

Structure du Conducteur Ionique (LaO)AgS

PAR M. PALAZZI ET S. JAULMES

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale associé au CNRS n° 200, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris–Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 3 juillet 1980, accepté le 26 janvier 1981)

Abstract

The electrical conductivity of the new ionic superconductor (LaO)AgS has been determined by the complex impedance method. It is purely ionic with $\sigma = 10^{-1}$ to $10 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ between 298 and 523 K. The activation energy is 0.20 eV. (LaO)AgS crystallizes in the tetragonal system with $a = 4.050$ (2), $c = 9.039$ (3) Å, $Z = 2$, space group $P4/nmm$, $d_m = 6.3$ (2), $d_x = 6.1 \text{ Mg m}^{-3}$. The structure was solved by the heavy-atom method using Patterson and Fourier calculations and refined by the least-squares method. With anisotropic thermal parameters the final R value is 0.055 for 154 observed reflexions. The structure is formed by alternating (LaO) and (AgS) sheets. The coordination number of La is eight (four O and four S atoms). The removal of Ag atoms is easy because of the large Ag–S and S–S bond lengths in the regular AgS_4 tetrahedra (2.67 and 4.05 Å). The migration and reduction of Ag^+ to Ag by electrons has been observed using the electron microscope.

Introduction

Les premiers composés oxysulfurés mixtes de lanthanides synthétisés étaient formés de seconds cations de valence élevées: bismuth(III), antimoine(III) (Pardo, Céolin & Guittard, 1976), germanium(IV), etc. La détermination des structures cristallines de (CeO)- BiS_2 (Céolin & Rodier, 1976), $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$, $(\text{LaO})_4\text{As}_2\text{S}_5$ (Godlewski, Etienne, Palazzi & Jaulmes, 1981) et $(\text{NdO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ (Dugué, 1981) a montré que ces composés sont caractérisés par la présence de feuillets plan (LnO) qui alternent avec des feuillets de sulfure du second cation. Ainsi, le second cation est exclusivement lié au soufre tandis que l'oxygène du feuillet (LnO) est uniquement lié au lanthane. A partir de ces quelques connaissances, on pourrait envisager la synthèse de composés feuilletés formés par l'alternance de feuillets (LnO) et de couches de sulfure d'un second cation qui serait choisi en fonction de son comportement de conducteur ionique.

Sachant que les oxysulfures de terres rares ont des résistivités élevées, l'observation dans un oxysulfure à

deux cations d'une conductivité importante ne peut être liée qu'à la mobilité du second cation. Nous avons effectivement montré (Palazzi, Carcaly & Flahaut, 1981) que la conductivité de (LaO)AgS est purement ionique. Elle varie de 10^{-1} à $10 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ entre 298 et 523 K, avec une énergie d'activation de 0,195 eV. Le rôle des ions Ag^+ dans la conductivité est montré en appliquant un courant constant à une cellule électrochimique du type $^+\text{Ag}/(\text{LaO})\text{AgS}/\text{Pt}^-$; il apparaît alors un précipité d'argent à la cathode.

Enfin, le déplacement des ions Ag^+ a été également observé au microscope électronique, comme nous le montrerons prochainement.

Les combinaisons oxysulfurées présentent, dans leur ensemble, certains avantages et, en particulier une grande inertie chimique: ceci est important dans le cas de (LaO)AgS dont l'utilisation comme élément sensible d'électrode spécifique peut être envisagée dans une grande étendue de pH.

Bien que ne disposant que de cristaux de qualité médiocre il était important pour nous de déterminer la structure cristalline de (LaO)AgS de manière à observer l'environnement de l'argent et essayer d'expliquer les propriétés de ce conducteur ionique.

Préparation

(LaO)AgS est préparé par chauffage du mélange homogène, en ampoule scellée, d'oxysulfure $(\text{LaO})_2\text{S}$ et du sulfure Ag_2S , en présence d'une trace d'iode. Dans ces conditions, la synthèse de (LaO)AgS est réalisée à environ 903 K. Il est de couleur verte. Différents chauffages en ampoule scellée, suivis de trempes, montrent que (LaO)AgS est stable jusqu'à 1023 K. Au-delà de cette température, il se décompose et, sur les diagrammes de poudre, apparaît $(\text{LaO})_2\text{S}$.

Données expérimentales

Le cristal utilisé pour cette étude est suffisamment petit pour que l'on néglige l'absorption ($\mu l < 2$ dans sa plus grande dimension). C'est une plaquette de $90 \times 90 \times 20 \mu\text{m}$ de dimensions et de couleur vert clair.

Les extinctions systématiques observées pour les réflexions $hk0$ obéissent à la condition $h + k = 2n + 1$, ce qui conduit à deux groupes d'espace possibles $P4/nmm$ et $P4/n$. L'examen des clichés de précession et de Weissenberg des strates $hk0$, $hk1$ et $hk2$ montre une répétition de réflexion d'intensités identiques tous les 45° . La classe de symétrie de Laue est donc $4/mmm$ et non $4/m$ et le groupe d'espace $P4/nmm$. Les intensités de 200 réflexions non nulles et indépendantes par symétrie ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles Nonius CAD-4. On utilise un balayage $\omega-2\theta$, 2θ variant de $2\theta_1 - 0,7^\circ$ à $2\theta_2 + 0,7^\circ$, θ_1 et θ_2 étant respectivement les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Détermination de la structure

L'interprétation de la fonction de Patterson tridimensionnelle a donné les coordonnées x , y et z d'un atome qu'on a supposé être du lanthane. La structure a ensuite été résolue par la méthode de l'atome lourd: la densité électronique calculée avec les phases du lanthane permet de localiser un autre atome lourd: l'argent, et un atome plus léger: le soufre. Finalement, la position de l'oxygène est déterminée sur une densité calculée avec les phases des atomes trouvés ci-dessus.

L'affinement a été réalisé par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme *ORXFLS* de Busing (1971). Les facteurs de structure sont calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) en tenant compte de la diffusion anormale. L'affinement portant sur les coordonnées z du lanthane et du soufre et sur les facteurs d'agitation thermique anisotropes de tous les atomes (Tableau 1) aboutit, après correction de l'extinction secondaire, à un facteur R égal à 0,055 pour les 154 réflexions répondant au critère $I > 2\sigma(I)$ où $\sigma(I)$ représente l'écart-type sur les intensités mesurées I (pour les 200 réflexions, le facteur R est égal à 0,071).*

L'affinement des facteurs d'occupation des sites montre que la composition chimique correspond bien à la formule (LaO)AgS.

La carte de la série de Fourier des différences ne montre que des oscillations résiduelles inférieures à $3 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Ce résidu de densité électronique est sans doute dû d'une part, à la mauvaise qualité du cristal étudié et, d'autre part, (LaO)AgS étant un composé feuilleté, il

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35924: 3 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques relatives avec leurs écarts-type et coefficients d'agitation thermique équivalents (\AA^2)*

	x	y	z	B_{eq}^*
La	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,1356 (2)	0,47 (5)
Ag	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	2,21 (11)
S	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,6929 (9)	0,84 (18)
O	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	1,12 (10)

$$B_{\text{eq}} = \frac{8}{3} \pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

existe un plan de clivage préférentiel, perpendiculaire à l'axe c , qui a pour effet de donner des réflexions larges.

Description de la structure

Chaque atome lanthane, argent, soufre et oxygène est situé dans un plan perpendiculaire à la direction c (Fig. 1). Cette alternance des plans (O), (La), (S), (Ag; second cation) se rencontre souvent dans les oxy-sulfures à deux cations.

Feuillets (LaO)

Le plan contenant les atomes d'oxygène est placé entre deux plans contenant les atomes de lanthane et situé exactement au milieu (1,23 \AA). Chaque atome d'oxygène est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont des atomes de lanthane.

La distance La—O (Tableau 2) est relativement courte, comme dans tous les dérivés oxysulfurés: elle manifeste le caractère covalent de cette liaison. La

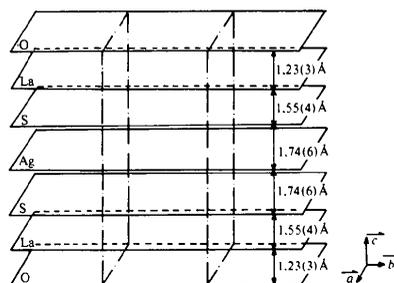


Fig. 1. Disposition des atomes dans des plans perpendiculaires à l'axe c .

Tableau 2. *Principales distances interatomiques (\AA) et angles ($^\circ$) avec leurs écarts-type décrivant l'environnement du lanthane*

La—O	2,367 (1)
O—O	2,864 (1)
O—La—O	74,43 (4) et 117,59 (8)
La—S	3,255 (4)
S—La—S	76,9 (1) et 123,2 (3)

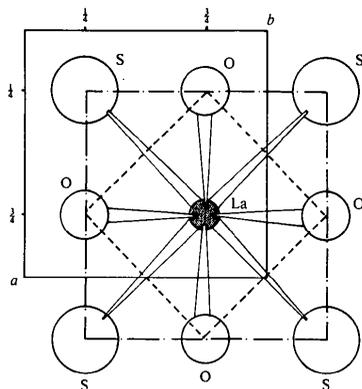


Fig. 2. Projection de l'environnement du lanthane parallèlement à l'axe *c*.

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles (°) avec leurs écarts-type du tétraèdre AgS_4

Ag-S	2,673 (6)
S-S	4,050 (2) et 4,514 (2)
S-Ag-S	98,49 (27) et 115,22 (15)

disposition des atomes de lanthane et d'oxygène est caractéristique des feuillets (LnO) déjà mis en évidence dans d'autres composés (Céolin & Rodier, 1976; Godlewski, Etienne, Palazzi & Jaulmes, 1981). Dans $(\text{LaO})\text{AgS}$, la distance entre deux feuillets (LaO) est égale à 6,58 Å.

Environnement du lanthane

Les plans contenant les atomes de lanthane sont situés entre ceux où se trouvent les atomes de soufre et d'oxygène qui sont distants respectivement de 1,55 et 1,23 Å. La coordinence du lanthane est huit: quatre atomes de soufre et quatre atomes d'oxygène qui font un antiprisme de 2,78 Å de hauteur (Fig. 2).

Environnement de l'argent

Le plan contenant les atomes d'argent est situé entre deux plans contenant les atomes de soufre, à une distance de 1,74 Å de chacun d'eux. C'est la plus grande distance observée entre deux plans consécutifs d'atomes de cette structure.

L'atome d'argent est au centre d'un tétraèdre d'atomes de soufre dont les distances et les angles sont mentionnés dans le Tableau 3. La distance entre les deux plans d'atomes de soufre est de 3,48 Å. Deux tétraèdres voisins ont, soit un sommet, soit une arête commune.

Discussion

Dans $(\text{LaO})\text{AgS}$, on trouve un nouvel exemple de feuillets (LaO) alternant avec des feuillets de sulfure du second cation. On constate également que l'oxygène est lié uniquement au lanthane et à l'argent. Les liaisons Ag-S peuvent être considérées comme longues ainsi que les distances S-S dans les tétraèdres AgS_4 . Ces deux dernières distances font que l'argent est peu lié et que, bien que tous les sites soient complètement occupés, il puisse facilement se déplacer et donner à $(\text{LaO})\text{AgS}$ les propriétés d'un bon conducteur ionique. D'autre part, les feuillets (LaO) étant très compacts, la migration des ions Ag^+ ne peut s'effectuer que perpendiculairement à la direction *c* comme nous avons pu le constater au microscope électronique.

Nous remercions M le Professeur R. Chevalier qui a bien voulu nous apporter son aimable collaboration pour les mesures expérimentales des intensités diffractées.

Références

- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683-684.
 CÉOLIN, R. & RODIER, N. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1476-1479.
 DUGUÉ, J. (1981). *Acta Cryst.* A paraître.
 GODLEWSKI, E., ETIENNE, J., PALAZZI, M. & JAULMES, S. (1981). *Acta Cryst.* A paraître.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 PALAZZI, M., CARCALY, C. & FLAHAUT, J. (1981). *J. Solid State Chem.* **35**, 150-155.
 PARDO, M. P., CÉOLIN, R. & GUITTARD, M. (1976). *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, **283**, 735-738.