

## Préparation de $\text{EuLiS}_2$ et de dérivés à valence mixte de l'euporium: Magnétisme et spectroscopie Mössbauer

M. PALAZZI,\* M. WINTENBERGER, ET J. FLAHAUT

*Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, CNRS, No. 200, 4, avenue de l'Observatoire, 75270 Paris, Cedex 06, France*

Received November 17, 1986

Le composé  $\text{EuLiS}_2$  est obtenu par action de  $\text{H}_2\text{S}$  sur un mélange de  $\text{EuS}$  et de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  à  $730^\circ\text{C}$ . Il a une structure de type  $\text{NaCl}$  avec  $a = 5,572 \text{ \AA}$ . A des températures de préparation plus élevées il se produit un départ de  $\text{Li}_2\text{S}$  et de  $\text{S}$ . La variation linéaire du paramètre de la maille  $a$  en fonction de la perte de poids  $\Delta P$  montre l'existence d'une solution solide continue de  $\text{EuLiS}_2$  à  $\text{EuS}$ , elle est du type  $(\text{Eu}_x^{2+}\text{Eu}_{1-x}^{3+}\text{Li}_{1-x})\text{S}_{2-x}$ . Les proportions de  $\text{Eu}^{2+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  sont déterminées par étude magnétique et spectroscopie Mössbauer. Dans ces composés l'euporium n'est pas dans un état de valence intermédiaire mais sous forme d'un mélange de  $\text{Eu}^{2+}$  et de  $\text{Eu}^{3+}$ . © 1987 Academic Press, Inc.

### Introduction

Des essais antérieurs de préparation de  $\text{EuLiS}_2$  à  $900^\circ\text{C}$  (1-3), ont conduit à une phase cubique (type  $\text{NaCl}$ ) dont le paramètre ne concorde pas avec ceux des composés  $\text{LnLiS}_2$  formés avec les autres terres rares. Lorsque les paramètres  $a$  sont exprimés en fonction du numéro atomique de la terre rare (Fig. 1), une anomalie se manifeste au niveau du dérivé de l'euporium. Celui-ci, au lieu de présenter un paramètre voisin de celui obtenu par interpolation à partir des composés voisins ( $5,56 \text{ \AA}$ ), a un paramètre nettement supérieur soit  $5,61 \text{ \AA}$ .

Afin d'expliquer cette différence nous avons jugé utile de reprendre cette étude.

### Préparation

Le composé  $\text{EuLiS}_2$  est préparé à partir d'un mélange de  $\text{EuS}$  et de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  conte-

nant un excès de 20% de carbonate par rapport aux proportions stoechiométriques. Ce mélange est chauffé dans un courant de sulfure d'hydrogène. Les produits obtenus sont lavés plusieurs fois à l'eau pour éliminer les sulfures et polysulfures de lithium; ils sont ensuite séchés dans l'alcool puis sur une plaque poreuse.

Dès  $500^\circ\text{C}$  on observe, sur les diffractogrammes de poudre, la présence de  $\text{EuLiS}_2$  mais pour obtenir le composé pur en atmosphère d'hydrogène sulfuré il est nécessaire d'opérer à la température minimale de  $730^\circ\text{C}$ . Le paramètre  $a$  du réseau cubique ( $5,572 \text{ \AA}$ ) correspond sensiblement à celui déduit par interpolation ( $5,564 \text{ \AA}$ ). Le lithium est dosé par absorption atomique, le soufre par iodométrie et l'euporium à partir des études magnétiques et de l'effet Mössbauer (Tableau I).

### *Préparation de dérivés à valence mixte de l'euporium*

Observant que, suivant les conditions de préparation, le paramètre  $a$  ne garde pas

\* Auteur auquel la correspondance doit être adressée.

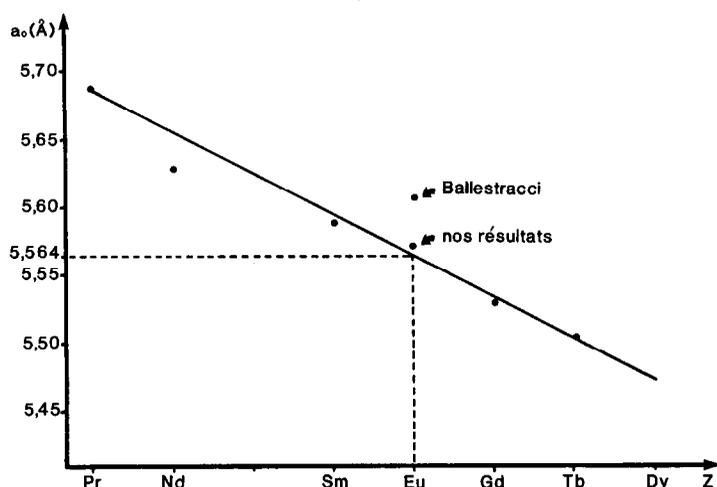


FIG. 1. Variation du paramètre  $a$  des composés  $LnLi_2$  en fonction de  $Z$  (d'après Ballestracci).

une valeur constante, nous avons cherché à préparer des matériaux contenant à la fois l'euporium sous ses deux états de valence. Dans ce but nous avons fait appel à deux séries de préparations.

(a) *Composés obtenus en atmosphère d'hydrogène sulfuré.* Il s'agit d'une méthode semblable à celle décrite précédemment dans laquelle l'action de l'hydrogène sulfuré est réalisée à des températures plus élevées pouvant atteindre 900°C. On observe une augmentation du paramètre  $a$ .

(b) *Composés préparés sous vide.* Nous avons soumis certains échantillons, préparés à 730°C par le procédé précédent, à un second chauffage. Ils sont placés dans un creuset de graphite, lui-même introduit dans une ampoule de silice scellée sous vide. L'ensemble est chauffé pendant 1 h,

à une température constante, allant de 990 à 1160°C, puis trempé énergiquement dans l'eau.

Après la trempe, on observe sur les parois de l'ampoule de silice la présence de dépôts blancs ou jaunâtres, formés probablement de mélanges de sulfure de lithium et de soufre. Simultanément on enregistre une perte de poids de l'échantillon et une augmentation du paramètre  $a$  de la maille généralement supérieure à celles précédemment observées (Fig. 2).

Sur un même échantillon on procède à plusieurs chauffages successifs à 1150°C durant 1 h, suivis de trempé. Après chaque essai on note la perte de poids et on détermine le paramètre de la maille cubique du composé obtenu. Ce dernier varie de 5,57 à 5,97 Å et sa variation linéaire, en fonction de la perte de poids (Fig. 3), montre l'exis-

TABLEAU I

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX POUR DES PRODUITS PRÉPARÉS DANS LE SULFURE D'HYDROGÈNE

Température de préparation (°C)	Atm.	$a$ (Å)	% Li		% S		% Eu <sup>2+</sup>	
			Exp.	Théo.	Exp.	Théo.	Magn.	Möss.
730	H <sub>2</sub> S	5,57	3,05	3,11	28,60	28,75	—	0
900	H <sub>2</sub> S	5,60	2,70	2,77	27,20	27,50	14	13

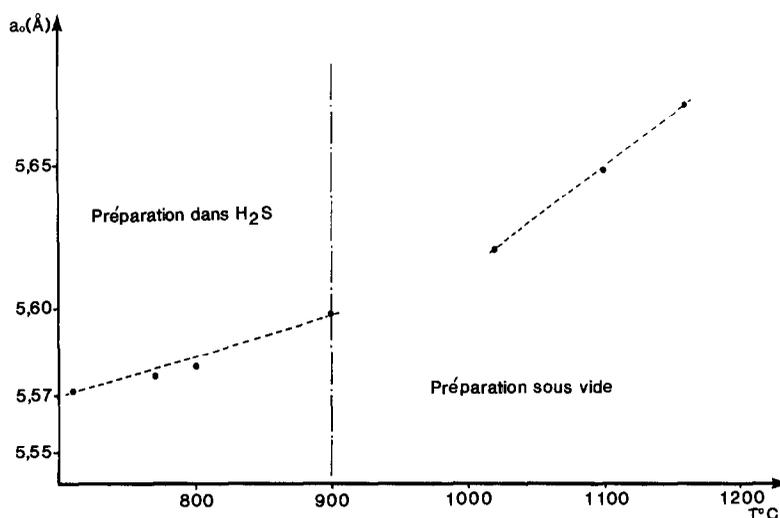


FIG. 2. Variation du paramètre  $a$  en fonction de la température de préparation.

tence d'une solution solide continue entre  $\text{EuLiS}_2$  et  $\text{EuS}$ .

$$\chi_M = \frac{C_{\text{Eu}^{2+}}}{T - \Theta_p} x + \chi_{\text{Eu}^{3+}}$$

(Van Vleck,  $\sigma = 34$ )(1 - x)

### Etude Magnétique

Les susceptibilités magnétiques ont été déterminées à partir de mesures d'aimantation faites sur un magnétomètre à échantillon vibrant type Foner. Les résultats peuvent s'ajuster (Fig. 4) suivant la formule

qui donne la susceptibilité molaire:  $C_{\text{Eu}^{2+}}$  étant la constante de Curie relative à  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\Theta_p$  sa température de Curie paramagnétique et  $\chi_{\text{Eu}^{3+}}$  la valeur de la susceptibilité molaire de  $\text{Eu}^{3+}$  calculée par Van Vleck (4) pour une valeur de la constante d'écran  $\sigma = 34$

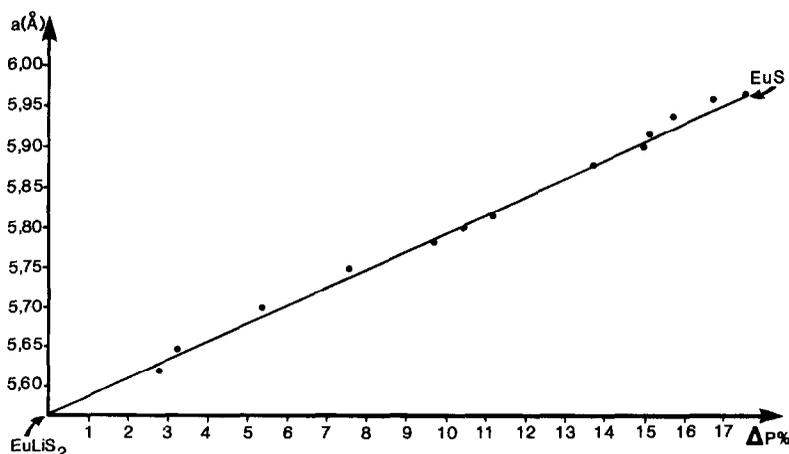


FIG. 3. Variation du paramètre  $a$  en fonction de la perte de poids.

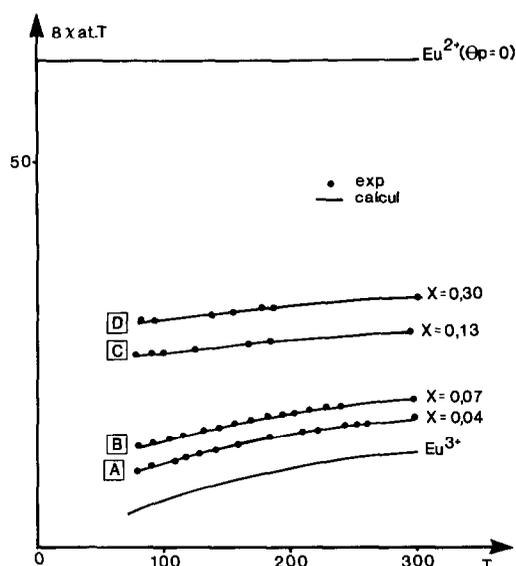


FIG. 4. Variation thermique de la quantité  $8\chi_{at}T$  pour différents échantillons.

(on suppose ici que  $\text{Eu}^{3+}$  n'est soumis à aucun champ d'échange).

Les valeurs de  $x$  ainsi obtenues sont en bon accord avec les résultats de spectroscopie Mössbauer (Tableau II). Lorsque la teneur en  $\text{Eu}^{2+}$  augmente la valeur de  $\Theta_p$  non nulle indique des interactions d'échange ferromagnétiques.

### Spectroscopie Mössbauer

Les spectres d'absorption Mössbauer de Eu, pour cinq échantillons, sont représentés sur la Fig. 5. Les données obtenues à température ambiante, en utilisant une source de  $\text{SmF}_3$ , ont été ajustées sous la forme de deux lorentziennes dont les positions: déplacement isomérique (I.S.), largeur à mi-hauteur (G) et intensité relative (%) sont données dans le Tableau II.

Les intensités relatives de  $\text{Eu}^{2+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  changent d'une façon significative suivant le traitement thermique auquel a été soumis préalablement l'échantillon. Dans la limite des erreurs expérimentales, les déplacements isomériques pour  $\text{Eu}^{2+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  restent sensiblement constants pour tous les échantillons sauf au niveau des faibles concentrations en  $\text{Eu}^{3+}$ . Les valeurs de  $-11,0$  et  $0,8$  mm/sec sont respectivement caractéristiques de  $\text{Eu}^{2+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  (5, 6).

### Discussion et Conclusion

—D'après l'étude magnétique et la spectroscopie Mössbauer, l'anomalie de paramètre qui se manifestait dans la phase type

TABLEAU II  
DONNÉES MAGNÉTIQUES ET MÖSSBAUER DE  $\text{EuLi}_2$  ET DES PHASES DÉRIVÉES

Echantillons	Données magnétiques		Paramètres Mössbauer					
			Eu <sup>2+</sup>			Eu <sup>3+</sup>		
	% Eu <sup>2+</sup>	Θ <sub>p</sub>	%	I.S. (mm/sec)	G (mm/sec)	%	I.S. (mm/sec)	G (mm/sec)
A après préparation à 710°C	4	0	4,7	-11,0	2,5	95,3	0,99	1,32
B 800°C	7	0						
C 900°C	13	2	13,2	-10,7	2,48	86,8	0,92	1,31
D 990°C	30	10	30,1	-10,7	2,06	69,9	0,75	1,51
E 1160°C			39,9	-10,7	2,02	60,1	0,64	1,61
F 1000°C 1 mois			69,6	-11,4	1,74	30,4	0,3	2,10

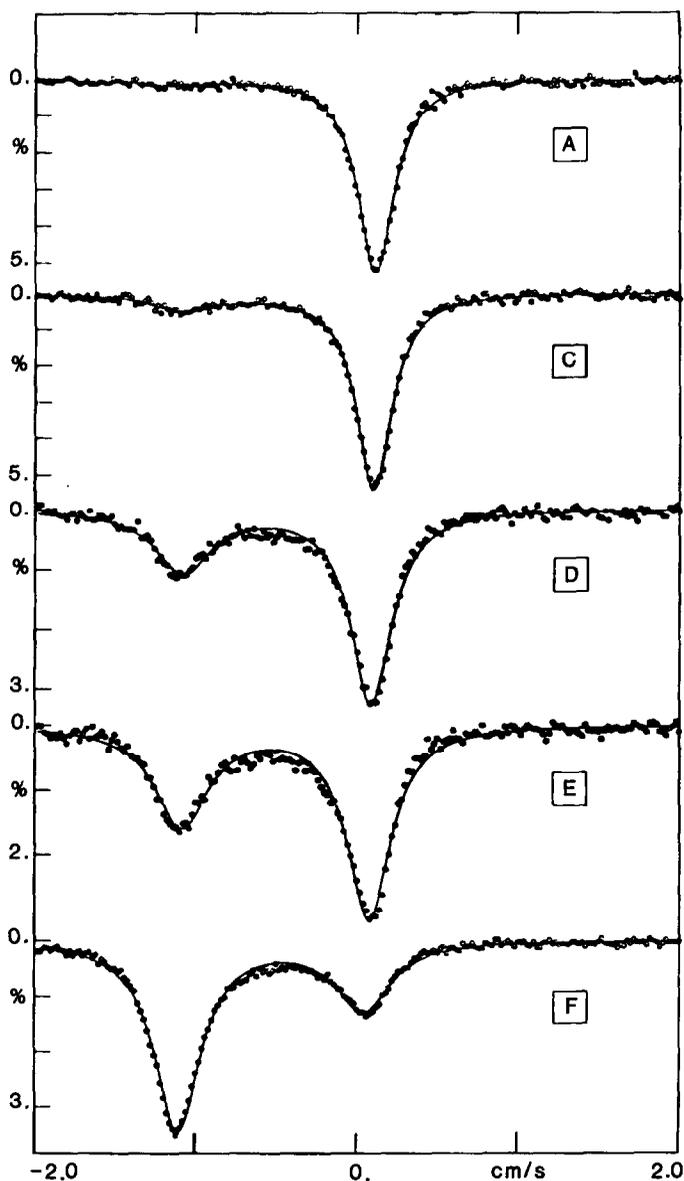


FIG. 5. Spectres Mössbauer des composés  $(\text{Eu}_x^{2+}\text{Eu}_{1-x}^{3+}\text{Li}_{1-x})\text{S}_{2-x}$ .

$\text{EuLiS}_2$  obtenue par les auteurs précédents (Fig. 1) s'explique par le fait qu'à la température de préparation de  $900^\circ\text{C}$ , le composé obtenu contient 14% d'euporium divalent par rapport à l'euporium total et qu'il s'en suit une augmentation du paramètre  $a$  de la maille cubique.

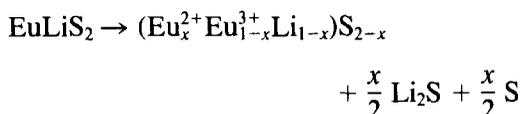
—Sur les produits obtenus dans le sul-

fure d'hydrogène, après étude cristallographique, analyse du lithium et du soufre, mesure du moment magnétique et spectroscopie Mössbauer on observe que la proportion d'euporium divalent, par rapport à l'euporium total, augmente avec la température de chauffage (Tableau I et Fig. 2). Les résultats obtenus permettent d'envisager

une formule du type  $(\text{Eu}_x^{2+}\text{Eu}_{1-x}^{3+}\text{Li}_{1-x}^+)\text{S}_{2-x}$  avec  $0 \leq x \leq 0.14$ .

Pour obtenir EuLiS<sub>2</sub> pur, dans le sulfure d'hydrogène, il est nécessaire de chauffer à 730°C car à une température légèrement inférieure le composé obtenu contient environ 4% d'euporium divalent (Tableau II) que nous attribuons à EuS non combiné, qui est d'ailleurs très faiblement décelable sur les diffractogrammes de rayons X.

—Pour les composés obtenus sous vide, la perte de poids enregistrée est due à un départ de sulfure de lithium et de soufre. Le paramètre *a* augmente beaucoup plus rapidement en fonction de la température que dans le cas de la préparation dans le sulfure d'hydrogène (Fig. 2), et il en est de même en ce qui concerne la proportion d'euporium divalent déterminée à partir des mesures magnétiques et des spectres Mössbauer (Tableau II). À partir de ces observations nous proposons le schéma de réaction suivant:



d'où nous tirons la perte de poids relative  $\Delta P = x (\text{M}(\text{LiS})/\text{M}(\text{EuLiS}_2))$  ce qui donne  $x = 5.721 \cdot \Delta P$ . Par ailleurs nous avons montré (Fig. 3) que la variation du paramètre *a* est une fonction linéaire de  $\Delta P$ , on peut en déduire la relation exprimant *x* en fonction de *a* en admettant pour les valeurs extrêmes du domaine d'homogénéité  $x = 0$ ,  $\Delta P = 0$ ,  $a = 5,56$  et  $x = 1$ ,  $\Delta P = 0.1748$ ,  $a = 5,97$  d'où  $x = (a(\text{Å}) - 5,56)/0,41$ .

—En admettant que les sites cationiques et anioniques du réseau NaCl sont saturés, pour la formule  $(\text{Eu}_x^{2+}\text{Eu}_{1-x}^{3+}\text{Li}_{1-x})\text{S}_{2-x}$ , les densités mesurées pour des compositions intermédiaires du domaine d'homogénéité sont en général inférieures aux masses spécifiques calculées (Fig. 6). L'écart plus important qui se manifeste vers les compositions  $x = 0.40-0.60$  pourrait être attribué

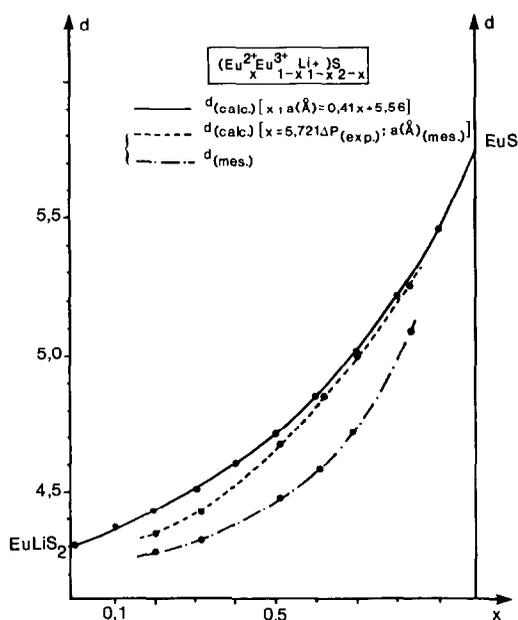


FIG. 6. Densités mesurées et calculées pour quelques phases intermédiaires.

à la présence de sites lacunaires mais nous ne disposons pas pour le moment d'informations suffisantes pour en apporter la preuve et en donner une représentation exacte.

—L'interprétation de l'ensemble des déterminations physico-chimiques montre que nous obtenons des phases uniques qui contiennent sur le même site cationique, de façon désordonnée, du lithium et de l'euporium dans ses deux états de valence. Nous pensions initialement être en présence du premier exemple de dérivé ternaire de l'euporium dans lequel cet élément figureait dans un état de valence intermédiaire mais en fait il ne s'agit que d'un nouvel exemple de valences mixtes de l'euporium.

*Note.* La formule générale utilisée ici pour décrire la solution solide est différente de celle initialement employée (7). Elle a été retenue car elle donne une relation linéaire entre *x* et le paramètre *a*.

## Remerciements

L'étude Mössbauer a été réalisée au D Ph. G/SRM, CEN Saclay par Messieurs J. A. Hodges et G. Je-

hanno auxquels nous adressons nos plus vifs remerciements.

### Bibliographie

1. R. BALLESTRACCI ET E. F. BERTAUT, *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr.* **87**, 512 (1964).
2. R. BALLESTRACCI, *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr.* **88**, 207 (1965).
3. R. BALLESTRACCI ET E. F. BERTAUT, in "Colloques Internationaux du CNRS, Orsay," n° 157, p. 41 (1965).
4. H. VAN VLECK, "The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities," Oxford Univ. Press, London/New York, (1932).
5. E. R. BAUMINGER, G. M. KALVIUS, ET I. NOWIK, in "Mössbauer Isomer Shifts" (G. K. Shenoy et E. E. Wagner, Eds.), North-Holland, Amsterdam (1978).
6. M. PALAZZI, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. II* **303**, 33 (1986).
7. O. BERKOOZ, M. MALAMUD, ET S. SHTRIKMANN, *Solid State Communications* **6**, 185 (1968).