

Etude Mössbauer de ^{121}Sb dans quelques thioantimonates de lithium

JEAN-CLAUDE JUMAS, JOSETTE OLIVIER-FOURCADE,
ETIENNE PHILIPPOT, ET MAURICE MAURIN

*Laboratoire de Chimie Minérale C, Chimie des Matériaux, E.R.A. 314
Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène
Bataillon, 34060 Montpellier Cédex, France*

Received October 27, 1982; in revised form February 28, 1983

Antimony 121 Mössbauer spectra have been recorded at liquid-helium temperature for ternary sulfides isolated from the $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ system. The chemical isomer shifts observed (-6.22 to -3.50 mm/sec relative to InSb at 78 K) are characteristic of antimony(III) compounds. The Mössbauer data are discussed in relation to their known structures with regard to the stereochemical activity of the antimony(III) lone pair of electrons.

Introduction

De plus en plus utilisée dans les études de l'état solide, la spectroscopie Mössbauer apporte des renseignements précieux sur la distribution électronique du noyau concerné et s'avère être particulièrement complémentaire des techniques classiques d'études structurales (diffraction X).

Parmi les paramètres Mössbauer principaux le déplacement chimique δ , directement lié à la densité électronique s au niveau du noyau, et l'éclatement quadrupolaire eQV_{zz} , au gradient de champ électrique, permettent d'approcher la nature des liaisons chimiques.

Les données Mössbauer relatives au noyau ^{121}Sb sont assez rares et ont surtout été obtenues dans la série des halogénures (1-6). Hormis quelques travaux relatifs à certains chalcogénures (7) ou halogéno-chalcogénures (8) d'antimoine III aucune étude systématique concernant la série sul-

furée n'a été publiée. Celle-ci a été entreprise au laboratoire et nous présentons ici les premiers résultats concernant les phases isolées au cours de l'étude du système $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ (9). Plusieurs phases nouvelles ont pu être mises en évidence correspondant aux formules $\text{Li}_{3x}\text{Sb}_{6-x}\text{S}_9$ ($x \leq 0,50$), LiSbS_2 sous trois formes allotropiques (basse température, hexagonale et cubique), $\text{Li}_6\text{Sb}_4\text{S}_9$, Li_3SbS_3 et les structures cristallines déterminées pour quatre d'entre elles; $\text{Li}_{3x}\text{Sb}_{6-x}\text{S}_9$ ($x = 0,33$ et $0,50$), LiSbS_2 (forme hexagonale), LiSbS_2 (forme cubique) (10-11). L'environnement des atomes d'antimoine par les atomes de soufre peut être décrit par une pyramide à base carrée SbS_5E (Fig. 1). Une ou trois liaisons $\text{Sb}-\text{S}$ supplémentaires plus longues permettent d'assimiler ces polyèdres de coordination à des octaèdres ou des dodécaèdres dans lesquels l'activité stéréochimique de la paire électronique non liée E de l'antimoine III est considérablement réduite.

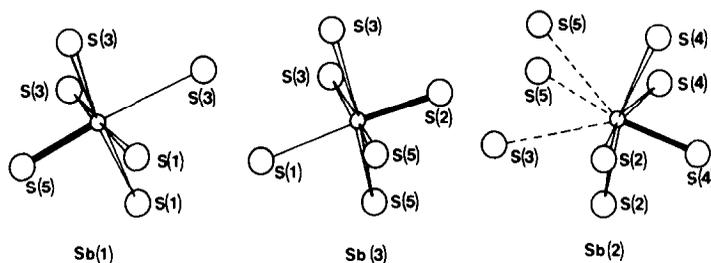


FIG. 1. Environnement des atomes d'antimoine par les atomes de soufre dans la structure de $\text{Li}_{3x}\text{Sb}_{6-x}\text{S}_9$ ($x = 0,33$) (10).

Dans $\text{Li}_{3x}\text{Sb}_{6-x}\text{S}_9$ les unités SbS_5E sont proches de l'octaèdre, si on tient compte d'un sixième atome de soufre plus éloigné ($>3 \text{ \AA}$) et s'assemblent par mise en commun d'atomes de soufre pour former des couches. Un des sites occupé par l'antimoine est lacunaire et son taux d'occupation diminue lorsque x tend vers 0,50, limite de la solution solide. Des mesures de conductivité électrique et de transmission optique ont permis de confirmer l'hypothèse d'une occupation de la totalité des sites vacants de l'antimoine par les atomes de lithium (12) pour $x = 0,5$.

Dans le cas de LiSbS_2 forme hexagonale les unités de base SbS_5E sont formées par des liaisons Sb-S plus courtes avec une activité stéréochimique de E plus importante (11). Dans la forme désordonnée cubique, lithium et antimoine occupent statistiquement le même site cristallographique octaédrique (11).

Partie expérimentale

Les spectres Mössbauer du noyau ^{121}Sb ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre ELSCINT A.M.E. 40 dont le vibreur à accélération constante est couplé avec un analyseur multicanaux Promeda.

La source de rayons γ , d'activité nominale 0,5 mCi, est constituée par l'isotope $^{121\text{m}}\text{Sn}$ dans une matrice de BaSnO_3 (New England Nuclear). Source et échantillon sont refroidis ensemble à la tempé-

ture de l'hélium liquide dans un cryostat conçu par B. Ducourant et M. Ribes (12) et construit par Air Liquide. L'absorbeur est préparé sous forme de poudre mélangée avec de la graisse Apiezon avec une concentration en antimoine d'environ 15 mg/cm².

L'échelle des vitesses a été calibrée périodiquement à partir du spectre standard obtenu en utilisant une source ^{57}Co et un absorbeur de fer. L'origine des vitesses a été définie par le spectre de InSb à 78 K.

En général le spectre est obtenu en 24 heures avec environ 10^5 coups accumulés par canal (avant pliage). Ces spectres sont alors analysés à l'aide du programme de calcul décrit par Ruebenbauer et Birchall (14) qui utilise le calcul de l'intégrale de transmission nécessaire pour réussir l'affinement des spectres de l'antimoine. La qualité de l'affinement est contrôlée par un test χ^2 et par une modification de celui-ci appelé "MISFIT" et décrit par S. L. Ruby (15).

Resultats et discussion

Les spectres Mössbauer de ^{121}Sb ont été enregistrés à la température de l'hélium liquide pour toutes les phases isolées dans le système $\text{Li}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$: la solution solide $\text{Li}_{3x}\text{Sb}_{6-x}\text{S}_9$ ($x = 0,33$ et 0,50), LiSbS_2 (basse température, hexagonal, cubique), Li_3SbS_3 ainsi que pour le sulfure d'antimoine Sb_2S_3 . L'affinement de ces différents

TABLEAU I

DONNÉES MÖSSBAUER RELATIVES AUX PHASES DU SYSTÈME $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ (ECARTS-TYPES ENTRE PARENTHÈSES)

Phases	δ^a	Δ^b	Γ^c	η^d	A^e %	χ^2/d	M
	mm/sec						
InSb	0	0	1,24(3)	0	14	1,85	0,49
Sb_2S_3	-5,78(1)	+7,8(2)	1,40(3)	0	21	2,23	0,17
Sb_2S_3^g	-5,9(2)						
$\text{Li}_{3x}\text{Sb}_{6-x}\text{S}_9$							
$x = 0,33$	-5,38(1)	+8,7(1)	1,16(2)	0	27	3,10	0,10
$x = 0,50$	-6,22(1)	+9,8(2)	1,53(2)	0	20	2,60	0,11
LiSbS_2							
Basse température	{ -5,15(2) -6,18(2)	{ +16,0(2) +10,2(2)	{ 1,30(1) 1,30(1)	{ 0 0,70(5)	20	3,07	0,11
Hexagonal	-5,34(2)	+10,1(2)	1,57(3)	0,90(4)	20	2,06	0,16
Cubique	-5,40(1)	+9,3(2)	1,34(4)	0,88(4)	25	2,49	0,16
Li_3SbS_3	-3,50(1)	+11,9(1)	1,10(3)	0	25	2,07	0,09

^a δ = déplacement chimique.^b $\Delta = eQV_{zz} (1 + \eta/3)^{1/2}$ éclatement quadripolaire.^c Γ = largeur de raie à mi-hauteur.^d $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ paramètre d'asymétrie.^e A = absorption.^f -8,73 mm/sec relativement à $\text{Ba}^{121}\text{Sn}(\text{Sb})\text{O}_3$.^g Réf. (7).

spectres par le calcul a conduit aux paramètres δ (déplacement chimique), eQV_{zz} (éclatement quadripolaire), Γ (largeur de raie à mi-hauteur), η (paramètre d'asymétrie) rassemblés dans le Tableau I. Celui-ci contient également les valeurs de " $\chi^2/\text{degré de liberté}$ " et de "MISFIT" (M), toutes inférieures, respectivement, à 3,10 et 0,49 qui permettent de contrôler la qualité des affinements.

Tous ces spectres se présentent sous forme d'une large bande d'absorption asymétrique. Cette asymétrie traduit l'existence d'une interaction quadripolaire qui conduit à l'éclatement du pic d'absorption en un diagramme à huit composantes. Comme c'est généralement le cas avec l'antimoine les spectres ne sont pas résolus ce qui est illustré par la Fig. 2.

Les déplacements chimiques négatifs, relativement à InSb (Tableau I) et variant de

-3,5 à -6,2 mm/sec sont caractéristiques de l'antimoine III.

(a) Sb_2S_3

Pour Sb_2S_3 nos résultats sont en bon accord avec la littérature (7). La structure de Sb_2S_3 (16) met en évidence, pour l'antimoine, 2 environnements très voisins constitués par 6 ou 7 atomes de soufre dont 3 sont situés à des distances inférieures à 2,68 Å, les 3 ou 4 autres à des distances supérieures à 2,85 Å (Tableau II). Cependant tous les essais que nous avons effectués pour calculer le spectre de Sb_2S_3 en tenant compte de ces deux sites n'ont pu être menés à bien. Par contre, un affinement satisfaisant a pu être obtenu en introduisant un seul site comme le montrent les valeurs de χ^2/d et M (Tableau II (11)). Ceci met en évidence les limites de cette technique pour différencier par des paramètres distincts

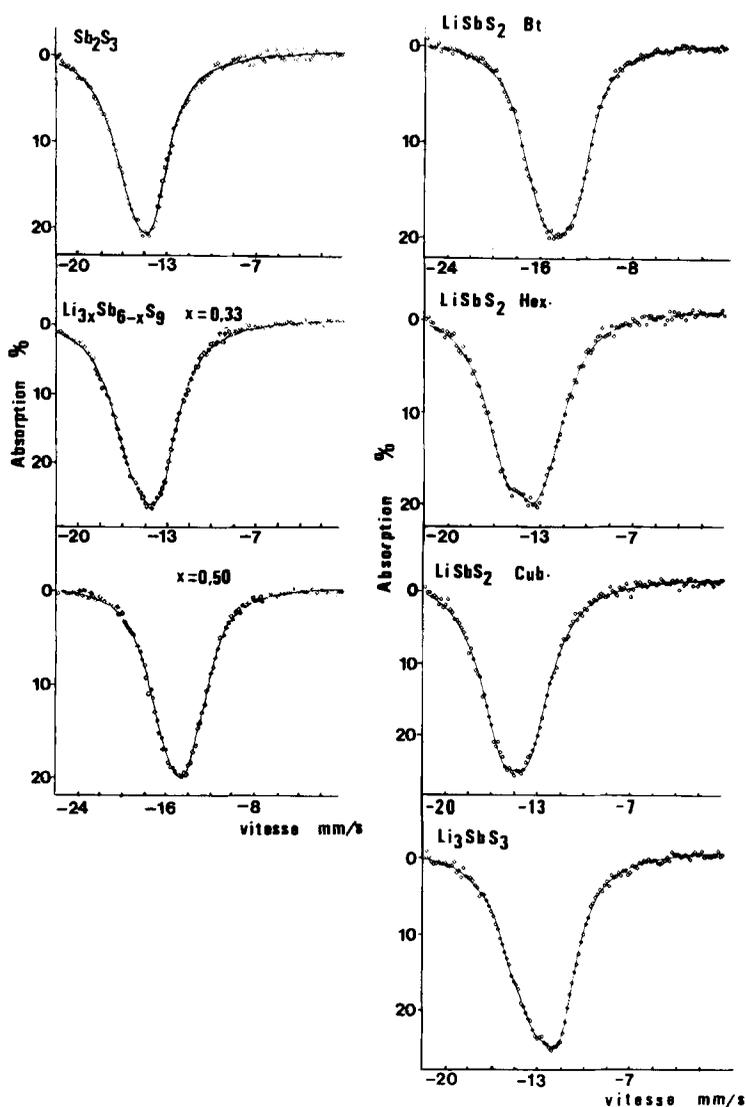


FIG. 2. Spectres Mössbauer enregistrés à 4,2 K des phases du système $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$. Les \square représentent les points expérimentaux. Le spectre calculé est tracé en trait plein.

des sites aussi voisins. L'éclatement quadripolaire positif de 7,8 mm/sec traduit les distorsions de ces environnements.

(b) $\text{Li}_{3x}\text{Sb}_{6-x}\text{S}_9$

Pour la solution solide $\text{Li}_{3x}\text{Sb}_{6-x}\text{S}_9$ un spectre a été enregistré pour des valeurs de $x = 0,33$ et $0,50$. Dans les deux cas et compte tenu des structures étudiées qui montrent pour l'antimoine des environnements

par les atomes de soufre du même type avec des longueurs de liaisons Sb-S comparables (Tableau II) les meilleurs affinements ont été réalisés en tenant compte d'un seul type de site pour l'antimoine. De plus pour $x = 0,50$ une impureté contenant de l'antimoine III (probablement LiSbS_2 forme basse température) a dû être prise en considération et est sans doute responsable de la valeur Γ légèrement plus élevée (Tab-

TABLEAU II
LONGUEURS DES LIAISONS Sb-S DANS LES PHASES DU SYSTÈME $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$

Phase (Références)	Nombre de sites d'antimoine	Distances Sb-S (Å)			Longueurs moyennes des liaisons Sb-S <3,50(Å)		
Sb_2S_3 (16)	2	2,521	2,455		2,83 - 2,90 (2,87)		
		2,539(×2)	2,678(×2)				
		3,311(×2)	2,854(×2)				
		3,167	3,373(×2)				
$\text{Li}_{3x}\text{Sb}_{6-x}\text{S}_9$ $x = 0,33$ (10)	3	2,508	2,482	2,439	2,83	2,78	2,74
		2,648	2,642	2,718	(2,78)		
		2,753	2,659	2,779			
		2,859	2,923	2,852			
		2,874	2,987	2,925			
		3,334	3,013				
$x = 0,50$ (11)	3	2,488	2,479	2,439	2,84	2,79	2,75
		2,608	2,603	2,706	(2,79)		
		2,791	2,650	2,801			
		2,849	2,903	2,850			
		2,883	3,034	2,949			
		3,396	3,042				
LiSbS_2 hexagonal (11)	1	2,397			2,71		
		2,472					
		2,647					
		2,883					
		3,167					
LiSbS_2 cubique (11)	1	2,78(×6)			2,78		

leau I). Comme le laissent supposer les valeurs des longueurs de liaison Sb-S (Tableau II), les déplacements chimiques δ sont du même ordre de grandeur que celui relatif à Sb_2S_3 et traduisent une densité électronique s comparable. Les éclatements quadripolaires sont ici aussi positifs et augmentent légèrement dans cette solution solide lorsque l'on passe de la valeur de $x = 0,33$ à $x = 0,50$. Ceci est sans doute dû à la distorsion des environnements présents et à l'activité stéréochimique de la paire électronique non liée de l'antimoine III. Par ailleurs comme pour l'antimoine le terme eQ est négatif V_{zz} est également négatif. Ceci traduit un excès de densité électronique p selon l'axe principal du gradient de champ élec-

trique. Il est donc raisonnable de penser (comme de plus $\eta = 0$) que celui-ci s'oriente selon la direction où se manifeste l'influence de la paire électronique non liée de l'antimoine III en accord avec les travaux récents concernant des halogénures ou halogéno-chalcogénures d'antimoine (3, 8, 17).

(c) LiSbS_2

LiSbS_2 présente trois variétés allotropiques (9):

la forme basse température stable jusqu'à une température de 420°C;

la forme hexagonale qui est la forme ordonnée au dessus de 420°C;

la forme cubique obtenue en trempant la forme hexagonale au dessus de 420°C .

Pour la forme hexagonale en accord avec la structure cristalline le spectre a été calculé avec un site d'antimoine. La valeur de δ légèrement moins négative que pour Sb_2S_3 indique une diminution de densité électronique s au niveau du noyau. Cette diminution peut s'expliquer par la participation accrue des électrons $5s$ de l'antimoine à la formation de liaisons Sb-S plus covalentes comme le montrent les valeurs des longueurs de liaisons observées (Tableau II). Simultanément cette déformation dans l'environnement de l'antimoine entraîne une augmentation de la valeur du paramètre Δ et l'affinement du spectre n'a été possible qu'en introduisant une valeur différente de 0 pour le paramètre d'asymétrie η (Tableau II). Ceci permet de penser que V_{zz} , toujours négatif, n'est plus en coïncidence avec le pseudo-axe de symétrie du motif de coordination de l'antimoine III.

Pour la forme cubique les paramètres Mössbauer obtenus (Tableau II) sont difficilement corrélables avec la structure cristalline (II). Celle-ci met en évidence un arrangement de type NaCl, où antimoine et lithium occupent statistiquement les sites octaédriques. Paradoxalement l'allongement des longueurs de liaisons Sb-S dans ces octaèdres (Tableau II) non déformés ne se traduit pas par une forte diminution du déplacement chimique et du paramètre Δ . Notamment l'existence d'un éclatement quadripolaire important (9,3 mm/sec) et du paramètre d'asymétrie non nul seraient plutôt caractéristiques d'un environnement déformé. Cette remarque doit être corrélée avec la valeur anormalement élevée du facteur d'agitation thermique de l'antimoine (II) et vient renforcer l'hypothèse structurale émise selon laquelle l'antimoine occuperait une position excentrée dans l'octaèdre avec sa paire électronique non liée qui conserverait une activité stéréochimique. On peut expliciter cette hypothèse par

un déplacement de l'atome d'antimoine dû à une interaction Sb-S dans une des six directions de l'octaèdre de soufre. On remarque dans tous le cas l'environnement de l'atome d'antimoine par les atomes de soufre est identique. Les rayons X donnent alors une position statistique moyenne avec une agitation thermique importante qui compense les écarts avec cette position centrale. Cette hypothèse permet alors d'expliquer conjointement les valeurs des divers paramètres. Elle est de plus confirmée par un pourcentage d'absorption plus grand (25%) qui traduit une interaction Sb-S plus forte. Cette forme cubique de LiSbS_2 rend ainsi compte d'un blocage par trempe rapide d'un état désordonné obtenu à température élevée.

Pour la forme basse température dont la structure n'est pas connue le spectre n'a pu être calculé que dans l'hypothèse de deux sites distincts pour l'antimoine. Les valeurs des paramètres δ et Δ (Tableau I) laissent supposer une structure à enchaînements multidimensionnels comme ceux rencontrés précédemment pour les phases Sb_2S_3 , $\text{Li}_{3x}\text{Sb}_{6-x}\text{S}_9$, ou même LiSbS_2 .

(d) Li_3SbS_3

Pour Li_3SbS_3 également de structure inconnue l'affinement a été réalisé avec un seul site pour l'antimoine. Celui-ci est caractérisé par un déplacement chimique, toujours négatif, sensiblement différent de ceux obtenus précédemment. Cette valeur de $-3,50$ mm/sec marque une perte notable de densité électronique s et peut donc être significative de la participation de ces électrons s à la formation de liaisons Sb-S plus covalentes. La valeur élevée et positive de l'éclatement quadripolaire (+11,9 mm/sec) traduit une activité stéréochimique importante de la paire électronique non liée de l'antimoine III.

L'évolution des paramètres Mössbauer δ et Δ en fonction des longueurs moyennes des liaisons Sb-S pour les différents types

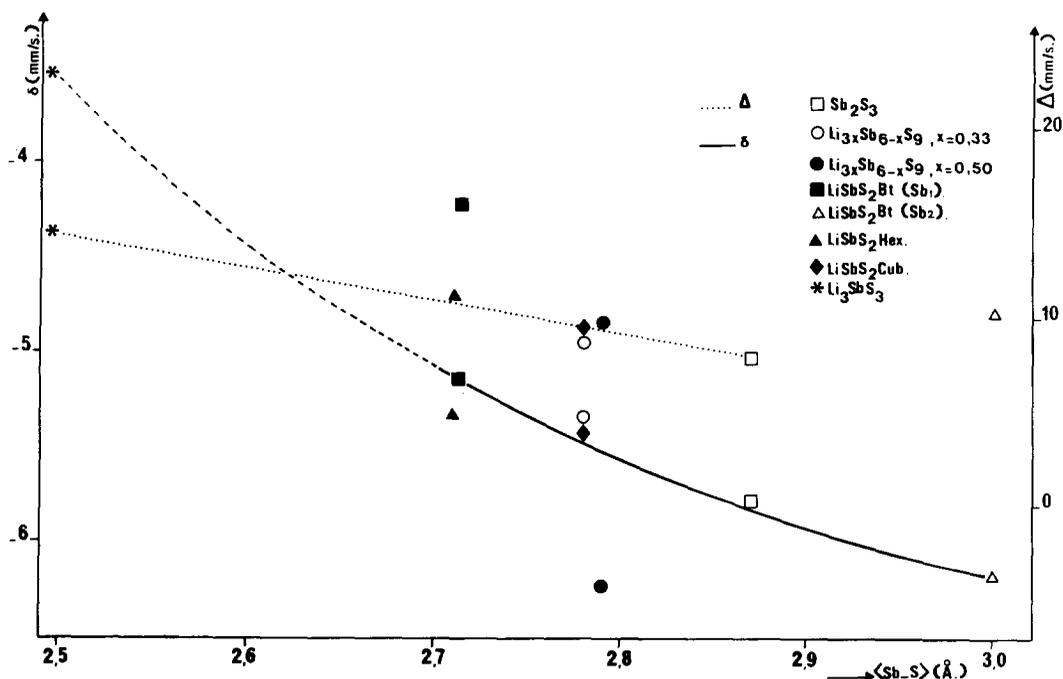


FIG. 3. Evolution des déplacements chimiques δ et des éclatements quadripolaires Δ en fonction des longueurs moyennes des liaisons Sb-S pour les différentes phases du système $\text{Li}_3\text{S-Sb}_2\text{S}_3$.

structuraux connus a été tracée sur la Fig. 3. Elle met en évidence une augmentation de ces deux paramètres quand ces distances moyennes diminuent. On constate donc une perte d'électrons s sur le noyau et une plus grande distorsion des environnements autour de l'atome d'antimoine, quand la proportion en monosulfure de lithium Li_2S augmente. Ceci est en accord avec la formation de liaisons Sb-S plus covalentes conduisant à des polyèdres de coordination plus petits.

Seule la valeur de δ pour la composition $x = 0,50$ de la solution solide $\text{Li}_{3x}\text{Sb}_{6-x}\text{S}_9$ apparaît comme anormalement faible. Deux facteurs peuvent sans doute être pris en considération pour expliquer cette anomalie:

d'une part l'échantillon contenant une impureté, l'affinement du spectre n'a pu être réalisé dans les meilleures conditions;

d'autre part à cette composition un des sites d'antimoine est partiellement occupé par les atomes de lithium comme c'est le cas dans la forme cubique de LiSbS_2 .

A partir de ce tracé il est possible de faire quelques hypothèses sur les types structuraux inconnus des phases Li_3SbS_3 et LiSbS_2 forme basse température.

Pour Li_3SbS_3 , la valeur nettement plus élevée du déplacement chimique δ correspondrait à des distances moyennes Sb-S très courtes (2,50 Å). Dans les composés sulfurés ces valeurs se rencontrent généralement dans des motifs pyramidaux de type SbS_3E individualisés. Nous pouvons alors penser que cette structure correspond à un empilement de gros anions $(\text{SbS}_3)^{3-}$ et de cations Li^+ tel qu'il a été mis en évidence dans les phases Ag_3SbS_3 (18, 19) ou Na_3SbS_3 (20), respectivement, pour les cations Ag^+ ou Na^+ relativement aux

anions $(\text{SbS}_3)^{3-}$. Cette hypothèse structurale est en bon accord avec les résultats des études électriques et optiques relatives à ce composé qui permettent de penser que la conductivité est essentiellement ionique (12).

En ce qui concerne LiSbS_2 b.t. l'existence d'un atome d'antimoine très faiblement lié (la valeur de $\delta = -6,18$ mm/sec, correspondrait à des liaisons moyennes Sb-S de l'ordre de 3 Å) et d'un atome d'antimoine à environnement fortement distordu ($\Delta = +16,0$ mm/sec) peut expliquer l'instabilité de cette forme et l'irréversibilité de sa transformation à 420°C.

Conclusion

L'étude par spectroscopie Mössbauer du noyau ^{121}Sb a donc permis de compléter utilement les résultats structuraux obtenus à l'aide des données de diffraction X sur monocristal. Notamment elle a permis de montrer que dans le cas de LiSbS_2 cubique la paire électronique non liée de l'antimoine III n'a pas totalement perdu son activité stéréochimique et que la position de l'antimoine au centre d'un octaèdre régulier n'est en fait que la résultante d'un ensemble de positions légèrement excentrées. De façon générale, l'étude Mössbauer montre que la paire électronique non liée de l'antimoine III est d'autant moins stéréochimiquement active que le motif de coordination est proche de l'octaèdre. Ceci se traduit par un déplacement chimique plus négatif (augmentation de la densité électronique s au niveau du noyau) et un éclatement quadripolaire positif plus faible.

L'extrapolation de la courbe représentant les variations du déplacement chimique en fonction des longueurs de liaisons Sb-S moyennes nous a permis d'émettre certaines hypothèses sur les structures de Li_3SbS_3 et LiSbS_2 forme basse température:

existence de motifs isolés SbS_3E avec des longueurs de liaisons Sb-S courtes ($\approx 2,50$ Å) dans le cas de Li_3SbS_3 ;

existence de polyèdres de coordination plus volumineux ($\langle \text{Sb}_1\text{-S} \rangle \approx 2,71$ Å et $\langle \text{Sb}_2\text{-S} \rangle \approx 2,99$ Å) et fortement distordus dans le cas de LiSbS_2 forme basse température permettant d'expliquer l'instabilité de cette phase.

References

1. J. D. DONALDSON, M. J. TRICKER, ET B. W. DALE, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 893, 1972.
2. J. D. DONALDSON, J. T. SOUTHERN, ET M. J. TRICKER, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2637, 1972.
3. T. BIRCHALL ET B. DELLA VALLE, *Canad. J. Chem.* **49**, 2808, 1971.
4. J. G. BALLARD, T. BIRCHALL, R. FOURCADE, ET G. MASCHERPA, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2409, 1976.
5. J. G. BALLARD, T. BIRCHALL, R. J. GILLESPIE, E. MAHARAJH, D. TYRER, ET J. E. VEKRIS, *Canad. J. Chem.* **56**, 2417, 1978.
6. T. BIRCHALL ET B. DUCOURANT, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 131, 1979.
7. T. BIRCHALL ET B. DELLA VALLE, *Chem. Commun.*, 675, 1970.
8. J. D. DONALDSON, A. KJEKSHUS, D. G. NICHOLSON, ET J. T. SOUTHERN, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **29**, 220, 1975.
9. J. OLIVIER-FOURCADE, L. IZGHOUTI, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *Rev. Chim. Minér.*, sous presse.
10. J. OLIVIER-FOURCADE, L. IZGHOUTI, ET E. PHILIPPOT, *Rev. Chim. Minér.* **18**, 207, 1981.
11. J. OLIVIER-FOURCADE, L. IZGHOUTI, ET E. PHILIPPOT, *Rev. Chim. Minér.*, sous presse.
12. J. OLIVIER-FOURCADE, L. IZGHOUTI, J. C. JUMAS, ET E. PHILIPPOT, *Rev. Chim. Minér.*, sous presse.
13. B. DUCOURANT ET M. RIBES, Laboratoire de Chimie Minérale, USTL Montpellier.
14. K. RUEBENBAUER ET T. BIRCHALL, *Hyperfine Interact.* **7**, 125, 1979.
15. I. J. GRUVERMAN ET C. W. SEIDEL, "Mössbauer Effect Methodology," Plenum, New York/London (1970).
16. P. BAYLISS ET W. NOWACHI, *Z. Kristallogr.*, **135**, 308, 1972.
17. T. BIRCHALL, B. DUCOURANT, R. FOURCADE, ET G. MASCHERPA, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1982.
18. D. HARKER, *J. Chem. Phys.* **4**, 381, 1936.
19. KUTOGLUA, *N. Jahrb. Mineral. Monatsh.* **6**, 145, 1968.
20. H. SOMMER ET R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430**, 199, 1977.