

POLYMORPHISME DE Ga_2S_3 ET DIAGRAMME DE PHASE Ga-S

POLYMORPHISM OF Ga_2S_3 AND PHASE DIAGRAM OF Ga-S

M.P. Pardo, A. Tomas 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 July 10, 1987; Communicated by P. Hagenmuller)

ABSTRACT

The monoclinic form α' Ga_2S_3 is exactly stoichiometric and is stable from room temperature to melting. The hexagonal form α and the wurtzite-type form β exist only at high temperature, above 885°C ; their formation requires a very small defect of sulphur and consequently they are obtained in presence of GaS. The passage from the hexagonal form to the wurtzite form is progressive and depends on the proportion of GaS. The blende-type form is clearly sub-stoichiometric ($GaS_{1.38}$) and only exists in a small domain of temperature. The phase-diagram is described from $GaS_{0.96}$ to $GaS_{1.56}$.

MATERIALS INDEX : sulphides, gallium

Introduction

Nous avons précédemment montré que la seule forme cristalline stable de GaS est la variété hexagonale 2H ou β (1). Nous décrivons ici les conditions de formation et le comportement thermique des diverses formes connues de Ga_2S_3 , puis nous présenterons une description du diagramme de phase du système $Ga_{1-x}S_x$ pour $0,49 < x < 0,61$.

Polymorphisme de Ga_2S_3 .

Le composé Ga_2S_3 a été décrit sous quatre formes cristallines. Hahn et al (2, 3) ont observé trois variétés : α hexagonale de groupe spatial $P6_1$ ou $P6_5$, surstructure de la wurtzite de paramètres $a = a_w\sqrt{3} = 6,383 \text{ \AA}$, $c = 3c_w = 18,04 \text{ \AA}$. β hexagonale de type wurtzite, lacunaire, avec $a_w = 3,67 \text{ \AA}$, $c_w = 6,01 \text{ \AA}$. γ cubique de type blende, lacunaire, $a = 5,17 \text{ \AA}$.

A la suite des travaux de Hahn, il a été montré que la forme usuelle de Ga_2S_3 possède en réalité une surstructure monoclinique, distorsion de la wurtzite. Une première description structurale a été présentée par Goodyear et al (4, 5) avec un facteur R de 0,18 pour 99 réflexions. Une seconde description dans une maille monoclinique légèrement différente a été donnée par

Collin et al (6) avec un facteur R de 0,058 pour 735 réflexions. Les paramètres valent $a = 11,094 \text{ \AA}$, $b = 9,578 \text{ \AA}$, $c = 6,935 \text{ \AA}$, $\gamma = 141,15^\circ$ soit $a = 3a_w$, $b = \sqrt{(2a_w)^2 + c_w^2}$, $c = a_w\sqrt{3}$ avec $Z = 4$. Le groupe spacial est Bb. Cette forme est désignée par α' .

Les relations entre ces diverses phases ont fait l'objet d'interprétations divergentes.

Pour Hahn et al (2, 3) la forme γ de type blende serait stable à basse température et se transformerait en forme β de type wurtzite entre 550°C et 600°C . La forme ordonnée α serait obtenue par union directe des éléments en effectuant un traitement thermique prolongé vers 1050°C .

Dans le diagramme de phase Ga-S décrit par Rustamov et al (7) les formes monocliniques et hexagonales sont ignorées et seules les formes β (wurtzite) et γ (blende) sont observées avec une température de transition de 1020°C . Dans le diagramme décrit par Lieth et al (8) il n'est pas signalé de transition de phase et aucune indication ne figure sur la nature de la variété étudiée.

Le polymorphisme de Ga_2S_3 est également envisagé dans les systèmes formés entre ce composé et d'autres sulfures. Par exemple, dans l'étude du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-CdS}$ (9) il est indiqué que Ga_2S_3 est trimorphe, avec existence successive en fonction de la température, des formes γ blende, β wurtzite et enfin α hexagonale, avec des températures de transition de 920°C et de 1000°C . Par contre dans l'étude du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$, Brandt et al (10) indiquent que la forme monoclinique α' est stable jusqu'à 1000°C , température à laquelle apparaît la forme hexagonale α . Cette observation est confirmée dans l'étude de ce même système faite par Guittard et al (11) avec une température de transition de 1020°C .

A l'inverse Palazzi (12) dans l'étude du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$ observe que la forme hexagonale est obtenue par sulfuration de GaO(OH) entre 700°C et 800°C et que la forme monoclinique apparaît à des températures plus élevées. Il semblerait en effet, d'après nos observations personnelles, que la présence de traces de Na_2S stabilise la forme α hexagonale.

Signalons enfin, que la forme de type wurtzite β a été obtenue par trempe énergétique de sulfure monoclinique α' fondu dans des conditions pouvant conduire à une désulfuration partielle (6).

Etude expérimentale des conditions de formation des diverses formes de Ga_2S_3 .

1) Ga_2S_3 monoclinique α' . Le sulfure de gallium, préparé par action du sulfure d'hydrogène sur l'hydroxyde GaO(OH) vers 800°C se présente toujours sous la forme monoclinique, et est exactement stoechiométrique.

Lorsque le sulfure est fondu à 1150°C , en ampoule scellée, en présence d'un léger excès de soufre destiné à éviter sa dissociation thermique (formule globale $\text{Ga}_2\text{S}_{3,05}$ ou $\text{Ga}_2\text{S}_{3,10}$) et est refroidi soit par trempe dans l'eau froide, soit lentement, la forme monoclinique est conservée.

Soumis à un examen par diffraction de rayons X en températures croissantes (chambre de Guinier-Lenné) l'échantillon étant contenu dans de petits tubes capillaires de silice scellés, le sulfure monoclinique ne subit aucune transformation jusqu'à la température maximale de notre essai : 1050°C (inférieure à la température de fusion : 1100°C).

En conclusion, la forme monoclinique α' qui correspond à Ga_2S_3 stoechiométrique est stable à toute température jusqu'à la fusion à condition d'empêcher sa dissociation au voisinage de cette température. Seule cette forme monoclinique devrait figurer dans l'étude des systèmes formés entre Ga_2S_3 stoechiométrique et un autre composé.

2) Sulfure de gallium hexagonal α . Le sulfure précédent, lorsqu'il

est chauffé au-dessus de la fusion, entre 1100 et 1200°C, en ampoule scellée sous vide sans contrepression de soufre, conduit toujours, après trempe, à la forme hexagonale α . En raison de la tension de dissociation relativement élevée de Ga₂S₃ à haute température ($p = 1,3\text{mm Hg}$ à 1100°C d'après Lieth et al (8)), la fusion s'accompagne toujours d'une faible perte de soufre, et la forme hexagonale α paraît déficitaire en soufre par rapport au sulfure monoclinique.

Cette forme hexagonale α est stable à haute température et jusqu'à la fusion, ainsi qu'il ressort de ses conditions de formation. Par contre, elle est instable à basse température comme le montrent les trois séries d'essais suivants :

a) chauffée en ampoule scellée sous vide, à des températures comprises entre 600 et 880°C, elle se transforme en la variété monoclinique α' , avec apparition de traces de GaS.

Ces essais montrent à la fois son instabilité à basse température et sa faible non-stoechiométrie.

b) soumise à une analyse thermique différentielle, la phase hexagonale α donne lieu à deux phénomènes exothermiques, l'un très faible vers 495°C et l'autre plus intense vers 680°C, qui manifestent son retour à l'équilibre.

c) la phase hexagonale α , examinée par diffraction des rayons X en température croissante (chambre de Guinier-Lenné) présente suivant les essais une première transformation vers 680-750°C caractérisée par l'apparition de faibles raies de GaS et par l'élargissement des réflexions de Bragg indexables dans la maille monoclinique. Vers 885°C les raies de GaS disparaissent tandis qu'apparaissent celles de la blende, la phase monoclinique étant toujours maintenue. La phase blende n'existe que dans un étroit domaine de température et disparaît environ 50°C au dessus de sa température de formation. Il apparaît alors la phase wurtzite (voir § 3).

Il ressort de ces essais que la phase hexagonale est métastable à température ordinaire et se transforme en un mélange de GaS et de phase monoclinique par échauffement avec probablement intervention d'un phénomène exothermique. Vers 885°C, la disparition de GaS, avec formation de blende, tandis que la phase monoclinique ne paraît pas modifiée, est en accord avec le diagramme de phase.

3) Sulfure de gallium de type wurtzite β . Phases intermédiaires entre la wurtzite et la variété hexagonale α . La formation d'un sulfure de type wurtzite est observée lorsque des produits de composition $0,52 < x < 0,59$ sont soumis à des trempes depuis une température de 1000°C (Tableau I). Elle est toujours accompagnée de la présence de GaS rhomboédrique (1). De plus, on observe sur les diagrammes de diffraction de rayons X, soit la présence de blende en faibles proportions pour x compris entre 0,52 et 0,56, soit celle de la surstructure hexagonale α pour x compris entre 0,57 et 0,59.

TABLEAU I

Produits obtenus par trempe à 1000°C des composés Ga_xS_{1-x}
H : GaS 2H, R : GaS R3m

Compositions x	0,50	0,52	0,53 - 0,56	0,57 - 0,59	0,60
GaS	H + R	H + <u>R</u>	R	R	-
Ga ₂ S _{3-ε}		<u>β</u> + γ	<u>β</u> + γ	β + α	α

Par ailleurs, nous n'observons, lorsque x varie, aucune variation de paramètre de la phase wurtzite, qu'elle soit accompagnée ou non de la surstructure hexagonale α : il ne semble donc pas exister de domaine d'homogénéité.

La formation de la wurtzite a également été observée lors des expériences de diffraction de rayons X en température variable. Au moment de la disparition de la phase de type blende (voir § 5) apparaissent les réflexions de la wurtzite, mais celles-ci sont très peu intenses et il est difficile d'affirmer ou non la présence simultanée des réflexions de surstructure hexagonale α . Il n'existe pas de GaS, ce qui peut s'expliquer par le fait que l'on se trouve à une température supérieure à celle de l'eutectique et qu'en conséquence, il ne peut être observé dans les conditions d'équilibre thermodynamique.

Les produits obtenus par trempe, lorsqu'ils sont soumis à des recuits vers 800-850°C, se transforment en des mélanges de $\text{Ga}_2\text{S}_3\alpha'$ monoclinique et en GaS 2H qui sont les composés stables à basse température (figure 1) d'après le diagramme de phase.

Lorsque des produits de composition $x < 0,57$ sont obtenus par trempe depuis 1000°C, ils contiennent des mélanges de GaS 3R rhomboédrique et de blende, qui au cours du refroidissement rapide du liquide en équilibre avec la phase wurtzite, apparaissent au moment où la température atteint celle de l'eutectique - interprétation en accord avec ce qu'on observe dans les expériences de diffraction de rayons X à haute température -. Il peut paraître étonnant que la phase wurtzite, si elle correspondait à une composition sous stoechiométrique bien définie, ne puisse être obtenue à l'état pur par trempe. Sa formation constante en présence de liquide et l'impossibilité de l'obtenir à l'état pur, semble conduire à l'hypothèse que sa formation ne peut résulter que de l'interaction du liquide avec la phase $\text{Ga}_2\text{S}_3\alpha$ hexagonale.

Afin de déterminer les caractères de cette interaction, des études structurales ont été effectuées par diffraction de rayons X et par microscopie électronique (13).

4) Etudes structurales des formes wurtzite et hexagonale.

Plusieurs monocristaux ont été étudiés, correspondant à des produits de type hexagonal α et à un produit de type wurtzite β ne paraissant pas présenter de surstructure hexagonale. Les diagrammes de précession ont été effectués à l'aide du rayonnement $\text{MoK}\alpha$ issu d'un monochromateur sur un cristal de type wurtzite.

En plus des réflexions de Bragg, des traînées de diffusion apparaissent parallèlement à l'axe c_w ; elles sont très faibles et leur observation nécessite une pose de dix jours.

Les diagrammes des cristaux de type hexagonal α présentent en plus des réflexions de sous-structure caractéristique de la wurtzite, des réflexions de structure complémentaire plus ou moins fortes relativement aux précédentes suivant les échantillons. L'ensemble de ces réflexions conduit aux paramètres $a = a_w\sqrt{3}$, $c = 3c_w$.

De plus, il apparaît des traînées de diffusion plus ou moins intenses parallèlement à l'axe c . Nous n'avons pu isoler de cristaux de ce type exempt de traînées de diffusion. Il semblerait d'après cette étude, que l'on a toujours des phases intermédiaires entre la forme wurtzite β idéalement désordonnée et la forme hexagonale α idéalement ordonnée. L'étude structurale des cristaux précédents a été réalisée par diffraction de rayons X (13) afin de préciser les structures moyennes et de déterminer les taux d'occupation des sites et donc d'en déduire la composition.

Pour le cristal de forme wurtzite, le taux d'occupation des sites mé-

talliques par le gallium est de $0,675 \pm 0,007$, les cations paraissant répartis sur leurs sites de manière statistique (Tableau 2). On observe donc une très légère augmentation du taux de gallium qui se trouve à la limite de sa variation significative, compte tenu de l'approximation des mesures.

Dans la structure de la variété hexagonale α de groupe P6₁ ou P6₅, les atomes de soufre occupent trois séries de sites dont l'ensemble reconstitue le réseau des anions de la wurtzite. Les atomes de gallium peuvent occuper trois séries de sites cationiques 1), 2) ou 3), mais de façon partielle puisque l'ensemble de ces sites reconstitue le réseau cationique de la wurtzite. Dans la description de Hahn et Klingler (3), deux de ces séries 1) et 2) de sites sont occupées, la troisième étant vide. Par contre, dans l'étude d'un monocristal isotype de composition Mn_{0,23}Ga_{1,85}S₃, par Nguyen et al (14) les atomes de gallium occupent complètement les sites 1) et partiellement les sites 2), tandis que les atomes de manganèse se localisent sur les sites 3). (Tableau 2). L'étude faite sur le monocristal de Ga₂S₃ α montre, qu'en accord avec l'étude précédente, les atomes de gallium occupent totalement le site 1) et partiellement les sites 2) et 3) (Tableau 2). La somme des taux d'occupation est de $2,02 \pm 0,02$. Ici également, la composition déduite des taux d'occupation, bien que conduisant à admettre un excès de gallium, n'est pas significativement différente de la stoechiométrie.

TABLEAU 2

Structure des composés de type Ga₂S₃ α

Ga ₂ S ₃ α	x	y	z	Taux d'oc.	
Ga(1)	0	1/3	3/24	1	Hahn et
Ga(2)	2/3	2/3	3/24	1	Klingler (3)
Ga(3)	1/3	1	3/24	0	
Mn _{0,23} Ga _{1,85} S ₃					
Ga(1)	- 0,003	0,338	0,1213	1	Nguyen et
Ga(2)	0,654	0,659	0,1183	0,84	al (14)
Mn(3)	0,306	0,973	0,113	0,23	
Ga ₂ S ₃ α					
Ga(1)	- 0,008(1)	0,339(1)	0,1214(1)	1	Tomas et al
Ga(2)	0,643(1)	0,655(2)	0,1247(1)	0,67(1)	(13)
Ga(3)	0,303(2)	- 0,004(4)	0,1276(4)	0,35(1)	
A comparer avec :					
Ga ₂ S ₃ β					
Ga	1/3	2/3	0	0,675 (15)	Tomas et al (13)

En conclusion de l'étude structurale, l'observation des traînées diffuses, aussi bien dans le cristal de type wurtzite que dans celui de type α , montre la présence constante de défauts. Les cristaux étudiés semblent mettre en évidence le passage continu de l'une à l'autre structure puisque les réflexions de surstructure caractéristiques du type α ont des intensités qui varient avec la composition globale du mélange avec GaS.

Par ailleurs, les conditions de formation des deux phases α et β prouvent que les valeurs de x sont inférieures à 0,60 bien que les études structurales ne permettent pas de préciser avec certitude l'écart à la stoechiométrie. Nous situerons arbitrairement dans notre diagramme la valeur de x à 0,598.

Afin de comprendre le passage entre la forme wurtzite β et la forme hexagonale α , une étude par diffraction de rayons X et microscopie électronique a été entreprise. On n'observe pas de micro-domaines distincts qui auraient pu correspondre les uns à la phase wurtzite et les autres à la phase α , le tout pouvant d'ailleurs être en continuité structurale, mais un seul type de phase est toujours présent, intermédiaire entre les deux structures.

Pour expliquer le mécanisme de formation des variétés α et β de Ga_2S_3 , on peut admettre qu'un sulfure hexagonal α de composition idéale Ga_2S_3 présenterait la structure décrite par Hahn et al (2), avec occupation totale des sites 1) et 2), tandis que le site 3) serait complètement lacunaire. En présence d'une légère non-stoechiométrie par excès de gallium, celui-ci irait nécessairement occuper le site 3) et ce phénomène s'accentuerait lorsque la composition globale deviendrait plus riche en gallium. Puis celle-ci continuant de croître, les sites 1) et 2) s'appauvriraient à leur tour au bénéfice du site 3) et lorsque les taux d'occupation des trois sites deviendraient identiques, on aurait la structure idéale de type wurtzite.

5) Sulfure de gallium de type blende.

Par trempe de sulfures de gallium de compositions comprises entre $x = 0,52$ et $x = 0,56$, depuis des températures de 1000 ou 1200°C, c'est-à-dire supérieures à l'eutectique existant entre GaS et Ga_2S_3 (880°C), on obtient des mélanges de GaS rhomboédrique, de Ga_2S_3 de type wurtzite et de type blende, dans lesquels la blende est en faible proportion (Tableau 1).

La formation de la blende dans ces essais se comprend à partir du diagramme de phase (Figure 1). A 1000 ou 1200°C, on a en présence le sulfure de gallium Ga_2S_3 -e cristallisé et un liquide. Par refroidissement, le liquide donne au niveau de la température eutectique le mélange des deux phases en équilibre : GaS et blende.

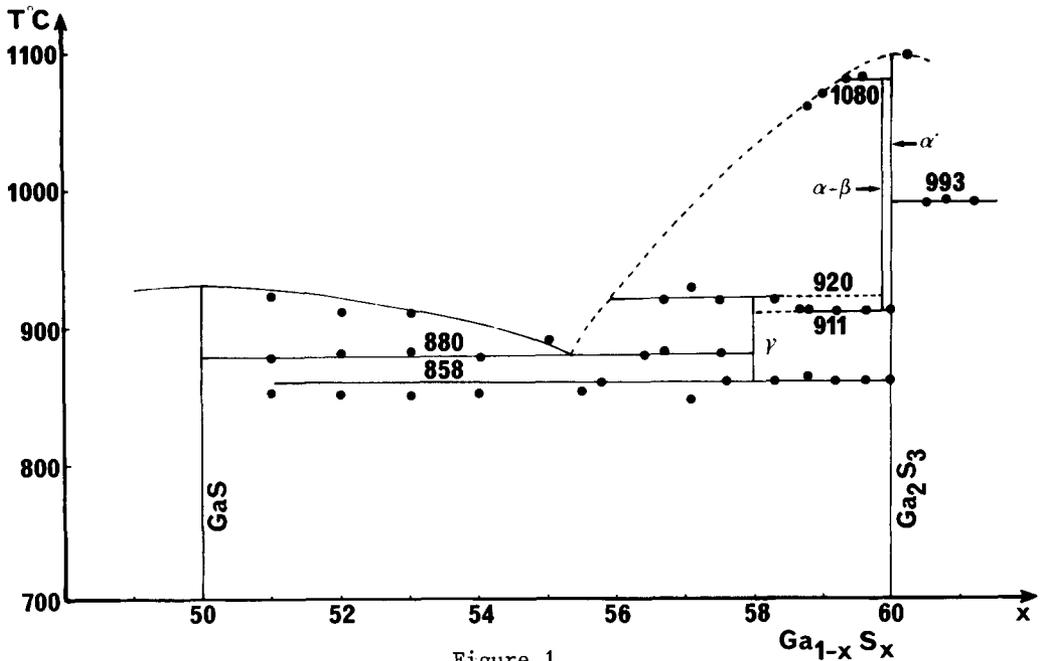


Figure 1
Diagramme de phase

L'existence de la blende est clairement démontrée en examinant, par diffraction de rayons X en températures croissantes, des mélanges de GaS hexagonal 2H et de Ga₂S₃ monoclinique, obtenus préalablement par recuit vers 800°C. On observe vers 860°C l'apparition de la phase blende mélangée, soit de GaS hexagonal 2H, soit de Ga₂S₃ monoclinique suivant que la composition globale est inférieure ou supérieure à environ $x = 0,58$. Puis vers 920°C la blende disparaît conduisant à la formation de la phase wurtzite. Ainsi le domaine d'existence de la forme blende est nettement sous-stoechiométrique par rapport à Ga₂S₃ et n'existe que dans un intervalle de température d'environ 60°C, à des températures immédiatement inférieures à celles de formation de la phase "wurtzite".

6) Diagramme de phase.

Il a été construit par A.T.D. avec l'aide des diagrammes de diffraction de rayons X en température croissante. L'interprétation des résultats au voisinage de Ga₂S₃ a été compliquée par la tension de dissociation de ce composé au voisinage de la fusion (8), ce qui entraîne un détitrage des produits utilisés et un déplacement vers les teneurs plus élevées en soufre des points caractéristiques du diagramme de phase, spécialement au niveau du liquidus. Nos déterminations nous conduisent à admettre au niveau de Ga₂S₃ un détitrage de 0,12 at. p. cent à 1100°C, de 0,04 at. p. cent à 1000°C et devenant pratiquement négligeable à 900°C. Conformément aux observations de Lieth et al (8) la tension de dissociation décroît très rapidement lorsque la composition se rapproche de l'eutectique formé entre GaS et Ga₂S₃ et ne se manifeste plus à ce niveau. On remarquera que le domaine d'intervention de cette dissociation coïncide avec le domaine de formation de la phase Ga₂S₃α.

L'eutectique entre GaS et Ga₂S₃ se manifeste par des pics situés à 880° ± 2 C dont l'intensité passe par un maximum au niveau de $x = 0,555$, mais qui disparaissent vers 0,58 donc nettement avant d'atteindre Ga₂S₃ ($x = 0,60$), alors qu'ils se maintiennent jusqu'au voisinage immédiat de GaS.

Une seconde ligne invariante, dont les pics présentent un maximum d'intensité au niveau de la composition $x = 0,58$ est située à 858°C. Elle est observée aussi bien en température croissante qu'en température décroissante. Nous attribuons son existence à la formation de la phase de type blende.

Une troisième ligne invariante, dont les pics sont de plus faibles intensités que les précédentes, est à 920°C. Nous l'attribuons à la décomposition péritectique de la phase blende.

Peu avant cet invariant, se présente entre $x = 0,588$ et $0,600$ une série de pics d'intensités moyennes situés à 911°C. Ils correspondent à l'apparition de la phase hexagonale dont nous situons la composition entre $x = 0,595$ et $x = 0,60$. Pour les compositions plus riches en soufre, on observe au delà du composé Ga₂S₃ le palier monotectique dû à une démixtion à 2 liquides, et situé à 993°C.

Dans cette représentation, la phase hexagonale α et la phase monoclinique α' sont disposées côte à côte, la première exactement à la composition $x = 0,600$, la seconde à une composition légèrement inférieure. Compte tenu de leur extrême proximité, il est difficile de définir leur comportement à la fusion, et de préciser si les deux phases ont des fusions congruentes, ou puisque l'une est nécessairement congruente, d'en définir l'identité. D'après le profil des liquidus, il semblerait que la température de fusion la plus élevée soit au niveau de $x = 0,60$, et qu'un palier pourrait exister entre $x = 0,592$ et $x = 0,596$ à la température de 1080°C : la forme hexagonale pourrait alors présenter une décomposition péritectique à cette température.

Conclusion

Les quatre variétés polymorphiques précédemment attribuées à Ga_2S_3 présentent en réalité des localisations différentes dans l'espace composition température. Seule la forme monoclinique $\text{Ga}_2\text{S}_3\alpha'$ est strictement stoechiométrique, et stable de la température ordinaire à la fusion. Les formes hexagonales α et de type wurtzite β sont obtenues uniquement à haute température et en présence d'un léger défaut de soufre. Mais de plus, leur proportion relative dépend de la proportion de GaS et il semblerait que ce dernier composé introduise dans le réseau hexagonal α des désordres de répartition du gallium conduisant au passage progressif de la phase hexagonale α à la phase wurtzite β . Des études par microscopie électronique sont actuellement en cours afin de préciser le mécanisme de ce passage.

Bibliographie

1. M.P. Pardo, J. Flahaut, Mat. Res. Bull. 22, 323 (1987).
2. H. Hahn, G. Frank, Z. Anorg. allgem. Chem. 278, 333 (1955).
3. H. Hahn, W. Klingler, Z. Anorg. allgem. Chem. 259, (1949).
4. J. Goodyear, W.J. Duffin, G.A. Steigman, Acta Cryst. 14, 1168 (1961).
5. J. Goodyear, G.A. Steigman, Acta Cryst. 16, 946 (1963).
6. G. Collin, J. Flahaut, M. Guittard, A.M. Loireau-Lozac'h, Mat. Res. Bull. 11, 285 (1976).
7. P.G. Rustamov, B.N. Mardakhaev, M.G. Safarov, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater. 3, 479 (1967).
8. R.M.A. Lieth, H.J.M. Heijligers, C.W.M.v.d. Heijder, J. Electrochem. Soc. 113, 798 (1966).
9. S.I. Radaoustan, Y.O. Derid, V.F. Zhitor, O.P. Derid. Institut de Physique, Académie des Sciences Kichinef, 673 (1983).
10. G. Brandt, V. Krämer, Mat. Res. Bull. 11, 1381 (1976).
11. M. Guittard, C. Carcaly, T.S. Kabré, P.H. Fourcroy, J. Flahaut, Ann. Chim. Fr. 8, 215 (1983).
12. M. Palazzi, C.R. Acad. Sc. Paris, 299, 524 (1984).
13. A. Tomas, M.P. Pardo, M. Guittard, M. Guymont, R. Famery (à paraître).
14. Nguyen Huy_Dung, M.P. Pardo, L. Dogguy-Smiri, Mat. Res. Bull. 17, 293 (1982).