

Un nouveau conducteur ionique (LaO)AgS

MARCEL PALAZZI, CLAUDE CARCALY, ET JEAN FLAHAUT*

Laboratoire de Chimie Minérale, Université Rene Descartes, 4, avenue de l'Observatoire, 75270 Paris cedex 06, France

Received July 10, 1979; in revised form December 31, 1979

The compound (LaO)AgS is prepared by reaction of Ag_2S and La_2O_3 , in the presence of a small proportion of iodine, between 580 and 640°C. The cell is tetragonal, space group $P4/n$ or $P4/nmm$. The structure is not known, but is probably formed by alternating (LaO) and (AgS) sheets. The electric conductivity is determined by the complex impedance method, with blocking electrode, and by emf measurements; it is mainly ionic, with $\sigma = 10^{-3}$ to $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ between 25 and 250°C. The activation energy is 0.195 ± 0.005 eV.

Introduction

La découverte de composés oxysulfurés mixtes formés par les terres rares avec un second cation a été faite à propos de seconds cations de valence élevée: bismuth III, antimoine III, gallium, germanium IV, arsenic III, chrome III.

Les premières structures résolues dans ce groupe ont été celles de $(\text{CeO})\text{BiS}_2$ (1) et de $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ (2).

Elles sont caractérisées par la présence de feuillets plans (LnO), analogues à ceux observés dans les oxytellurures $(\text{LnO})_2\text{Te}$ (3) ou les oxydisulfures $(\text{LnO})_2\text{S}_2$ (4). Ces feuillets alternent avec des feuillets de soufre du second cation. Dans les cas ci-dessus, le bismuth est à l'intérieur d'octaèdres distordus de soufre, et le gallium au centre de tétraèdres de soufre. Ainsi les seconds cations sont exclusivement liés au soufre, tandis que l'oxygène du feuillet (LnO) est exclusivement lié au lanthanide.

La connaissance de ces quelques oxysulfures à 2 cations, nous conduisait à pré-

voir la généralité de ce type de combinaison, et à postuler que leur structure serait en feuillets.

Dans ces conditions, on pouvait envisager la synthèse de composés feuilletés formés par l'alternance de feuillets (LnO) et de couches du soufre d'un second cation, qui serait choisi en fonction de son comportement de conducteur ionique. On pouvait ainsi imaginer a priori des structures et des propriétés comparables à celles de l'alumine β . En effet les oxysulfures de terres rares ont eux-mêmes des résistivités élevées et la conductivité observée dans un oxysulfure de 2 cations, si elle était importante, ne pouvait être liée qu'à la mobilité du second cation. De plus, les combinaisons oxysulfurées présentent, dans leur ensemble, certains avantages pratiques comme:

—Inertie chimique très importante vis-à-vis des matériaux soufrés ou des matériaux oxygénés;

—Stabilité thermique élevée liée en général à des températures de fusion ou de décomposition relativement hautes.

C'est en partant de ces connaissances et suppositions que nous avons cherché à

* To whom correspondence should be addressed.

synthétiser un oxysulfure à 2 cations dont l'un serait une terre rare et l'autre l'argent ou le cuivre et qui présenterait des propriétés de conducteur ionique.

Cependant, quelques temps après le début de ces travaux, les structures de trois nouvelles combinaisons oxysulfurés à 2 cations étaient décrites dans notre laboratoire:

LaGaS₂O (5)
LaCrS₂O (6, 7)
CeCrS₂O (6, 7)

Dans celles-ci, les feuillettes (LnO) n'existent plus, et les seconds cations sont liés de façon équivalente aux deux non métaux: le gallium de LaGaS₂O est à l'intérieur de tétraèdres formés de 2 atomes d'oxygène et 2 atomes de soufre; le chrome de CeCrS₂O est à l'intérieur d'octaèdres formés par 1 atome d'oxygène et 5 atomes de soufre, etc. La terre rare est dans ces trois cas dans un prisme tricapé formé par 5 ou 6 atomes de soufre et 2 ou 3 atomes d'oxygène.

Il résultait de ceci que les combinaisons oxysulfurées à 2 cations ne sont pas forcément feuilletées. La raison de la formation de feuillettes dans certains oxysulfures n'est pas encore bien comprise: il semble nécessaire que le second cation ait une électronégativité suffisamment élevée (7). Cela serait le cas de l'argent dans l'échelle d'électronégativité de Pauling. Mais d'autres études structurales sont à réaliser avant de pouvoir obtenir une prévision satisfaisante.

A la suite de nombreux essais, nous avons réussi à isoler un composé LaAgSO, dont nous écrirons la formule (LaO)AgS. Il est en effet probable que ce composé a une structure en feuillettes dans laquelle l'argent est exclusivement lié au soufre, puisque l'on sait que la stabilité de la liaison Ag-S est très supérieure à celle de la liaison Ag-O et doit être la seule à pouvoir exister.

Nous décrirons successivement la préparation, l'étude cristallographique et les propriétés électriques de ce composé.

Preparation

(LaO)AgS est préparé par chauffage du mélange homogène, en ampoule scellée, d'oxysulfure La₂O₂S et du sulfure Ag₂S, en présence d'une trace d'iode. Dans ces conditions la synthèse de (LaO)AgS n'a lieu que dans un intervalle de température assez étroit: 580–640°C.

Plusieurs essais ont été tentés avec 1, 2, . . . , 5 masses formulaires Ag₂S pour une même masse formulaire La₂O₂S et, dans chaque cas, on obtient le même diagramme de poudre. Le plus souvent le sulfure d'argent en excès se rassemble au centre de la poudre en formant un gros nodule. (LaO)AgS ainsi préparé est vert foncé. Différents chauffages en ampoule scellée, suivis de trempe, montrent que (LaO)AgS est stable jusqu'à 750°C. Au delà de cette température il se décompose et sur les diagrammes de poudre apparaît La₂O₂S.

Etude radiocristallographique

L'identification du réseau cristallin a tout d'abord été faite à partir d'un diffractogramme de poudre. Les valeurs des distances réticulaires mesurées et calculées sont mentionnées dans le tableau I, avec les indices des réflexions. La maille est quadratique avec les paramètres:

$$a = 4,066 \pm 0,001 \text{ \AA},$$

$$c = 9,095 \pm 0,001 \text{ \AA}.$$

Ces résultats ont été confirmés par l'étude d'un cristal dont la qualité ne permet pas de poursuivre l'étude cristalline. Mais, néanmoins, les diagrammes d'oscillation et de Weissenberg ont permis de

déterminer les conditions suivantes

$h k l$ pas de condition

$h k 0$ $h + k = 2n$

$0 k 0$ $k = 2n$

qui satisfont aux deux groupes spatiaux possibles: $P4/n$ et $P4/nmm$. La masse volumique mesurée, $\rho_m = 6,30 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ conduit à admettre la présence de $Z = 2$ groupements formulaires par maille. Dans cette hypothèse on trouve pour la masse volumique calculée: $\rho_c = 6,14 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Etude de la conduction ionique

Dispositif expérimental

La conductivité électrique est déterminée par la méthode des diagrammes d'impédances complexes (8). Les mesures de résistance s'effectuent par l'intermédiaire de deux électrodes entre lesquelles sont placés les échantillons à étudier. Ceux-ci se présentent sous la forme de plaquettes frittées, d'épaisseur variable, contrôlées par métallographie (Fig. 1). Le contact électrique est obtenu avec des électrodes de platine, d'argent ou d'or pour la conductivité totale et avec des électrodes de RbAg_4I_5 comme électrodes bloquant le transfert d'électrons (9).

L'appareil de mesure est un impédance-

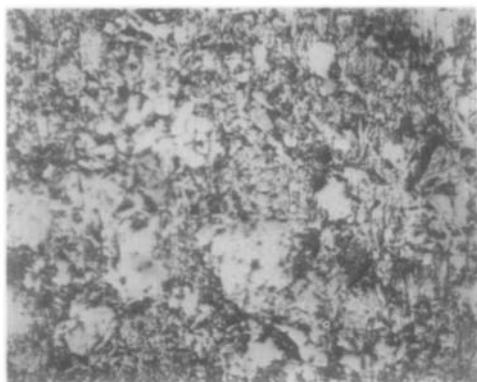


FIG. 1. Etat de surface d'un échantillon. $\times 230$.

TABLEAU I

DISTANCES RÉTICULAIRES OBSERVÉES ET CALCULÉES ET INDICES DE $(\text{LaO})\text{AgS}$

$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	Int.	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	$h k l$
4,548	12	4,547	0 0 2
3,711	23	3,712	1 0 1
3,031	100	3,031	1 0 2-0 0 3
2,875	10	2,875	1 1 0
2,741	70	2,742	1 1 1
2,430	75	2,430	1 1 2-1 0 3
2,033	55	2,033	2 0 0
1,984	8	1,984	2 0 1-1 0 4
1,856	3	1,856	2 0 2
1,818	9	1,819	2 1 0-0 0 5
1,783	69	1,783	2 1 1-1 1 4
1,689	66	1,689	2 1 2-2 0 3
1,660	12	1,660	1 0 5
1,559	11	1,560	2 1 3
1,516	8	1,516	2 0 4-0 0 6
1,438	20	1,438	2 2 0
1,420	9	1,420	2 2 2-1 0 6
1,356	11	1,356	2 0 5
1,299	20	1,299	3 0 2-0 0 7
1,286	14	1,286	3 1 0-2 1 5
1,273	15	1,273	3 1 1
1,237	15	1,237	3 1 2-3 0 3
1,215	11	1,215	2 2 4-2 0 6
1,184	16	1,184	3 1 3-1 1 7
1,164	7	1,164	3 0 4-2 1 6
1,128	8	1,128	2 2 5
1,119	22	1,119	3 2 1-3 1 4
1,095	12	1,095	3 2 7-2 0 7
1,087	3	1,087	3 0 5
1,057	7	1,057	3 2 3-1 1 8
1,043	5	1,043	2 2 6
1,016	4	1,017	4 0 0
1,010	4	1,010	4 0 1-0 0 9
0,992	6	0,992	4 0 2
0,980	6	0,981	4 1 1-3 1 6
0,964	13	0,964	4 1 2-4 0 3
0,958	5	0,958	3 3 0-3 2 5
0,953	4	0,953	3 3 1-1 1 9
0,938	4	0,938	3 3 2-4 1 3

mètre Hewlett Packard 4800 A; la fréquence de mesure peut varier de 5 à 500 kHz. Une enceinte en acier inoxydable contient l'ensemble échantillon/électrodes; des dispositifs annexes permettent d'effectuer un vide primaire dans l'enceinte de mesure et d'y introduire de l'argon. Un

four à résistance bobinée donne la possibilité de mesurer la résistance entre 25 et 500°C.

Nous avons choisi cette méthode car même si la précision est inférieure à celle obtenue par des mesures à 3 ou 4 électrodes en courant alternatif, elle semble beaucoup plus fiable pour des mesures préliminaires que des mesures en courant continu (10).

Les mesures de forces électromotrices de cellules du type Ag/LaOAgS/S,C/Pt sont effectuées dans la même enceinte au moyen d'un électromètre Keithley 610C ou d'un enregistreur Sefram TGM 164. Le conducteur mixte S,C est réalisé avec un mélange soufre graphite en proportions convenables (9).

Mesures de conductivité

Une première évidence de la conductivité par les ions argent dans (LaO)AgS est la classique méthode de transport: on applique un courant constant à une cellule électrochimique du type +Ag/(LaO)AgS/Pt-. Il s'en suit l'apparition de précipités d'argent à la cathode (Fig. 2). L'imprécision de cette technique ne permet pas d'atteindre le nombre de transport des ions argent.

Les mesures de résistance sur un certain nombre d'échantillons de compacité et d'épaisseur variables, pour déterminer le facteur géométrique, conduisent à une reproductibilité de 30%. Toutefois si l'on ne considère que les échantillons satisfaisants du point de vue pureté (vérifiée par métallographie) et du point de vue compacité, la marge d'erreur reste inférieure à 5% dans les conditions de mesure.

La variation de la résistance en fonction de la température montre une conductivité de type Arrhénius:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

avec $\Delta E = 0,170 \pm 0,005$ eV (Fig. 2).



FIG. 2. Précipités intergranulaires d'argent à la cathode après expérience de transport dans une cellule +Ag/LaOAgS/Pt-. $\times 180$.

Une étude plus détaillée des diagrammes d'impédances complexes sera présentée dans une prochaine publication, nous pouvons cependant dire que le comportement de (LaO)AgS dans les conditions de mesure correspond à un circuit idéalisé constitué par une double capacité en série avec un circuit parallèle capacité résistance (11, 12). La limite supérieure de 500 kHz ne permet d'enregistrer qu'une partie de l'arc de cercle correspondant au matériau et la droite relative à la double capacité vers les basses fréquences.

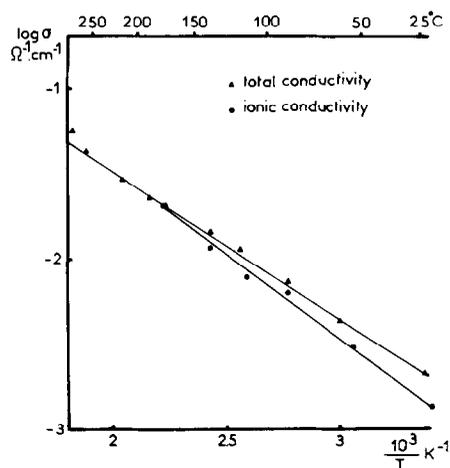


FIG. 3. Variation de la conductivité totale et de la conductivité ionique avec la température.

La conductivité ionique est mesurée grâce à l'adjonction d'électrodes bloquant le transfert d'électrons (9). Cependant comme l'a montré Wagner (15), il existe dans les conducteurs mixtes des interactions coulombiques à longue distance entre ions et électrons. On accède donc à la conductivité ionique uniquement si ces interactions sont nulles. En ce qui concerne (LaO)AgS nos expériences en courant continu pour déterminer la tension de décomposition et par la technique de polarisation de Hebb-Wagner pour mesurer la conductivité électronique ne sont pas suffisamment avancées pour nous permettre de conclure. L'étude en fonction de la température révèle l'existence d'une conductivité ionique importante dans ce composé (Fig. 3). L'énergie d'activation correspondante est de $0,195 \pm 0,005$ eV. Aucune anomalie, révélatrice d'une transformation, n'est décelable sur ces courbes. Il en est de même sur les diagrammes d'analyse thermique différentielle où aucun effet thermique n'est enregistré dans la gamme de températures correspondante.

Mesures de force électromotrice

Cette étude vient confirmer les mesures de conductivité électrique. En effet la mesure du potentiel en circuit ouvert d'une cellule du type Ag/LaOAgS/S,C/Pt permet de déterminer la fraction des deux

types de conductivité (9, 13, 14). Rappelons que ce potentiel est de la forme:

$$E = t_i E_0 \quad \text{avec } t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_t}$$

Le nombre de transport t_i est égal au rapport de la conductivité ionique à la conductivité totale. E_0 est le potentiel d'équilibre thermodynamique (0,21 V pour Ag₂S à température ordinaire).

Les divers échantillons montrent un potentiel variant, à la température ambiante, de $0,140 \pm 0,005$ V à $0,200 \pm 0,005$ V suivant le traitement thermique.

L'évolution de la f.e.m. avec la température est représentée sur la figure 4 pour un même échantillon. On remarque l'augmentation avec la température du caractère ionique de la conductivité, déjà notable à 25°C.

La composante électronique de la conductivité présente, quant-à-elle, des phénomènes, relativement faibles, de photoconduction à température ordinaire.

Ces mesures de f.e.m. permettent en outre de vérifier la validité du principe de l'électrode bloquant le transfert d'électrons. En effet des cellules du type Ag/RbAg₄I₅/(LaO)AgS/S,C/Pt donnent aux erreurs d'expériences près un potentiel égal à $0,210 \pm 0,005$ V.

Conclusion

L'ensemble de ces résultats montre que la conductivité ionique de (LaO)AgS est due à la mobilité importante de l'argent dans le réseau. Cette conductivité, bien que plus faible que celle de superconducteurs ioniques comme AgI α , Ag₂S α ou RbAg₄I₅, est notable: de $10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à $10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ entre 25 et 250°C, dans nos conditions de mesure. (LaO)AgS présente en outre, comme l'alumine β , une faible énergie d'activation, aucune transformation polymorphique et une stabilité thermique importante. La connaissance du mécanisme

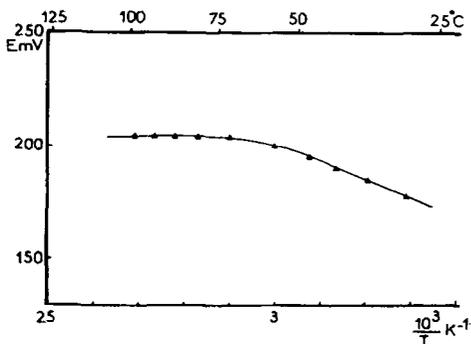


FIG. 4. Variation de la f.e.m. d'une cellule Ag/LaOAgS/S,C/Pt avec la température.

de conduction sera précisée par la détermination de la structure actuellement en cours.

Note ajoutée aux épreuves. La structure cristalline de (LaO)AgS est maintenant résolue, dans le groupe spatial $P4/nmm$. Elle est formée de feuillets (LaO) et (AgS) alternés, constitués respectivement de tétraèdres (OLa₄) et (AgS₄).

References

1. R. CÉOLIN ET N. RODIER, *Acta Crystallogr. B* **32**, 1467 (1976).
2. S. JAULMES, M. PALAZZI, E. GODLEWSKI, ET J. ETIENNE. *Acta Crystallogr.*, à paraître.
3. P. M. RACCAH, J. M. LONGO, ET H. A. EICK, *Inorg. Chem.* **6**, 1471 (1967).
4. W. WICHELHAUS, *Naturwissenschaften* **65**, 593 (1978).
5. S. JAULMES, *Acta Crystallogr. B* **34**, 2610 (1978).
6. J. DUGUÉ ET T. VOVAN, *Acta Crystallogr.* à paraître.
7. J. DUGUÉ, Thèse Doctorat ès Sciences, Paris VI (1978).
8. J. M. RÉAU, J. CLAVERIE, G. CAMPET, C. DESPORTES, D. RAVAINÉ, L. SOUQUET, ET A. HAMMOU, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **280**, 325 (1975).
9. D. W. MURPHY, H. S. CHEN, ET B. TEFF, *J. Electrochem. Soc.* **124**, n° 8, 1268 (1977).
10. R. T. JOHNSON, J. R. M. BIEFELD, M. L. KNOTEK, ET B. MOROSIN, *J. Electrochem. Soc.* **123**, 680 (1976).
11. U. V. ALPEN, *J. Solid State Chem.* **29**, 379 (1979).
12. K. E. D. WAPENAAR ET J. SCHOONMAN. *J. Solid State Chem.* **25**, 31 (1978).
13. S. P. MITOFF, *J. Chem. Phys.* **36**, n° 5, 1383 (1962).
14. Y. KAWAMOTO, N. NAGURA, ET S. TSUCHIHASHI. *J. Amer. Ceram. Soc.* **57**, n° 11, 489 (1974).
15. C. WAGNER, *Progr. Solid State Chem.* **10**, 3 (1975).