

Etude du composé EuTlS_2

T. S. KABRÉ, M. WINTENBERGER, M. GUITTARD, ET J. FLAHAUT,
AVEC LA COLLABORATION TECHNIQUE DE A. CHILOUET

*Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, associé au CNRS UA No. 200,
Faculté de Pharmacie Paris V 4, avenue de l'Observatoire,
75270 Paris Cedex 06*

Received March 28, 1986; in revised form June 17, 1986

Preparation, thermal behaviour, and magnetic study of EuTlS_2 . Eu is the trivalent state. © 1987
Academic Press, Inc.

Le composé EuTlS_2 a été décrit pour la première fois par Kabré *et al.* (1), avec les propriétés suivantes. Sa structure est semblable à celle des composés RTlS_2 formés par la plupart des autres éléments des terres rares ($R = \text{Sm}$ à Lu); elle appartient au type NaFeO_2 , de groupe spatial $R\bar{3}m$; elle a été établie sur un cristal du composé isotype ErTlS_2 . C'est une distorsion rhomboédrique d'un réseau de type NaCl , qui peut être décrite par une succession de couches atomiques disposées perpendiculairement à l'axe ternaire, avec l'arrangement Er-S-Tl-S-Er-S . Les atomes métalliques ont la coordinence 6, au centre d'un octaèdre déformé. Les paramètres indiqués pour EuTlS_2 étaient en notation hexagonale équivalente, $a = 4,12$; $c = 22,34 \text{ \AA}$, valeurs intermédiaires entre celles des composés formés par les terres rares voisines (1). Ces caractères structuraux conduisaient à admettre que l'euprotium était à l'état trivalent. Cependant les mesures magnétiques avaient montré un moment magnétique de $5,01 \mu_B$, qui paraissait indiquer que l'euprotium était partiellement à l'état divalent (1).

Nous avons repris l'étude de ce composé, dans le cadre d'une étude générale des chalcogénures ternaires formés par l'euprotium, afin d'expliquer la contradiction précédente.

Preparation

Tl_2S est obtenu par sulfuration du carbonate de thallium vers 500°C . EuS est préparé par action du sulfure d'hydrogène sur l'oxyde Eu_2O_3 à 1200°C .

Le mélange $\text{EuS} + 0,5 \text{ Tl}_2\text{S}$, placé dans une nacelle en carbone vitreux, est chauffé sous courant de sulfure d'hydrogène entre 350 et 400°C . Le chauffage est interrompu par une trempe. Le mélange prend le poids nécessaire pour obtenir la composition EuTlS_2 . Le diffractogramme de rayons X montre les raies de la phase rhomboédrique EuTlS_2 , à côté de faibles raies de EuS . Après pulvérisation et deuxième chauffage dans les mêmes conditions, le diffractogramme de rayons X ne montre plus que les raies de EuTlS_2 . L'affinement des paramètres par la méthode des moindres carrés donne les paramètres suivants, en notation

TABLEAU I
DIFFRACTOGRAMME DE RAYONS X DE EuTlS_2

Indices hexagonaux	hkl	d (Å)
006	30	3,73
101	3	3,50
102	52	3,37
104	100	2,99
105	5	2,769
009	3	2,482
107	3	2,368
108	40	2,189
110	30	2,045
1.0.10	17	1,888
0012	12	1,863
201	20	1,785
202	7	1,741
204	15	1,680

hexagonale équivalente: $a = 4,074$ Å, $c = 22,42$ Å. Nous avons cherché à montrer l'existence d'une solution solide autour de cette composition. Nous avons, dans ce but, préparé divers échantillons en partant de mélanges contenant soit un excès de EuS , soit un excès de Tl_2S par rapport à la formule stoechiométrique, chauffés comme précédemment en courant de sulfure d'hydrogène entre 350 et 400°C. Les paramètres de la phase rhomboédrique conservent les valeurs précédentes. De plus, les diffractogrammes de rayons X montrent, à côté du composé EuTlS_2 , soit les réflexions du sulfure d'euporium EuS , soit celles du sulfure de thallium Tl_4S_3 .

Rappelons en effet que le seul sulfure d'euporium obtenu dans un courant de sulfure d'hydrogène, quelle que soit la température, est EuS . Par ailleurs, nous avons vérifié que le sulfure Tl_2S , chauffé seul vers 350–400°C en atmosphère de H_2S , fixe du soufre et se transforme en Tl_4S_3 .

Comportement thermique de EuTlS_2

Les différents échantillons, après avoir été introduits dans des ampoules scellées sous vide, ont été soumis à une analyse

thermique différentielle, en température croissante et décroissante. Pour la composition EuTlS_2 , on observe un faible pic à 282°C, et un pic intense à 620°C. Lorsque la proportion de sulfure de thallium augmente, le premier pic s'amplifie, tandis que le second diminue d'intensité. Pour les compositions riches en sulfure d'euporium, le premier pic disparaît, tandis que le second reste relativement intense. Nous attribuons le pic à 620°C à la décomposition péritectique de EuTlS_2 , et le pic à 282°C à un invariant ternaire du système Eu-Tl-S .

Une étude thermique de EuTlS_2 a été réalisée en chambre de diffraction X chauffante, de Guinier-Lenné. Le diagramme de diffraction de EuTlS_2 ne subit pas d'altération jusque vers 620°C, température à laquelle il disparaît, avec formation de EuS . Après refroidissement on obtient un mélange de EuS et Tl_4S_3 . La présence de EuS à 620°C s'explique par le fait que le sulfure Eu_2S_3 , qui aurait dû se former par la dissociation de EuTlS_2 ne semble pas exister, et que le sulfure Eu_3S_4 qui aurait pu s'y substituer est instable en l'absence d'une contrepression de soufre. Par ailleurs, le sulfure Tl_4S_3 fond à 300°C (2) et ne peut apparaître lors de la décomposition de EuTlS_2 , mais est présent à la température ordinaire. Il résulte de ces observations que le mécanisme de la décomposition péritectique de EuTlS_2 fait intervenir une réaction ternaire complexe, liée à l'absence dans le ternaire Eu-Tl-S d'une section $\text{Eu}_2\text{S}_3\text{-Tl}_2\text{S}$ à laquelle EuTlS_2 se rattacherait.

Etude des propriétés magnétiques

Les mesures de susceptibilité magnétique ont donné les résultats suivants: $\mu_{\text{eff}}^2 = 13,5 \mu_{\text{B}}^2$ par Eu à 295 K et $\mu_{\text{eff}}^2 = 6,1 \mu_{\text{B}}^2$ par Eu à 77 K.

La différence $\Delta = 7,4 \mu_{\text{B}}^2$ entre les valeurs de μ_{eff}^2 mesurées à ces deux températures correspond bien à un Eu^{3+} , que l'on prenne pour référence les valeurs calculées par Van Vleck (3) pour deux valeurs de la con-

stante d'écran σ , ou les valeurs mesurées sur $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ par Ballestracci (4) ou nous-mêmes

$$\begin{aligned} \Delta &= 11,5 - 4,5 = 7 && (\text{Van Vleck } \sigma = 33) \\ \Delta &= 12,3 - 5,1 = 7,2 && (\text{Van Vleck } \sigma = 34) \\ \Delta &= 12 - 4,5 = 7,5 && (\text{Ballestracci } \text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}) \\ \Delta &= 11,6 - 4,3 = 7,3 && (\text{nous-mêmes } \text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}). \end{aligned}$$

Cependant en valeur absolue la susceptibilité de EuTlS_2 est un peu plus élevée que celle de $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$. Ceci correspond probablement à la présence d'une faible proportion d'euporium divalent. En comparant la susceptibilité de EuTlS_2 aux valeurs de référence ci-dessus, on peut évaluer la teneur en Eu^{2+} à 2 ou 3 pour cent. Pour déterminer cette teneur avec plus de précision il faudrait connaître très exactement la susceptibilité de Eu^{3+} .

Conclusions

Contrairement à ce qui a été initialement décrit, l'euporium se trouve dans EuTlS_2 à

l'état trivalent, à la précision expérimentale dont nous disposons. Le composé EuTlS_2 est donc, avec EuLiS_2 (5) et les composés EuMS_2 formés par les éléments alcalins (4, 6) les seules combinaisons souffrées ternaires contenant de l'euporium trivalent. De plus, nous avons montré que ce composé ne présente pas de transition de phase à l'état solide et qu'il se décompose à 620°C en un mélange de EuS et d'un liquide formé de sulfure de thallium. Nous avons également montré qu'il ne forme pas de domaine d'homogénéité.

Références

1. S. KABRÉ, M. JULIEN-POUZOL, M. GUITTARD, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1881 (1974).
2. S. KABRÉ, M. GUITTARD, J. FLAHAUT, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **278**, 1043 (1974).
3. J. H. VAN VLECK, "Electric and Magnetic Susceptibilities," Oxford (1932).
4. R. BALLESTRACCI, thèse, Grenoble (1967).
5. M. PALAZZI, *C.R. Acad. Sci.*, sous presse (1986).
6. R. BALLESTRACCI, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **88**, 207 (1965).