

Table 3. Base strengths of some complex anions

Anion stoichiometry	Coordination number of A			
	2	3	4	6
$A^{III}O_2^-$	0.17	0.25	0.25	0.50
$A^{II}O_3^{2-}$	0.33	0.40	0.50	1.00
$A^VO_2^-$	—	0.11	0.14	0.17
$A^{IV}O_3^-$	—	0.22	0.28	0.33
$A^{III}O_3^-$	—	0.33	0.38	0.50
$A^{VI}O_4^-$	—	—	0.08	0.12
$A^{VI}O_5^{2-}$	—	—	0.17	0.25
$A^VO_3^-$	—	—	0.25	0.30
$A^{VI}O_5^-$	—	—	—	0.33
$A^{IV}O_3^-$	—	—	0.22	—
$A^{III}O_4^-$	—	0.31	0.44	0.57
$A^{II}O_5^{2-}$	—	—	0.11	0.18
$A^{IV}O_4^-$	—	—	0.22	0.36
$A^{IV}O_5^-$	—	—	0.32	0.55
$HA^{VI}O_7^-$	—	—	0.12	—
$HA^{VO}_5^-$	—	—	0.22	—
$H_2A^{VO}_4^-$	—	—	0.18	—

strength than the cation being studied *e.g.* when considering the effect of the anion base strength on Zn in  $NaZn(PO_4)$  the anion would be taken as  $(PO_4)^{3-}$  since P is a stronger Lewis acid than Zn but when considering the influence on Na the anion would be taken as  $[Zn(PO_4)]^-$ . The base strength is calculated by dividing the net charge on the anion by the number of bonds it forms (coordination number). For complex anions the net charge is easily computed but the coordination number can only strictly be determined by examining the structure. However, a notional coordination number can be computed *a priori* as follows: it is assumed that each O (or F) atom forms a total of four bonds (including the bonds formed within the complex anion). The net coordination number of the complex is found by subtracting from this total the number of bonds that are used to coordinate the (strong) cations within the complex, *i.e.*

$$S_b = (n_m V_m + n_o V_o) / (n_o N_o - n_m N_m)$$

where  $V$  is an oxidation number (note  $V_o < 0$ ),  $N$  is a coordination number and  $n$  is the number of atoms of

*Acta Cryst.* (1988). **B44**, 553–562

## Etude Cristallographique de Défauts Ponctuels et des Mécanismes de Diffusion Possibles pour les Alcalins dans les Iodures Mixtes d'Argent et d'Alcalin $M$ : $MAg_4I_5$ et $M_2AgI_3$ . Etude Théorique

PAR L. BONPUNT ET F. LEROY

Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline, UA 144 CNRS, 351 Avenue de la Libération, 33405 Talence, France

(Reçu le 5 février 1988, accepté le 5 juillet 1988)

### Abstract

The mobility of alkali cations  $K^+$  or  $Rb^+$  in the  $M_2AgI_3$  and  $MAg_4I_5$  compounds ( $M = K, Rb$ ) is studied from a

0108-7681/88/060553-10\$03.00

that type in the complex. The subscript  $m$  refers to the strong Lewis acid incorporated in the anion and  $o$  to the O or F atom.  $N_m$  is equal to the actual coordination number of  $m$  in the complex (where known) or its AOCN. As above,  $N_o$  is taken as four. However if two of the bonds formed by O are strong (say greater than 0.8 v.u.) then  $N_o$  will be three and for each O that is protonated the formal charge of the complex is increased by 0.2 because of the formation of an external H bond. Some typical base strengths are shown in Table 3.

### References

- ALLRED, A. L. & ROCHOW, E. G. (1958). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **5**, 264–268.
- ALTERMATT, D. & BROWN, I. D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 240–244.
- BERGERHOFF, G., HUNDT, R., SEIVERS, R. & BROWN, I. D. (1983). *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **23**, 66–69.
- BROWN, I. D. (1978). *Chem. Soc. Rev.* **7**, 359–376.
- BROWN, I. D. (1981). *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. II, edited by M. O'KEEFFE & A. NAVROTSKY, pp. 1–30. New York: Academic Press.
- BROWN, I. D. & ALTERMATT, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.
- BROWN, I. D. & FAGGIANI, R. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1802–1806.
- BRUNNER, G. O. (1977). *Acta Cryst.* **A33**, 226–227.
- CARTER, F. L. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2962–2966.
- DENT-GLASSER, L. S. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, C-162.
- GILLESPIE, R. J. (1972). *Molecular Geometry*. London: Van Nostrand Reinhold.
- HOPPE, R. (1979). *Z. Kristallogr.* **250**, 23–52.
- KLASSEN, H. & HOPPE, R. (1982). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **494**, 20–30.
- NORD, A. G. & KIERKEGAARD, P. (1984). *Chem. Scr.* **24**, 151–158.
- O'KEEFFE, M. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 772–775.
- ORGEL, L. E. (1960). *Introduction to Transition Metal Chemistry*. London: Methuen.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 751–767.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–945.
- ZHANG, Y. (1982). *Inorg. Chem.* **21**, 3886–3889.

structural point of view. The occurrences of vacancies or interstitial defects are evaluated. The diffusion paths and therefore the possible diffusion mechanisms are described. A comparison between the two structural

© 1988 International Union of Crystallography

familles  $M_2AgI_3$  and  $MAg_4I_5$  is presented, where differences in their structures are related to the Ag-ion mobility which is quite different in these materials since  $MAg_4I_5$  is the best fast ionic conductor at ambient temperature.

## 1. Introduction

Dans le cadre d'une étude expérimentale de diffusion ionique effectuée sur les composés de type  $MAg_4I_5$  et  $M_2AgI_3$  où  $M$  est un cation alcalin, K ou Rb, nous avons évalué la mobilité de ces cations dans les deux types de structures dans le domaine 420–480 K (Obaid, 1986). Afin de pouvoir interpréter nos données de diffusion nous avons réalisé les études, que nous présentons ici, des défauts et des mécanismes possibles de diffusion des alcalins dans ces structures. Comme on va le voir plus loin, les structures de deux composés types ( $RbAg_4I_5$  et  $K_2AgI_3$ ) avaient été déterminées. Par contre l'analyse des structures en terme de volumes vacants, trajets de diffusion, n'avait jamais été effectuée, à l'exception notable de l'étude de la mobilité de l'argent dans  $RbAg_4I_5$  par Geller (1967, 1976). Nous présenterons ici ce qui concerne la mobilité de l'argent dans  $M_2AgI_3$  et de façon approfondie quoique condensée, tout ce qui concerne la mobilité des alcalins dans les deux familles structurales.

## 2. Origine des données cristallographiques

Les structures des composés étudiés ont été publiées, et nous avons utilisé les données tirées de ces publications.

### 2.1. $M_2AgI_3$

La structure de  $K_2AgI_3$  a été publiée en 1952 par Brink & Kroese. La structure de  $Rb_2AgI_3$  est isomorphe. Ces composés cristallisent dans le système orthorhombique. Le groupe spatial indiqué dans la publication est  $Pbnm$ . Nous avons préféré permuter les noms des axes afin d'être en concordance avec les *International Tables for Crystallography* (1983) (IT). Le groupe d'espace utilisé sera donc le n° 62,  $Pnma$ . Les paramètres de maille ont été redéterminés par nous par diffraction de poudre (Bonpunt, Obaid & Haget, 1977).  $a = 10,011$  (3),  $b = 4,775$  (3),  $c = 19,522$  (3) Å.

Nous avons recalculé, à partir des coordonnées atomiques déterminées par Brink & Kroese (1952), et de nos paramètres de maille, les distances interatomiques. Les valeurs que nous indiquerons sont celles relatives au composé  $K_2AgI_3$ ; celles de  $Rb_2AgI_3$  se déduisent facilement à partir des paramètres de maille de ce composé.

### 2.2. $MAg_4I_5$

La structure a été déterminée par Geller (1967) et analysée par lui de façon très fine en ce qui regarde les

Tableau 1. Coordonnées atomiques en fraction de maille de  $K_2AgI_3$

	x	y	z
K(M)	0,570	0,250	0,786
K(M')	0,249	0,250	0,464
Ag	0,129	0,250	0,135
1	0,187	0,250	0,278
1	0,382	0,250	0,070
1	0,008	0,250	0,901

sites et la mobilité des ions  $Ag^+$  (Geller, 1976). Nous avons effectué notre propre détermination du paramètre de maille par diffraction de poudre; notre valeur  $a = 11,235$  (6) Å est très voisine de la sienne [11,24 (2) Å]. Cependant, dans un souci de cohérence nous avons recalculé toutes les distances interatomiques en utilisant notre valeur de la maille et ses valeurs des positions atomiques. La différence entre distances semblables est très faible. Comme lui nous avons utilisé le groupe n° 213,  $P4_132$ . La structure de  $KAg_4I_5$  étant isomorphe, les distances relatives à ce composé se déduisent aisément de celles données ici.

## 3. Analyse de la structure de $K_2AgI_3$

### 3.1. Données structurales

Les coordonnées atomiques en fraction de maille sont données dans le Tableau 1.

Il y a seulement quatre entités formulaires par maille par suite de l'empilement de tous les ions en position particulière: ils sont situés dans les miroirs de la structure donc en cote  $y = \frac{1}{4}$  ou  $y = \frac{3}{4}$  [site de type (c) des IT]. Les 12 ions  $I^-$  peuvent être décrits comme remplissant l'espace de polyèdres occupés par des cations ( $Ag^+$  ou  $K^+$ ) et de polyèdres vides. Cette description permettra de mettre en évidence les trajets de diffusion des cations.

### 3.2. Sites de l'argent

Les quatre Ag sont situés aux centres de tétraèdres d'iode homologues par les éléments de symétrie de la structure dont les caractéristiques sont données à la Fig. 1. Ces tétraèdres n'ont aucun sommet en commun à l'intérieur d'une maille mais forment des chaînes reliées par un sommet selon la direction y.

### 3.3. Sites de l'ion alcalin

Il existe deux sortes de sites cristallographiquement indépendants que nous appellerons sites de type  $M$  (quatre dans la maille) et sites de type  $M'$  (quatre dans la maille). Dans les deux cas, l'alcalin a sept voisins  $I^-$ , mais les polyèdres ainsi formés sont différents. Ce type de coordination bien que peu fréquent se rencontre dans quelques familles, citons  $La_2O_3$ ,  $Ru_2Ge_3$  (Poutcharovsky & Parthé, 1974),  $UF_5$  (Naray-Szabo, 1969) et avec les alcalins, les composés de type  $K_2CuCl_3$

(Brink & MacGillavry, 1949) par exemple. Deux types de polyèdres sont décrits par Wells (1950). Nous les rencontrons tous les deux ici.

3.3.1. *Site M*. Si on ajoute, un septième anion à l'extérieur d'un prisme trigonal, sur la normale à une des trois faces latérales du prisme, on obtient un polyèdre formé de six faces triangulaires et de deux faces parallélépipédiques que nous appellerons octaèdre *M*. Ces octaèdres partagent entre eux des arêtes parallèles entre elles (et parallèles à l'axe *y* de la maille). D'autre part, selon la direction *y*, ils partagent des faces triangulaires comme on peut le voir sur la Fig. 2.

3.3.2. *Sites M'*. Si on ajoute à un octaèdre régulier composé de huit faces triangulaires (avec six sommets) un septième ion à l'extérieur, sur la normale à l'une des faces triangulaires, ce qui déforme l'ensemble, on obtient un polyèdre ayant dix faces triangulaires. On peut néanmoins remarquer que deux faces formées par quatre ions iodes sont ici pratiquement planes (les écarts au plan moyen sont de l'ordre de 0,03 Å). Ceci entraîne que nous décrirons ces polyèdres comme ayant deux faces trapézoïdales et six faces triangulaires et nous les appellerons octaèdres *M'*.

Ces octaèdres *M'* ne partagent que des arêtes comme le montre la Fig. 3.

#### 3.4. Sites vacants

Il existe quatre familles de sites vacants dans la structure; deux sont de forme tétraédrique, nous les désignerons par *T* et *T'*; la troisième famille est constituée de pyramides à base rectangulaire que nous appellerons *Py*. Enfin, le dernier type de site est un polyèdre à cinq faces, une rectangulaire, deux trapézoïdales et deux triangulaires et nous l'appellerons

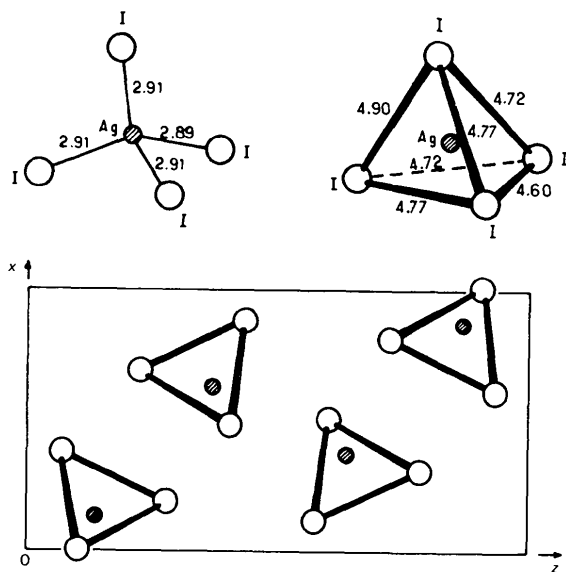


Fig. 1. Site Ag dans  $K_2AgI_3$ . Caractéristiques (Å) et projection (010).

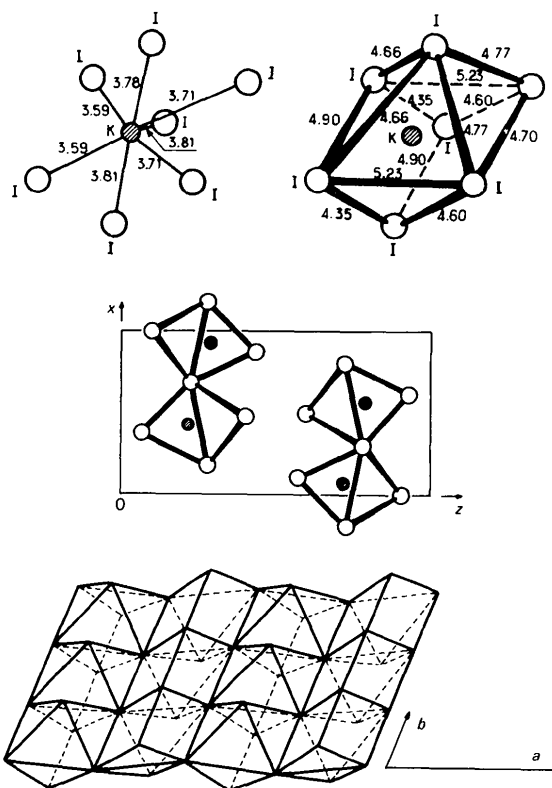


Fig. 2. Site alcalin *M* dans  $K_2AgI_3$ . Caractéristiques (Å), projection (010) et connexion des polyèdres.

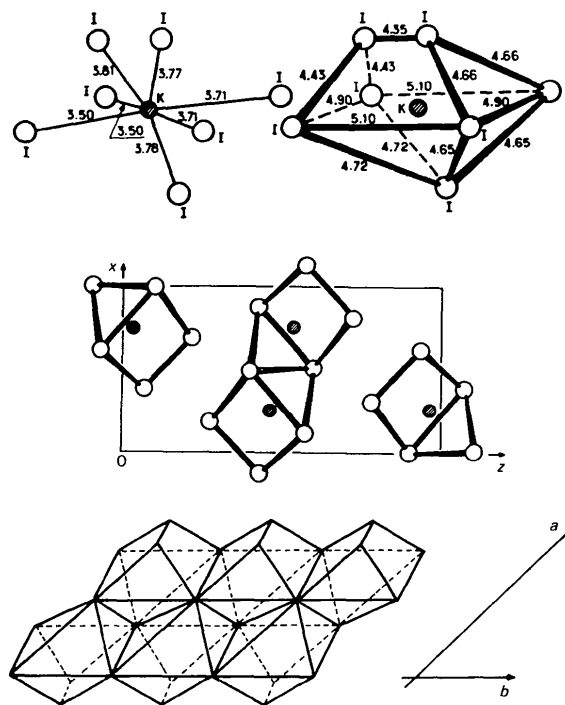


Fig. 3. Site alcalin *M'* dans  $K_2AgI_3$ . Caractéristiques (Å), projection (010) et connexion des polyèdres.

P. Il y a chaque fois quatre volumes de chaque sorte dans la maille. Sur la Fig. 4 nous pouvons voir les caractéristiques des volumes vacants et leurs projections dans la maille. Dans le Tableau 2 nous donnerons les coordonnées du barycentre d'un site de chaque espèce.

### 3.5. Connectivités des polyèdres

Nous donnons ici l'environnement de chaque polyèdre, en citant pour un polyèdre donné tous ceux qui partagent une face avec lui.

Tétraèdre Ag	2 pyramides <i>Py</i> 1 tétraèdre <i>T</i> 1 tétraèdre <i>T'</i>
Octaèdres <i>M</i>	2 octaèdres <i>M</i> (homologues par translation $\pm \mathbf{b}$ ) 2 pyramides <i>Py</i> 2 tétraèdres <i>T'</i> (homologues par translation $\mathbf{b}$ ) 2 solides <i>P</i>
Octaèdre <i>M'</i>	1 tétraèdre <i>T</i> 2 tétraèdres <i>T</i> (homologues par translation $\mathbf{b}$ ) 1 tétraèdre <i>T'</i> 1 pyramide <i>Py</i> 2 solides <i>P</i> (homologues par translation $\mathbf{b}$ ) 1 solide <i>P</i>
Tétraèdres <i>T</i>	2 octaèdres <i>M'</i> (homologues par translation $\mathbf{b}$ ) 1 tétraèdre Ag 1 octaèdre <i>M'</i>
Tétraèdre <i>T'</i>	1 tétraèdre Ag 1 octaèdre <i>M'</i> 2 octaèdres <i>M</i>
Pyramide <i>Py</i>	2 tétraèdres Ag (homologues par translation $\mathbf{b}$ ) 2 octaèdres <i>M</i> 1 octaèdre <i>M'</i>
Solide <i>P</i>	2 octaèdres <i>M</i> 2 octaèdres <i>M'</i> (homologues par translation $\mathbf{b}$ ) 1 octaèdre <i>M'</i>

### 3.6. Synthèse sommaire

On peut décrire la structure de  $M_2\text{AgI}_3$ , en fonction de ce qu'on vient de voir, comme un empilement de lits d'octaèdres sites de cations alcalins, lits parallèles au plan *ab*, successivement octaèdres *M*, octaèdres *M'*, octaèdre *M*, octaèdre *M'* etc. Entre ces deux lits d'octaèdres on trouve une seule famille de tétraèdres sites d'argent; ainsi les quatre familles de tétraèdres sites

d'argent de la maille sont incluses (avec des volumes vacants) dans quatre espaces distincts séparant les octaèdres sites d'alcalins et n'ont ainsi, dans la direction *c*, aucune communication entre eux. Cet aspect est montré sur la Fig. 5.

## 4. Défauts et mobilités de l'alcalin dans $M_2\text{AgI}_3$

### 4.1. Nature

Tout d'abord, il est évident qu'il est possible qu'un site normal *M* ou *M'* soit vacant, ce qui définit ainsi le défaut lacunaire. On peut dire, *a priori*, que l'enthalpie de formation de ce défaut n'est pas la même selon qu'il s'agit du site *M* ou du site *M'*, même s'il est probable que les deux valeurs en soient très voisines.

L'autre possibilité est le défaut de type interstitiel.

Dans le Tableau 3 sont rappelées les caractéristiques des sites vacants de la structure et des sites potassium

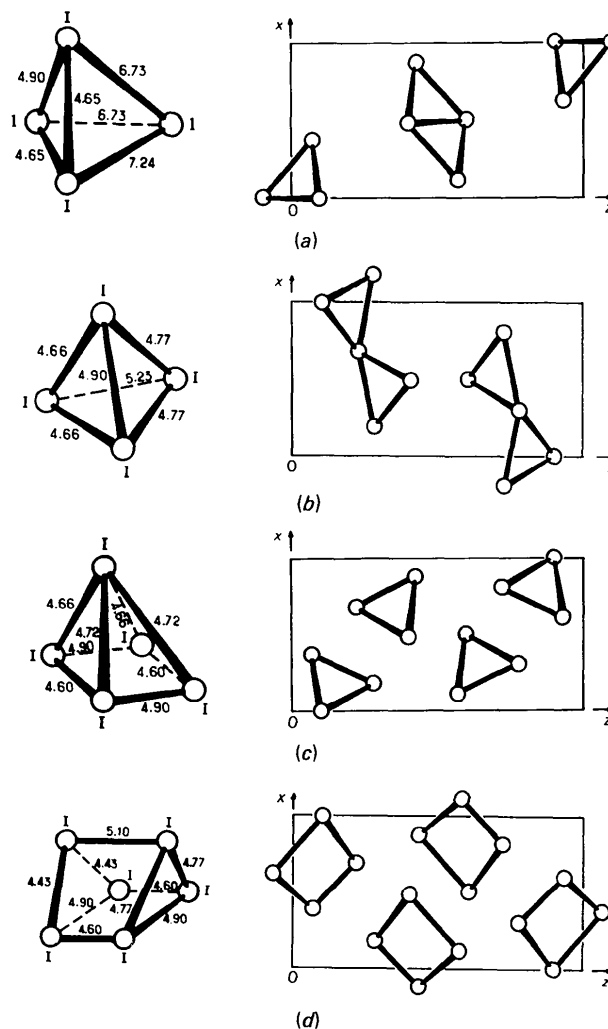


Fig. 4. Sites vacants dans  $\text{K}_2\text{AgI}_3$ . Caractéristiques (Å) et projection (010). (a) Site *T*. (b) Site *T'*. (c) Site *Py*. (d) Site *P*.

Tableau 2. Coordonnées du barycentre d'un polyèdre vacant

Tétraèdre <i>T</i>	$x = 0,593$	$y = 0,250$	$z = 0,458$
Tétraèdre <i>T'</i>	$x = 0,536$	$y = 0,750$	$z = 0,325$
Tétraèdre <i>Py</i>	$x = 0,774$	$y = 0,250$	$z = 0,841$
Polyèdre <i>P</i>	$x = 0,124$	$y = 0,750$	$z = 0,398$

dans  $K_2AgI_3$ . Sachant que le rayon ionique du potassium est de 1,33 Å, on peut ainsi avoir une idée de la probabilité de formation d'un défaut interstitiel: faible mais non négligeable pour *T* et *T'*, elle devient plus importante pour *Py* et surtout *P*, si l'on considère la distance moyenne et le nombre de voisins.

#### 4.2. Origine de ces défauts

Après l'examen sommaire des conditions énergétiques sous-tendues par les considérations géométriques, voyons comment la neutralité électrique globale du cristal peut être conservée malgré l'existence de charges déficitaires ou supplémentaires dans le réseau.

4.2.1. *Cristal stoechiométrique pur.* Dans ce matériau sont permis les défauts de type Schottky, c'est-à-dire existence en concentrations égales de

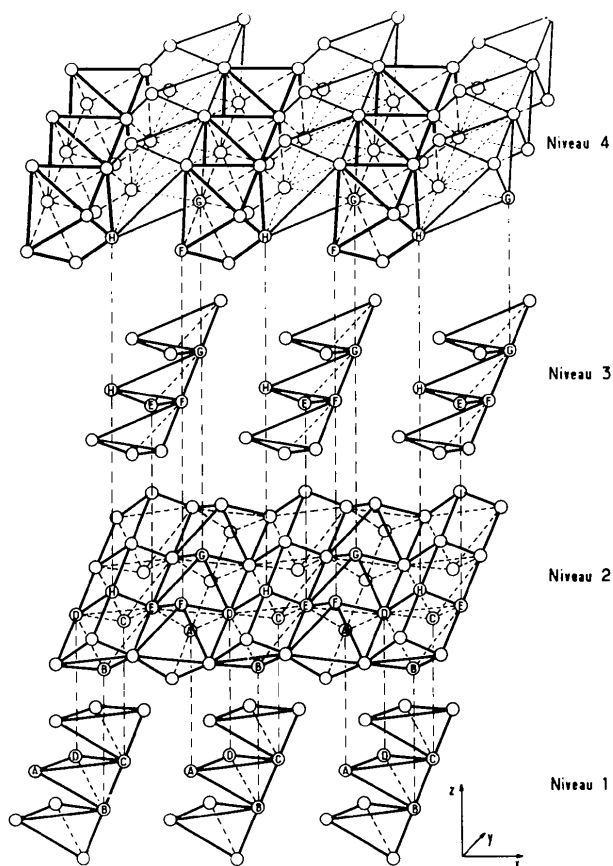


Fig. 5. Perspective éclatée de la structure de  $M_2AgI_3$  (est représentée une moitié de la maille selon  $z$ ).

Tableau 3. Caractéristiques des sites de potassium

Site	Nombre de voisins	Distance moyenne du barycentre aux sommets (Å)
<i>T</i>	4	2,9
<i>T'</i>	4	3,0
<i>Py</i>	5	3,3
<i>P</i>	6	3,5
<i>M</i>	7	3,72
<i>M'</i>	7	3,68
K dans KI	6	3,54

lacunes d'iodes et de lacunes *M*. On peut envisager également le défaut de type Frenkel: un cation  $M^+$  quitte son site, qu'il laisse vacant, et gagne un site interstitiel. Dans ces deux cas, la neutralité électrique du cristal est conservée. Nous n'analysons pas en totalité toutes les possibilités; en particulier celles faisant intervenir les sous-réseaux  $Ag^+$  sans interaction avec le sous-réseau  $M^+$  ne sont pas considérées.

4.2.2. *Cristal non stoechiométrique.* Il est certainement possible que le composé défini  $M_2AgI_3$  possède un domaine d'existence ayant une largeur non nulle, c'est-à-dire qu'un excès de  $AgI$  ou un excès de  $MI$  (peut-être très faible) continue de permettre l'existence de ce type de phase. Si l'occupation d'un site *M* par un ion  $Ag^+$  et celle d'un site  $Ag$  par un ion  $M^+$  apparaissent très peu probables, en revanche, un excès de  $AgI$  pourra se traduire par la création de lacunes dans le sous-réseau *M*. Un excès de  $MI$  (correspondant à un déficit de  $AgI$ ) pourra être accommodé par l'existence de cations  $M^+$  en sites interstitiels.

4.2.3. *Cristal dopé par des impuretés non monovalentes.* Les mécanismes classiques de compensation de charges peuvent s'appliquer à notre cas. Par exemple, l'existence de  $Ca^{2+}$  ou  $Sr^{2+}$  en substitution dans des sites *M* entraînera la création simultanée de lacunes dans ce sous-réseau; la substitution à l'iode d'anions divalents donnera lieu éventuellement à la création de cations alcalins en interstitiels.

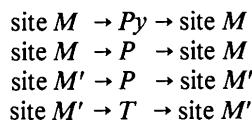
Ainsi, nous pouvons remarquer que nature et concentration des défauts dans ce type de cristaux dépendent étroitement de la pureté et de la stoechiométrie.

#### 4.3. Trajectoires possibles des ions alcalins

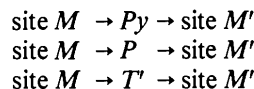
On peut classer les passages possibles d'un site cation alcalin à un autre site cation alcalin en deux catégories: la première concerne les sauts directs d'un site 'octaédrique' à un autre site 'octaédrique'. Une seule possibilité y correspond, celle qui fait passer d'un site *M* à un site *M* par un saut correspondant à la translation suivant **b**, la face traversée étant une face triangulaire. Ceci correspond à un saut courbe, le saut linéaire quant à lui traverserait l'arête iode-iode; celle-ci ayant une valeur de 5,2 Å cette possibilité n'est pas complètement interdite.

La deuxième catégorie comprend tous les sauts qui font intervenir un espace vacant. Il existe un très grand

nombre de possibilités et on peut montrer que tous les sites de cations alcalins sont ainsi reliés entre eux par un site vacant. Ainsi les sauts:



relient-ils deux types de sites homologues, tandis que les sauts:



permettent de relier deux sites voisins cristallographiquement indépendants.

#### 4.4. Mobilité des défauts – mécanismes

A l'exception du mécanisme interstitiel direct, on peut envisager un grand nombre d'autres mécanismes. En effet, la considération des connectivités entre volumes vacants montre bien qu'il n'est pas possible de passer d'un site interstitiel à un autre directement, puisque chaque site vacant ne partage des faces qu'avec des volumes normalement occupés. Pour montrer la grande diversité de situations de mobilité possibles, nous présentons à titre d'exemple deux trajets.

##### 1er exemple de trajet

	Site $M_1$	Site $M_2$
Situation initiale	occupé	vacant
Situation finale	vacant	occupé

Ce type de mobilité correspond au mécanisme lacunaire. Il peut correspondre à un seul saut atomique (en effet les sites  $M$ , homologues par la translation  $\mathbf{b}$ , partagent une face) ou à deux sauts atomiques successifs, le premier faisant passer l'ion du site normal  $M_1$  à un site normalement vacant,  $P$  ou  $Py$ , le deuxième du site normalement vacant au site  $M_2$ . Signalons que, dans les deux cas (passage par  $P$  ou par  $Py$ ), les deux sauts (site normal  $\rightarrow$  site vacant et site vacant  $\rightarrow$  site normal) sont de longueur et de configuration différentes. Ainsi ce trajet (site  $M \rightarrow$  site  $M$  voisin) décrivant une modalité de mécanisme lacunaire doit être décomposé en trois possibilités de trajets effectifs différents, utilisant cinq sauts de site à site distincts. Nous n'avons donné là que des trajets joignant deux sites de type  $M$  voisins. Il faudrait pour analyser complètement ce mécanisme lacunaire considérer aussi les trajets site  $M \rightarrow$  site  $M'$  et site  $M' \rightarrow$  site  $M'$ .

##### 2ème exemple de trajet

	Site $P_1$	Site $M$	Site $P_2$
Situation initiale	occupé	occupé	vacant
Situation intermédiaire	occupé	vacant	occupé
Situation finale	vacant	occupé	occupé

Tableau 4. *Coordonnées atomiques en fraction de maille de  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$*

	$x$	$y$	$z$
Rb(a)	0,375	0,375	0,375
Ag(c)	0,1739	0,1739	0,1739
AgII(e)	0,5299	0,2713	0,7980
AgIII(e)	0,9964	0,8506	0,2154
I(c)	0,0306	0,0306	0,0306
I(d)	0,375	0,822	0,928

On reconnaît là le mécanisme interstitiel indirect. Là encore, l'analyse complète d'une telle situation ferait apparaître un très grand nombre de sites voisins à considérer et leurs sauts correspondants. Même si les sauts site à site que l'on serait amené à décrire étaient identiques à certains de ceux déjà cités dans le mécanisme lacunaire, les énergies mises en jeu, par contre, seraient distinctes étant donné la différence entre les deux mécanismes: l'un (lacunaire) ne faisant intervenir qu'un ion mobile, l'autre nécessitant deux ions en mouvement. Pour conclure ce paragraphe, nous dirons que dans des structures complexes comme celles-ci, l'obtention des énergies d'activation de diffusion de traceur et de conductivité ionique est insuffisante pour identifier et caractériser les mécanismes réellement en jeu.

## 5. Analyse de la structure de $\text{RbAg}_4\text{I}_5$

### 5.1. Données structurales

Les coordonnées en fraction de maille, des ions sont données dans le Tableau 4.

Il y a quatre entités formulaires dans la maille. Les 20 iodures sont répartis sur des positions particulières du groupe, 8 en site (c) (sur un axe 3), 12 en site (d) (sur un axe 2). On peut décrire la maille comme constituée de quatre octaèdres et de 100 tétraèdres. Les alcalins se placent au centre des octaèdres, tandis que les tétraèdres sont vacants ou occupés par des  $\text{Ag}^+$ . Certains tétraèdres sont toujours vacants tandis que d'autres (56) correspondent à un facteur d'occupation non nul.

### 5.2. Données sur les polyèdres

5.2.1. *Octaèdres sites du cation alcalin.* Nous donnons ici les distances caractéristiques du sel de rubidium. La Fig. 6 donne les valeurs caractéristiques des distances Rb—I et I—I. Sur les Figs. 7(a) et (b) on peut voir les enchaînements d'octaèdres qui partagent seulement des sommets. Chaque sommet n'est commun qu'à deux octaèdres et donc chaque octaèdre est relié à six autres.

5.2.2. *Tétraèdres site d'argent.* Trois sortes de sites tétraédriques sont occupés par des ions  $\text{Ag}^+$ ; ils sont désignés par Geller sous le nom de Ag(c) [l'ion argent est sur une position particulière 8(c)], AgII et AgIII qui correspondent à des positions générales (e) de multi-

plicité 24. Il y a donc  $8 + 24 + 24 = 56$  sites possibles pour les 16 ions  $\text{Ag}^+$  de la maille. Geller a donné les facteurs d'occupation suivants:  $\text{Ag}(c)$  0,9;  $\text{AgII}$  9,4;  $\text{AgIII}$  5,5.

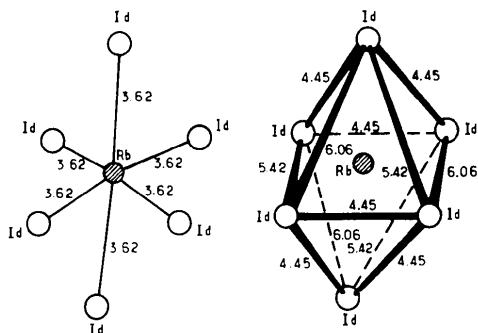


Fig. 6. Site Rb dans  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Caractéristiques (Å).

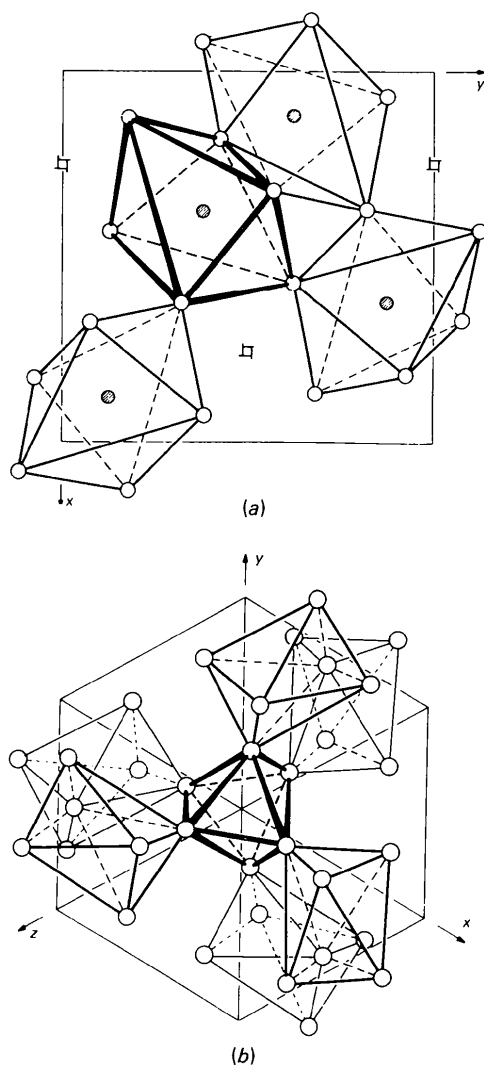


Fig. 7.  $\text{MAg}_4\text{I}_5$ . Enchaînement d'octaédres. (a) Projection (001). (b) Projection (111).

Tableau 5. Distances caractéristiques (Å) des différents tétraédres d'argent

Site (c)		Site II		Site III	
Ag-I	I-I	Ag-I	I-I	Ag-I	I-I
2,788	4,880	2,868	4,503	2,795	4,455
2,908	4,880	2,943	4,453	2,866	4,503
2,908	4,880	2,813	4,667	2,726	4,880
2,908	4,455	2,921	4,880	2,924	4,668
	4,455		4,880		4,355

Tableau 6. Caractéristiques des tétraédres  $T(d)$  (Å)

Distance barycentre-I	Distance I-I
3,276	6,066
3,276	4,505
2,567	4,668
2,567	4,840
	4,505
	4,355

Etant donné le centre d'intérêt de cet article, nous ne donnerons pas ici l'analyse de cet aspect structural déjà décrit dans la littérature. Nous rapportons seulement au Tableau 5 les distances caractéristiques de ces sites.

5.2.3. *Volumes vacants*. On peut regrouper les sites vacants, tous de forme tétraédrique, en trois espèces.

La première espèce est constituée de tétraédres  $T(b)$  accolés deux à deux par une face, constituant ainsi une bipyramide trigonale. Le centre de cette bipyramide occupe un site  $4(b)$  de la structure.

Une deuxième famille de tétraédres vacants (Tableau 6) que nous appellerons  $T(d)$  est centrée sur des sites  $12(d)$  du groupe. Les coordonnées du barycentre d'un de ces tétraédres sont  $x = 0,625$ ,  $y = 0,672$ ,  $z = 0,922$ .

Une troisième famille de tétraédres vides (Tableau 7) est centrée sur des sites en position générale. L'un de ces sites a pour coordonnées  $x = 0,588$ ,  $y = 0,649$ ,  $z = 0,072$ .

Nous les désignerons par  $T(e)$ . Il y en a évidemment 24.

### 5.3. Connexion entre polyèdres

Nous présentons, dans ce paragraphe, la manière dont les faces (toutes triangulaires) sont partagées par les octaédres et tétraédres vacants ou occupés. Pour cela, nous indiquons, pour chaque polyèdre, les espèces des polyèdres voisins.

Octaèdre Rb	2 tétraédres $\text{Ag}(c)$ 6 tétraédres $T(e)$
Tétraèdre $\text{Ag}(c)$	1 octaèdre Rb 3 tétraédres $\text{AgII}$
Tétraèdre $\text{AgII}$	1 tétraèdre $\text{Ag}(c)$ 1 tétraèdre $\text{AgII}$ 2 tétraédres $\text{AgIII}$

Tableau 7. *Caractéristiques des tétraèdres T(e) (Å)*

	Distance barycentre-I	Distance I-I
		6,066
	2,411	4,505
	2,827	5,424
	3,240	4,840
	3,481	4,455
		4,355
Tétraèdre AgIII	2 tétraèdres AgII 1 tétraèdre T(d) 1 tétraèdre T(e)	
Tétraèdre T(b)	1 tétraèdre T(b) 3 tétraèdres T(e)	
Tétraèdre T(d)	2 tétraèdres T(e) 2 tétraèdres AgIII	
Tétraèdre T(e)	1 octaèdre Rb 1 tétraèdre AgIII 1 tétraèdre T(b) 1 tétraèdre T(d).	

Contrairement au cas précédent, de nombreux sites vacants partagent entre eux des faces. On peut donc regrouper les tétraèdres vacants en espaces vides plus grands groupant deux ou trois tétraèdres. Deux tétraèdres  $T(b)$ , possédant une symétrie ternaire constituant, nous l'avons dit, une bipyramide que nous appellerons BP. La situation des 12 tétraèdres  $T(d)$ , partageant chacun une face avec un tétraèdre  $T(e)$  et avec un autre tétraèdre  $T(e)$  (se correspondant par un axe binaire) peut être vue comme l'existence de 12 volumes vacants dans la maille constitués de trois tétraèdres accolés que nous appellerons  $TTT$ . Ces espaces vacants dont un exemple est montré Fig. 8, partagent des faces avec un octaèdre Rb (2 faces), quatre tétraèdres AgIII ( $4 \times 1$  face) et deux bipyramides BP ( $2 \times 1$  face).

## 6. Défauts et mobilité de l'alcalin dans $MAg_4I_5$

### 6.1. Nature

Ici aussi la possibilité de lacunes dans le sous-réseau des cations alcalins apparaît comme une évidence. On peut également envisager la présence de  $Rb^+$  en sites interstitiels qui sont, nous venons de le voir soit la bipyramide centrée sur un site (b) où il n'aurait que 5 voisins, soit le volume  $TTT$  où il retrouverait une coordinance six.

### 6.2. Origine

Toute l'analyse de cette question effectuée pour  $K_2AgI_3$  reste valable ici, les défauts de Schottky et de Frenkel pouvant être présents *a priori* dans  $RbAg_4I_5$  pur et stoechiométrique, les lacunes ou interstitiels isolés pouvant être dûs à des écarts à la stoechiométrie

et/ou à la présence d'impuretés non monovalentes. Un fait avéré est pour ces composés, la possibilité d'écarts à la stoechiométrie en iode (voir par exemple Goffman & Ukshe, 1981) et, par conséquent, ceci doit être considéré en sus comme capable d'entraîner des compensations dans le sous-réseau alcalin par formation de lacunes ou d'interstitiels.

### 6.3. Mobilité des cations alcalins

En utilisant les connectivités indiquées plus haut, on peut indiquer les trajets possibles d'un site octaédrique normal à un autre site octaédrique normal. Ainsi un trajet possible utilise les sites argent dont on sait qu'un très grand nombre est vacant. On peut imaginer un saut de l'ion  $Rb^+$  dans un site Ag(c) puis passage dans des enchaînements de tétraèdres (c)  $\rightarrow$  II  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  II  $\rightarrow$  ...  $\rightarrow$  II  $\rightarrow$  (c)  $\rightarrow$  octaèdre  $Rb^+$ . La taille des ions  $Ag^+$  et  $Rb^+$

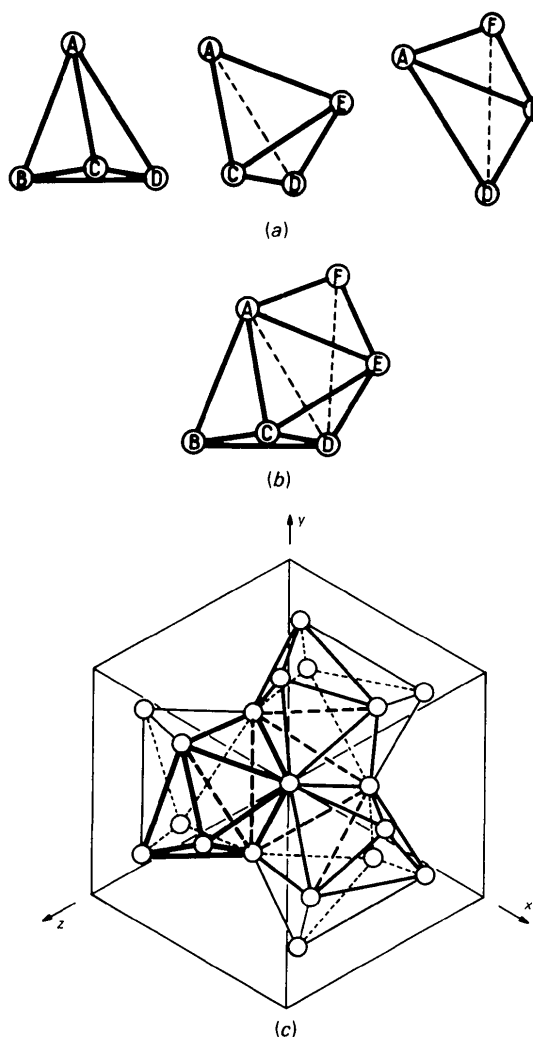


Fig. 8.  $MAg_4I_5$ . Site vacant  $TTT$ . Projection (111) d'un tel site. (a) Les trois tétraèdres  $T(e)$ ,  $T(d)$ ,  $T(e)$ . (b) Le volume  $TTT$ . (c) Environnement d'un volume  $TTT$ .



respectivement rend ce trajet peu probable, mais pas impossible.

Sur la Fig. 9, on peut voir comment une bipyramide partage trois arêtes (de 5,4 Å) avec trois octaèdres. Si le saut à travers une telle arête peut être considéré, on peut envisager des trajets octaèdre → bipyramide → octaèdre.

Il existe néanmoins un autre type de trajet où seules des faces sont mises en jeu et qui, donc, apparaît énergétiquement plus favorable. Il fait intervenir les volumes *TTT* qui partagent avec les octaèdres une arête commune de 6,06 Å et deux faces triangulaires. On peut imaginer des trajets de type:

octaèdre → *TTT* → bipyramide → *TTT* → octaèdre

faisant intervenir deux sortes de sauts distincts, octaèdre → *TTT* et *TTT* → bipyramide. *A priori*, deux

types de trajets doivent être considérés: celui passant de l'octaèdre au tétraèdre central *T(d)* en traversant une arête de grande dimension (6,06 Å), suivi du passage dans l'un ou l'autre tétraèdre *T(e)* qui conduit à l'une ou l'autre bipyramide voisine. Ou bien celui passant à travers une face de l'octaèdre à un tétraèdre *T(e)* vers la bipyramide.

#### 6.4. Mécanismes de diffusion

En combinant les sauts individuels que nous venons de décrire, nous pouvons déduire les mécanismes de diffusion possibles dans cette structure pour les alcalins. Donnons quelques exemples.

##### Mécanisme lacunaire

	Octaèdre	Bipyramide	Octaèdre
Etat initial	occupé	vacant	vacant
Etat intermédiaire	vacant	occupé	vacant
Etat final	vacant	vacant	occupé

##### Mécanisme interstitiel direct

	Bipyramide	<i>TTT</i>	Bipyramide
Etat initial	occupé	vacant	vacant
Etat intermédiaire	vacant	occupé	vacant
Etat final	vacant	vacant	occupé

Ceci, si l'on considère la bipyramide comme le seul site interstitiel stable, ou encore de durée de vie 'assez' longue, et le site *TTT* comme instable, ou encore de durée de vie très courte. Dans la même hypothèse, décrivons le mécanisme interstitiel indirect:

	Bipyramide	Octaèdre	Bipyramide
Etat initial	occupé	occupé	vacant
Etat intermédiaire	occupé	vacant	occupé
Etat final	vacant	occupé	occupé

Le tableau ci-dessus décompose le mouvement en deux étapes, afin d'en faciliter sa compréhension, mais dans la réalité, les deux étapes sont plus ou moins simultanées.

On voit ainsi la grande diversité de mécanismes possibles dans ces structures. Par comparaison avec  $K_2AgI_3$ , il existe ici, de par la plus haute symétrie, un beaucoup plus faible nombre de sauts élémentaires, mais leurs combinaisons pour donner les trajets complets de site à site restent assez nombreuses. Seule une étude des énergies de formation des défauts (ions en site interstitiel) et de migration (énergies d'un saut, puis d'un trajet) permettrait de savoir quels sont ceux les plus ou les moins probables. Une telle étude doit néanmoins suivre l'analyse que nous avons effectuée ici.

## 7. Comparaison des structures

Dans cette dernière partie, nous voudrions effectuer une comparaison de deux types structuraux  $M_{Ag_4}I_5$  et

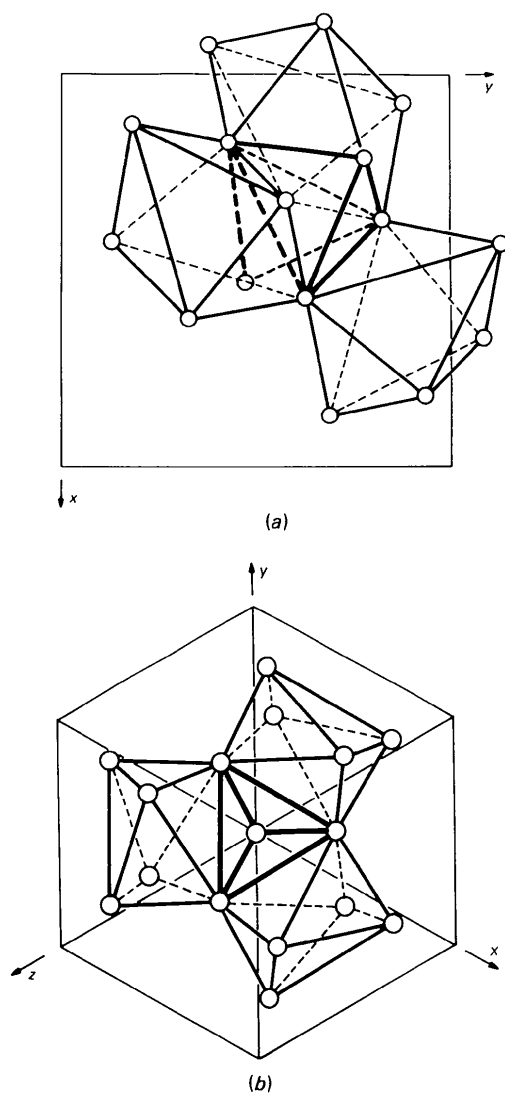


Fig. 9. Relations entre une bipyramide vacante et les octaèdres d'alcalins voisins. (a) Projection (001). (b) Projection (111).

$M_2\text{AgI}_3$ , en vue essentiellement d'expliquer les différences de mobilité ionique qu'ils présentent.

Rappelons tout d'abord qu'on peut considérer  $M\text{Ag}_4\text{I}_5$  et  $M_2\text{AgI}_3$  comme deux composés définis du système  $MI - \text{AgI}$  ou  $M = \text{K}$  ou  $\text{Rb}$  (Haget, Obaid, Bonpunt & Chanh, 1977). On peut suivre les environnements des alcalins d'une part et de l'argent d'autre part à partir des composés  $MI$  et  $\text{AgI}$  respectivement.

### 7.1. Ions alcalins

Le potassium ou le rubidium dans  $\text{KI}$  ou  $\text{RbI}$  sont au centre d'un octaèdre régulier d'ions iodure qui a les symétries d'ordre quatre et d'ordre trois de la structure et les miroirs associés. Dans  $M_2\text{AgI}_3$ , les alcalins ont sept voisins iodés et sont au centre d'octaèdres de deux sortes qui n'ont chaque fois qu'un plan de symétrie. Dans  $M\text{Ag}_4\text{I}_5$ , ils retrouvent six voisins sur un octaèdre dont le seul élément de symétrie est un axe ternaire.

Tandis que dans  $MI$ , les octaèdres partagent des arêtes et toutes les arêtes, dans  $M_2\text{AgI}_3$  il y a un partage d'une face pour un type d'octaèdre, et un partage d'arêtes ou de sommets. Dans  $M\text{Ag}_4\text{I}_5$ , il n'y a plus que le partage de sommets. Ceci est cohérent avec la composition en  $MI$  des composés étudiés qui varie de  $1$  à  $\frac{1}{4}$  en passant par  $\frac{2}{3}$ .

On peut penser que toutes choses égales par ailleurs, les sauts d'un site octaédrique à un autre seront plus faciles lorsqu'il y a un partage de face (une seule direction pour une seule famille d'octaèdres dans  $M_2\text{AgI}_3$ ) lorsqu'il y a un partage d'arête (cas de  $MI$  et de certains octaèdres dans  $M_2\text{AgI}_3$ ) et que le seul partage de sommet entraîne des trajets plus longs et plus indirects, ce que l'on a bien vérifié pour  $M\text{Ag}_4\text{I}_5$ .

### 7.2. Ions argent

Dans les différentes formes de  $\text{AgI}$ , comme dans  $M\text{Ag}_4\text{I}_5$  et  $M_2\text{AgI}_3$ , l'ion  $\text{Ag}^+$  est au centre d'un tétraèdre. Ces tétraèdres sont plus ou moins entourés de volumes vacants comme dans  $\beta$ - ou  $\gamma$ - $\text{AgI}$  ou  $M_2\text{AgI}_3$  ou au contraire partagent des faces comme dans  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  ou  $\alpha$ - $\text{AgI}$ . Ceci est une des conditions (voir Raleigh, 1977; Geller, 1977) pour avoir un conducteur ionique rapide. Le rôle 'structurant' selon ces mêmes auteurs des cations alcalins est bien mis en évidence si l'on remarque que les sites les plus probables de l'argent dans  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , sites dénommés II et III forment des canaux autour des trois familles d'axes hélicoïdaux  $4_1$  de la structure, ces canaux étant connectés entre eux, ce qui donne une mobilité tridimensionnelle aisée. Ceci n'est possible que parce que les octaèdres  $\text{Rb}$  entourés de volumes vacants assurent la liaison matérielle entre les canaux d'argent.

Dans  $M_2\text{AgI}_3$ , l'assemblage d'éléments assez voisins, tétraèdres d'argent, octaèdres d'alcalin et sites vacants se réalise de sorte que dans deux directions,  $x$  et  $z$ , les

sites d'argent sont séparés par des lits d'octaèdres d'alcalins. Dans une seule direction, la direction  $y$ , il y a une formation de canaux d'argent, mais constitués de sites non équivalents, le volume vacant reliant deux tétraèdres d'argent étant une pyramide à base rectangulaire, ce qui ne correspond pas à une coordinance habituelle de l'argent. On peut cependant supposer que cette alternance tétraèdre d'argent - pyramide vide - tétraèdre d'argent, polyèdres partageant chaque fois une face triangulaire autorise une mobilité beaucoup plus importante dans cette direction que dans les deux autres. Aucune mesure expérimentale n'a été menée (autodiffusion, conductivité) permettant de confirmer cette analyse.

La considération de  $M_2\text{AgI}_3$  où certes la 'densité' de  $\text{AgI}$  est plus basse que celle de  $M\text{Ag}_4\text{I}_5$ , nous montre cependant, *a contrario*, l'importance du fait que dans ce conducteur ionique rapide les volumes vacants qui contribuent à l'architecture de ces deux structures sont groupés autour des alcalins alors que dans  $M_2\text{AgI}_3$  ils sont répartis de façon plus homogène dans l'espace, y rendant toutes les mobilités plus faibles. Un autre facteur également peu cité dans la littérature est la nécessité de sites approximativement équivalents ce qui est le cas des tétraèdres de type II et III dans  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  et non celui des tétraèdres et pyramides dans  $M_2\text{AgI}_3$ .

Ainsi la considération d'une structure très voisine de celle de  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , mais où les mobilités sont extrêmement faibles nous aide à mieux comprendre les conditions structurales d'une forte mobilité, réunies dans ce conducteur ionique rapide.

Les auteurs remercient Y. Obaid pour les fructueuses discussions de travail qu'ils ont eues avec lui.

### Références

- BONPUNT, L., OBAID, Y. & HAGET, Y. (1977). *J. Appl. Cryst.* **10**, 203-205.  
 BRINK, C. & KROESE, H. A. S. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 433-436.  
 BRINK, C. & MACGILLAVRY, C. H. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 158.  
 GELLER, S. (1967). *Science*, **157**, 310-312.  
 GELLER, S. (1976). *Phys. Rev. B*, **14**(10), 4345-4355.  
 GELLER, S. (1977). *Solid Electrolytes*. Berlin: Springer Verlag.  
 GOFFMAN, V. G. & UKSHE, E. A. (1981). *Sov. J. Electrochem.* **17**, 1261-1263.  
 HAGET, Y., OBAID, Y., BONPUNT, L. & CHANH, N. B. (1977). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **9-10**(1), 388-394.  
*International Tables for Crystallography* (1983). Tome A. Dordrecht: D. Reidel. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)  
 NARAY-SZABO, I. (1969). *Inorganic Crystal Chemistry*. Budapest: Akadémiai Kiadó.  
 OBAID, Y. (1986). Thèse d'Etat Bordeaux, France.  
 POUTCHAROVSKY, D. J. & PARTHÉ, E. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2692-2696.  
 RALEIGH, D. O. (1977). *J. Electrochem. Soc.* **124**(8), 1157-1160.  
 WELLS, A. F. (1950). *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford: Clarendon Press.