut soit servir de catalyseur, soit accepter des ions très mobiles tels que le lithium.

#### Références

- 1 - M. Guittard, D. Carré et T.S. Kabré, *Mat. Res. Bull.*, **13**, 279 (1978).
- 2 - D. Messin, D. Carré et P. Laruelle, *Acta Cryst.*, **B33**, 2540 (1977).
- 3 - D. Carré, *Acta Cryst.*, **B33**, 1163 (1977).
- 4 - D. Carré, M. Guittard et C. Adolphe, *Acta Cryst.*, **B34**, 3499 (1978).
- 5 - M.Ju. Abdullaev, B.N. Ivanovemin et Z.Sh. Karaev, *Azebjdzh Khim Zh*, **2**, 138 (1968).
- 6 - Z.Sh. Karaev, L. Gkejserukhsakaya, Sh.A. Alieva et A.M. Gadymov, *Azerbajdzh Khim Zh*, **1**, 112 (1966).
- 7 - A. Tomas, L. Brossard et M. Guittard, *J. Solid State*, **34**, 11 (1980).
- 8 - A. Tomas, M. Guittard, J. Flahaut, M. Guymont, R. Portier et D. Gratias, *Acta Cryst.*, **B42**, 364 (1986).
- 9 - A. Likforman, M. Guittard, A. Tomas et J. Flahaut, *J. Solid State Chem.*, **35**, 353 (1980).
- 10 - A. Tomas, M. Robert et M. Guittard, *Mat. Res. Bull.*, **23**, 507 (1988).
- 11 - O.D. McMasters, C.L. Nipper et K.A. Gchneidner, Jr., *J. Less Common Metal*, **23**, 253 (1971).
- 12 - N. Rodier et P. Laruelle, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **96**, 30, (1973).
- 13 - Z. El Fadli, P. Lemoine, A. Tomas et M. Guittard, *Acta Cryst.*, (en cours).
- 14 - R. Chevalier, thèse de 3ème cycle, Paris (1968).
- 15 - P. Lemoine, A. Tomas, D. Carré, M. Guittard et A. Likforman, *Acta Cryst.*, **C45**, 1858 (1989).
- 16 - A. Tomas. Thèse d'Etat de Sciences Paris VI (1979).