

LE NOUVEL ARSÉNIATE $\text{Ag}_{1,60}\text{Na}_{1,40}\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_3$: SYNTHÈSE, ÉTUDES STRUCTURALE ET ÉLECTRIQUE, SIMULATION DES CHEMINS DE CONDUCTION IONIQUE

Noura FAKHAR BOURGUIBA^a, Abderrahmen GUESMI^a, Najoua OUERFELLI^a,
Daniele MAZZA^b, M. Faouzi ZID^a, Ahmed DRISS^{a*}

^a Laboratoire de Matériaux et Cristallochimie, Faculté des Sciences, El Manar, 2092 Tunis, Tunisie.

^b Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica, Politecnico di Torino,
Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino, Italie.

(Reçu le 24 Avril 2011, accepté le 03 Septembre 2012)

RÉSUMÉ : Le matériau étudié $\text{Ag}_{1,60}\text{Na}_{1,40}\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_3$ est isotype des composés $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{AsO}_4)_3$ (M : Al, Ga, Fe). La structure déterminée par diffraction de rayons X sur monocristal est affinée dans le groupe d'espace R-3c jusqu'aux facteurs de reliabilité $R=0,022$ et $wR(F^2)=0,053$ pour 619 réflexions avec $I>2\sigma(I)$. Elle est formée des clusters Al_4O_{18} connectés par les tétraèdres AsO_4 , ceci conduit à une charpente anionique tridimensionnelle possédant des cavités interconnectées où logent les cations Na^+ et Ag^+ . Ces derniers sont distribués statistiquement sur plusieurs positions indépendantes. Le résultat structural obtenu est confirmé par le modèle de valences des liaisons (BVS) et la méthode de Distribution de Charges (CHARDI). Les mesures de conductivité ionique par spectroscopie d'impédance complexe (SIC), effectuées sur une pastille de poudre, ont montré une conductivité de $5,14 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 302°C et le matériau étudié est donc moins conducteur que la phase isotype au sodium. Une simulation des chemins de conduction des cations monovalents, basée sur le modèle BVS, est proposée. Les corrélations aux données structurales sont discutées.

Mots-clés : Etude structurale, Conductivité ionique, Simulation BVS.

ABSTRACT: The investigated compound $\text{Ag}_{1,60}\text{Na}_{1,40}\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_3$ is isostructural to $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{AsO}_4)_3$ (M : Al, Ga, Fe) ones. The structure determined by single crystal X-ray diffraction is refined in the space group R-3c until the final agreement factors $R=0,022$ and $wR(F^2)=0,053$ for 619 reflections with $I>2\sigma(I)$. It consists of Al_4O_{18} clusters connected by AsO_4 tetrahedra leading to a three-dimensional anionic framework with interconnected cavities where the Na^+ and Ag^+ cations accommodate. These cations are statistically distributed on several independent positions. The obtained structural result is confirmed by the Bond Valence Sum model (BVS) and the Charge Distribution method (CHARDI). Ionic conductivity measurements by complex impedance spectroscopy (CIS) performed on a powder pellet showed a conductivity of $5,14 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ at 302°C and the title compound is then less conductive than the isostructural sodium phase. A conduction pathway simulation of the monovalent cations, based on the BVS model is proposed. Correlations to crystal data are discussed.

Key words: Structural study, Ionic conductivity, BVS simulation.

I- INTRODUCTION

Depuis la découverte des propriétés électriques remarquables du Nasicon $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ ($\sigma_{300^\circ\text{C}} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$) [1-3], l'attention de plusieurs chercheurs s'est portée sur ce type de matériaux qui se prêtent à un très grand nombre de substitutions. Ces composés de formule générale $\text{M}_x\text{M}'_y(\text{XO}_4)_3$ (M : Li, Na, K, Ag ; M' : Cr, Fe, Sc, Ti, Zr ... ; X : Si, P, As, V...) [4] présentent des caractéristiques chimiques et structurales favorables à la mobilité des ions monovalents. Les phosphates $\text{M}_x\text{M}'_y(\text{PO}_4)_3$, de type Nasicon, ont fait l'objet de plusieurs investigations [5-11]. Cependant, les études sur les arséniate $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{AsO}_4)_3$ (M : Al, Ga, Cr, Fe) sont nettement moins nombreuses [12-14]. Une étude bibliographique montre que le composé $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ existe sous deux formes allotropiques, (I)-Na et (II)-Na [13,15]. La forme basse température (I)-Na, non conductrice ($\sigma_{300^\circ\text{C}} = 8,9 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$) [13],

* Correspondant, email : ahmed.driss@fst.rnu.tn

adopte une structure de type grenat de groupe d'espace Ia-3d. La forme haute température (II)-Na, cristallisant dans le groupe d'espace R-3c, présente d'assez bonnes propriétés de transport ionique ($\sigma_{300^\circ\text{C}} = 8,3 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$) [13]. Les arsénates $\text{Na}_3\text{Ga}_2(\text{AsO}_4)_3$ et $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_3$ ne cristallisent que sous la forme haute température [12,14,16].

La contribution à la recherche de nouveaux matériaux conducteurs nous a incités à explorer le système $\text{Na}_2\text{O-Ag}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-As}_2\text{O}_5$. L'argent, comparé aux métaux alcalins, est utilisé du fait de sa polarisabilité élevée [17] ; ceci pourrait être un facteur favorable à la mobilité ionique. Cette étude a permis d'isoler une nouvelle phase de formulation $\text{Ag}_{1,60}\text{Na}_{1,40}\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_3$ isostructurale aux composés $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_3$ et $\text{Na}_3\text{Ga}_2(\text{AsO}_4)_3$. Le mode de préparation, les caractéristiques cristallographiques ainsi que l'étude de la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance complexe de ce matériau font l'objet de ce travail. Le modèle de valences des liaisons (Bond Valence Sum model) est utilisé pour simuler les chemins de conduction. Les corrélations entre la structure cristalline et les propriétés électriques de ce matériau (le transport ionique) sont discutées.

II- PRÉPARATION DU MATÉRIAU

1- Synthèse des monocristaux

Les monocristaux sont obtenus par voie sèche à partir d'un mélange de AgNO_3 (Biotechnica, 99,8%), NaHCO_3 (Prolabo, 99%), Al_2O_3 (Fluka, 99,9%), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ (préparé au laboratoire, JCPDS 01-775) pris dans les proportions molaires suivantes : Na:Ag:Al:As= 1:0,75:0,375:2. Après un traitement préliminaire à 400°C , le mélange est broyé puis porté à 600°C et maintenu à cette température pendant une semaine. Ce dernier est ensuite refroidi lentement avec une vitesse de 5°C/h jusqu'à 400°C puis rapidement à la vitesse de 50°C/h jusqu'à la température ambiante. Des cristaux transparents sous forme de rhomboèdres sont récupérés par des lavages successifs à l'eau chaude. Un monocristal de contour net a été choisi sous microscope polarisant pour les mesures des intensités diffractées.

2- Synthèse sous forme pulvérulente

La phase pure a été préparée sous forme de poudre polycristalline à partir d'un mélange de AgNO_3 , NaHCO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, 99,8%) et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ pris dans les proportions stœchiométriques. Plusieurs traitements thermiques par paliers de 100°C suivis de broyages jusqu'à 600°C ont été effectués. Le diffractogramme de poudre a été réalisé au moyen d'un diffractomètre à deux cercles de marque ADVANCE-BRUCKER de type D8 installé dans notre laboratoire équipé d'un monochromateur sélectionnant la raie $\text{K}\alpha$ du cuivre ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) (Figure 1).

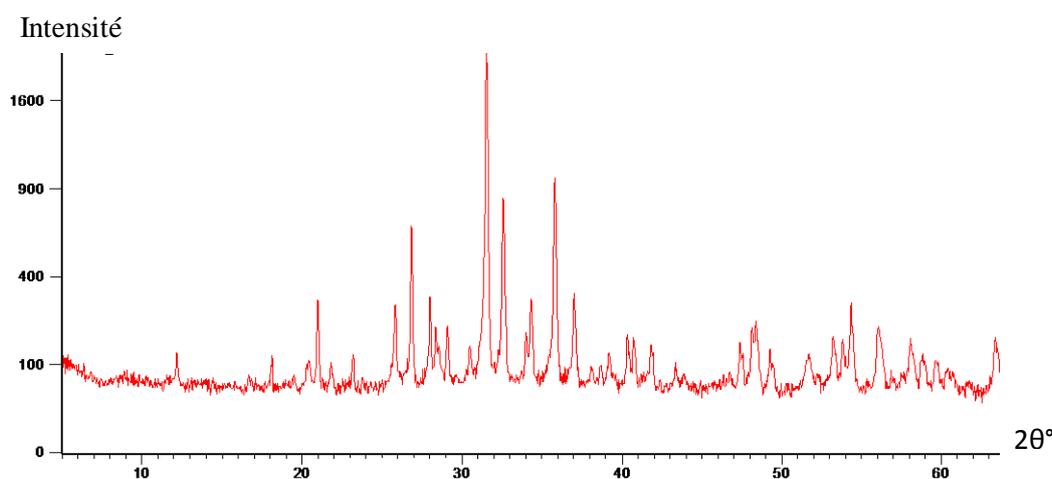


Figure 1 : Diffractogramme expérimental de poudre de $\text{Ag}_{1,60}\text{Na}_{1,40}\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_3$

Le dépouillement à l'aide du programme **CeIRef** [18] (tableau I) conduit à des paramètres de maille ($a = b = 13,257(4) \text{ \AA}$ et $c = 18,74(3) \text{ \AA}$) en accord avec ceux déterminés par DRX sur monocristal.

Tableau I : Diffractogramme de poudre indexé de $\text{Ag}_{1,60}\text{Na}_{1,40}\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_3$.

h	k	l	2 θ (obs)	2 θ (calc)	I/I ₀	h	k	l	2 θ (obs)	2 θ (calc)	I/I ₀
0	1	2	12,182	12,130	2,4	0	4	5	43,667	43,649	1,93
-2	2	2	18,088	18,021	2,6	0	6	0	47,465	47,215	3,39
-1	1	4	20,412	20,377	2,4	-4	7	1	48,134	48,165	6,52
-2	3	1	20,877	20,888	10,6	-3	7	5	48,404	48,313	8,1
0	3	0	23,109	23,101	3,1	-2	7	0	49,249	49,246	3,2
-2	4	0	26,756	26,737	28,9	-2	7	3	51,577	51,514	3,36
0	0	-6	28,406	28,448	6,3	0	2	10	51,075	51,027	1,89
-3	4	2	29,089	29,053	7,05	5	2	3	51,527	51,514	2,3
-2	4	3	30,385	30,357	4,3	-2	3	10	52,941	52,970	5,8
1	2	5	31,517	31,513	100	-3	7	5	54,072	54,093	10,8
0	4	2	32,504	32,532	36,4	-5	6	7	55,983	55,983	6,62
-3	5	1	34,012	34,172	11,9	6	0	6	56,051	56,048	2,1
-1	5	0	35,782	35,720	42,6	1	3	10	56,730	56,718	1,7
0	3	6	37,008	36,959	12,6	4	1	9	57,239	57,234	1,2
-1	5	3	38,687	38,691	1,8	6	1	5	57,804	57,791	1,3
-2	3	7	39,213	39,351	3,16	-5	7	6	58,483	58,469	4,86
-5	2	2	40,287	40,296	5,15	0	0	12	58,822	58,867	2,98
-3	6	0	40,586	40,586	5,34	3	5	4	59,331	59,353	1,3
-2	5	5	41,723	41,654	4,52	4	3	7	59,614	59,604	2,65
4	2	2	42,536	42,515	2,0						

Le paramètre standard d'erreur est calculé par un écart quadratique moyen:

$$R = \frac{(\sum(2\theta(\text{obs}) - 2\theta(\text{calc}))^2)^{1/2}}{N_{\text{ref}}} = 0,0282$$

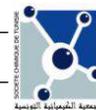
III- ÉTUDE STRUCTURALE

1- Détermination de la structure

La recherche de 25 réflexions sur un diffractomètre automatique à 4 cercles de marque Enraf Nonius de type CAD-4 utilisant la raie $K\alpha$ du molybdène ($\lambda=0,71069 \text{ \AA}$) a permis de déterminer les paramètres de la maille ainsi que le système cristallin. Les intensités collectées ont été corrigées des facteurs de Lorentz–polarisation. Des corrections d'absorption par psi-scan [19] et d'extinction [20] ont été également appliquées.

La structure a été résolue dans le groupe d'espace R-3c par les méthodes directes et affinée par la chaîne de programmes SHELX [20] inclus dans le système WinGX [21]. Les premiers cycles d'affinement ont permis de localiser la plupart des atomes. Nous nous sommes intéressés en premier à localiser les atomes de la charpente anionique $[\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_3]^{3-}$ en se basant sur les paramètres géométriques des différents polyèdres. Deux pics sont attribués aux deux cations monovalents en se basant sur leurs poids dans la carte de Fourier. A ce stade, la neutralité électrique n'est pas préservée avec un excès de charges positives. Ceci constitue un indice d'une occupation partielle pour les cations monovalents. Cette constatation est appuyée par le fait que le résidu négatif (the deepest hole) assez élevé est à $0,4 \text{ \AA}$ de la position attribuée à l'argent.

L'affinement de l'occupation des deux positions des cations monovalents a amélioré significativement le résultat ($R=0,065$ et facteurs d'agitation thermique isotrope dans les normes). La déviation a été observée seulement pour le site occupé par l'argent et le résidu est encore au voisinage de cette position, l'hypothèse d'un désordre autour de celle-ci et de la présence simultanée des deux cations s'est donc imposée.



Deux pics apparaissant dans la carte de Fourier ont été affinés comme étant d'autres positions indépendantes de l'argent et deux autres attribués aux cations alcalins. Puisque ces cations possèdent des rayons proches, cette distribution est basée sur les facteurs d'agitation de ces deux ions dans ces positions : une fausse attribution conduit à des facteurs thermiques erronés et le résultat diverge. Ce dernier affinement a réduit le facteur de reliabilité R à moins de 0,03 avec un résidu non significatif.

Enfin, après avoir eu la certitude que tous les sites de la charpente anionique n'ont pas dévié de l'occupation totale, les occupations des positions cationiques sus-indiquées ont été affinées aux valeurs assurant la neutralité électrique, soit un taux total de 5/6. Le résultat obtenu, correspondant à la formule empirique $\text{Ag}_{1,60}\text{Na}_{1,40}\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_3$, est validé par le modèle BVS [22] et la méthode CHARDI [23] : il y a un bon accord, pour tous les cations, entre les charges formelles et les valences (V) ainsi que les charges (Q) calculées respectivement par le modèle BVS et la méthode CHARDI.

Les caractéristiques cristallographiques, les conditions expérimentales de la collecte des données et le résultat final de l'affinement sont rassemblés dans le tableau II. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique équivalents/isotropes sont regroupés dans le tableau III. Les principaux paramètres géométriques sont reportés dans le tableau IV.

Tableau II : Données cristallographiques, conditions de la collecte et résultats de l'affinement de $\text{Ag}_{1,60}\text{Na}_{1,40}\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_3$.

Données cristallines	
Forme du cristal ; couleur	Parallélépipède ; incolore
Taille du cristal	0,20×0,07×0,05 mm ³
Formule	$\text{Ag}_{1,60}\text{Na}_{1,40}\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_3$
Système cristallin ; groupe d'espace	Trigonal ; R-3c
Paramètres	a = 13,326(1) Å, c = 18,810(2) Å
Volume ; Z	2892,9 (4) Å ³ ; 12
Masse molaire ; masse volumique	675,14 g.mol ⁻¹ ; 4,650 g.cm ⁻³
Coefficient d'absorption (μ)	13,80 mm ⁻¹
Collecte des données	
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4
Longueur d'onde ; température	$\lambda_{\text{Mo K}\alpha}$ = 0,71069 Å ; 298 K
Domaine angulaire	$2,8 \leq \theta \leq 27,0^\circ$
Indices limites	$-16 \leq h \leq 1$; $-1 \leq k \leq 16$; $-24 \leq l \leq 24$
Mode de balayage	$\omega/2\theta$
Réflexions de référence ; fréquence (min)	2 ; 120
Réflexions mesurées	3034
Réflexions indépendantes	704 [$R_{\text{int.}} = 0,049$]
Réflexions observées [$I > 2\sigma(I)$]	619
Affinement	
Facteurs de reliabilité [$I > 2\sigma(I)$]	R = 0,022 ; wR₂(F²) = 0,051*
Réflexions ; paramètres	619 ; 79
$\Delta\rho_{\text{min}} / \Delta\rho_{\text{max}}$ (e.Å ⁻³) ; facteur de mérite (S)	- 0,55 / 0,62 ; 1,18

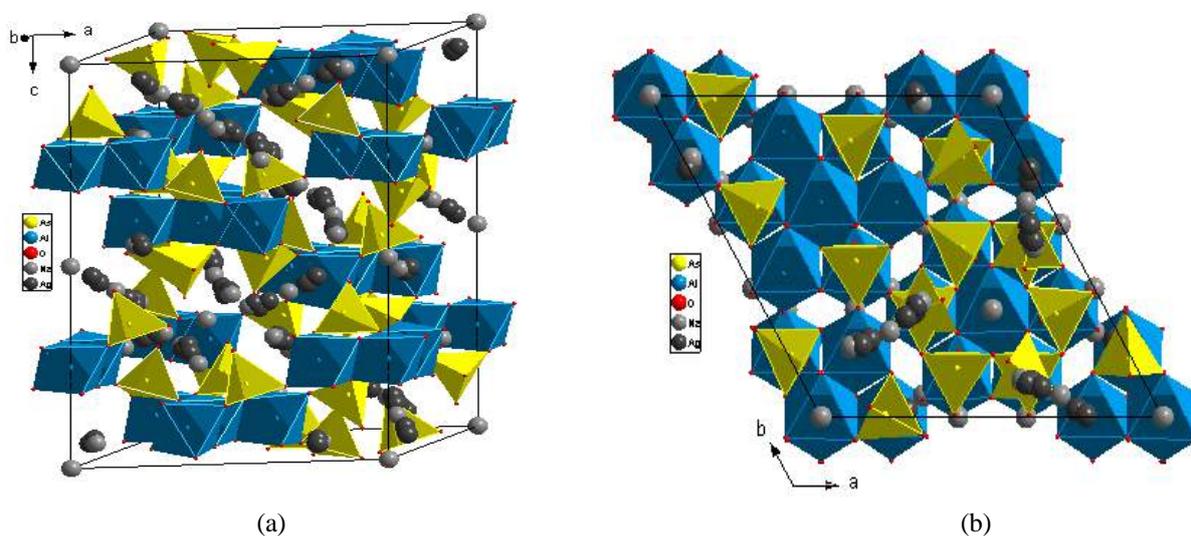
*Des données cristallographiques supplémentaires peuvent être obtenues auprès de «Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Allemagne (fax: (+49)7247-808-666; e-mail: crysdata(at)fiz-karlsruhe.de» en citant le code CSD-422976.

Tableau III : Coordonnées atomiques réduites et facteurs d'agitation thermique (\AA^2) dans $\text{Ag}_{1,60}\text{Na}_{1,40}\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_3$.

	Position Wyckoff	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Al1	6a	0,6667	0,3333	0,5833	0,0043 (5)	
Al2	18e	0,8870 (1)	0,3333	0,5833	0,0042 (3)	
As	36f	0,67838 (3)	0,15255 (3)	0,48114 (2)	0,0048 (1)	
O1	36f	0,8034 (2)	0,3975 (2)	0,5276 (1)	0,0051 (5)	
O2	36f	0,6121 (2)	0,0067 (2)	0,4828 (1)	0,0090 (5)	
O3	36f	0,6988 (3)	0,2051 (3)	0,3996 (1)	0,0150 (6)	
O4	36f	0,8043 (2)	0,1976 (2)	0,5263 (1)	0,0084 (5)	
Na1	6b	0,6667	0,3333	0,3333	0,0131 (7)	
Na2	36f	0,8855 (7)	0,3574 (9)	0,3799 (6)	0,003 (3)*	0,263 (6)
Na3	18e	0,932 (2)	0,265 (2)	0,4167	0,009 (10)*	0,075 (10)
Ag1	36f	0,8947 (2)	0,3465 (4)	0,3884 (3)	0,0079 (8)*	0,251 (12)
Ag2	36f	0,8901 (2)	0,3289 (5)	0,3769 (3)	0,0092 (9)*	0,231 (13)
Ag3	36f	0,9069 (8)	0,3118 (12)	0,3930 (7)	0,020 (3)*	0,051 (4)

3.1. Description et discussion de la structure

Le matériau étudié est membre d'une famille de composés isotypes de formulation $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{AsO}_4)_3$ (M: Al, Ga, Fe) [12-16]. La structure peut se décrire comme une charpente tridimensionnelle $[\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_3]_{\infty}$ délimitant des espaces interstitiels dans lesquels sont insérés les ions Na^+ et les ions Ag^+ selon une distribution partiellement désordonnée (Fig. 2a et 2b).


Figure 2 : La structure : (a)vue en perspective et (b) et selon la direction [001]

La charpente anionique est formée de clusters Al_4O_{18} dans le plan (a,b) reliés par des tétraèdres AsO_4 , au nombre de douze tétraèdres pour chaque cluster (Fig. 3). Chaque cluster est formé d'un octaèdre central Al_1O_6 , relié par trois de ses arêtes à trois octaèdres Al_2O_6 . Les six distances Al1-O sont identiques, seuls les angles s'écartent peu de ceux d'un octaèdre parfait, et ainsi le nombre de coordination effectif ECoN [23] est égal au nombre de coordination. L'octaèdre Al_2O_6 formé de trois paires de liaisons est légèrement distordu avec un nombre de coordination effectif $\text{ECoN}(\text{Al}_2)=5,79$.

Les quatre distances dans le tétraèdre AsO_4 diffèrent et évoluent avec le nombre de ponts pour chaque oxygène : à l'oxygène O3 non lié à l'aluminium correspond la liaison As-O la plus courte. Les deux distances moyennes correspondent aux ponts As-O(2/4)-Al2. Les distances les plus longues dans les deux polyèdres correspondent aux ponts triples As-O1-Al(1/2).

Les ions monovalents sont distribués sur trois types de sites dans les interstices du réseau anionique. Le premier type de sites correspond à la position (6*b*) totalement occupée par le cation alcalin (position Na1). Quant aux deux autres types (18*e* et 36*f*), tous partiellement occupés, trois contiennent de l'argent, les deux autres sont propres au sodium.

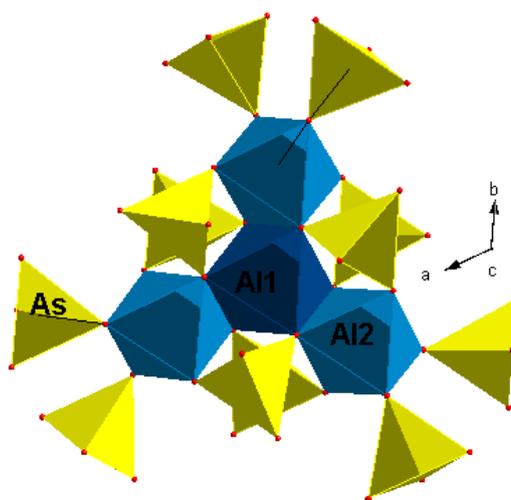


Figure 3 : Modes de connexion entre les clusters Al_4O_{18} et les tétraèdres AsO_4 .

Tableau IV : Les polyèdres de coordination dans $\text{Ag}_{1,60}\text{Na}_{1,40}\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_3$: principales distances $^\Psi$ (Å), analyses CHARDI (ECoNs et charges Q) et BVS (valence V) des différents cations ($^\Psi$: pour les cations monovalents $d_{\text{max}}=3,0$ Å).

Octaèdre Al1O₆ ECoN / Q / V : 6,0 / 3,13 / 3,12		Octaèdre Al2O₆ ECoN / Q / V : 5,79 / 3,03 / 2,89	
Al1—O1 ⁱ	1,895 (2)	Al2—O2 ^{vi}	1,859 (3)
Al1—O1 ⁱⁱ	1,895 (2)	Al2—O2 ^{vii}	1,859 (3)
Al1—O1	1,895 (2)	Al2—O4 ^v	1,908 (2)
Al1—O1 ⁱⁱⁱ	1,895 (2)	Al2—O4	1,908 (2)
Al1—O1 ^{iv}	1,895 (2)	Al2—O1 ^v	2,005 (3)
Al1—O1 ^v	1,895 (2)	Al2—O1	2,005 (3)
Tétraèdre AsO₄ ECoN / Q / V : 3,95 / 5,00 / 4,96		Polyèdre Ag1O₇ ECoN / Q / V : 5,19 / 0,25 / 0,25	
As—O3	1,652 (2)	Ag1—O3	2,341 (3)
As—O2	1,686 (3)	Ag1—O4 ^{xi}	2,404 (3)
As—O4	1,701 (2)	Ag1—O3 ^x	2,506 (3)
As—O1 ⁱⁱⁱ	1,741 (2)	Ag1—O2 ^{xi}	2,637 (3)
Octaèdre Na1O₆ ECoN / Q / V : 6,0 / 0,97 / 1,32	Na1—O3 ⁱⁱⁱ	Ag1—O2 ^{vii}	2,757 (3)
		Ag1—O3 ^{iv}	2,878 (3)
Na1—O3 ^{iv}	2,321 (3)	Ag1—O4 ^{vii}	3,013 (3)
		Polyèdre Ag2O₆	

Na1—O3 ^{viii}	2,321 (3)	ECoN / Q / V : 4,73 / 0,23 / 0,25	
Na1—O3 ^{ix}	2,321 (3)	Ag2—O3	2,278 (3)
Na1—O3 ^x	2,321 (3)	Ag2—O3 ^x	2,372 (4)
Na1—O3 ^{iv}	2,321 (3)	Ag2—O2 ^{xi}	2,482 (3)
Polyèdre Na2O₆		Ag2—O4 ^{xi}	2,533 (3)
ECoN / Q / V : 4,16 / 0,26 / 0,27		Ag2—O4 ^{xii}	2,722 (3)
Na2—O3 ^x	2,273 (10)	Ag2—O2 ^{vii}	2,967 (3)
Na2—O3	2,317 (10)	Polyèdre Ag3O₇	
Na2—O4 ^{xi}	2,357 (9)	ECoN / Q / V : 5,80 / 0,05 / 0,05	
Na2—O3 ^{iv}	2,670 (11)	Ag3—O2 ^{xi}	2,381 (8)
Na2—O2 ^{xi}	2,736 (10)	Ag3—O3	2,412 (8)
Na2—O2 ^{vii}	2,962 (10)	Ag3—O2 ^{vii}	2,629 (8)
Polyèdre Na3O₆		Ag3—O4 ^{xii}	2,642 (8)
ECoN / Q / V : 5,12 / 0,04 / 0,04		Ag3—O4 ^{xi}	2,681 (8)
Na3—O2 ^{vii}	2,408 (14)	Ag3—O3 ^x	2,853 (8)
Na3—O2 ^{xi}	2,408 (14)	Ag3—O4	2,884 (8)
Na3—O4	2,539 (13)		
Na3—O4 ^{xii}	2,539 (13)		
Na3—O3	2,818 (10)		
Na3—O3 ^{xii}	2,818 (10)		
Codes de symétrie : (i) $y+1/3, x-1/3, -z+7/6$; (ii) $-x+4/3, -x+y+2/3, -z+7/6$; (iii) $x-y+1/3, -y+2/3, -z+7/6$; (iv) $-y+1, x-y, z$; (v) $-x+y+1, -x+1, z$; (vi) $x+1/3, x-y-1/3, z+1/6$; (vii) $y+1, -x+y+1, -z+1$; (viii) $-x+4/3, -y+2/3, -z+2/3$; (ix) $y+1/3, -x+y+2/3, -z+2/3$; (x) $x-y+1/3, x-1/3, -z+2/3$; (xi) $-x+y+5/3, y+1/3, z-1/6$; (xii) $y+2/3, x-2/3, -z+5/6$.			

4- SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE COMPLEXE

1- Conditions de mesure

Les mesures ont été réalisées sur un échantillon polycristallin pur. Une pastille est préparée sous une pression de 10 tonnes avec une épaisseur de 2,92 mm et un diamètre de 12,87 mm. La pastille est frittée à 300°C pendant une nuit afin d'améliorer sa compacité et, pour réaliser les mesures électriques, de la laque d'argent est déposée sur ses faces. Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un analyseur de réponse en fréquence de type HP 4192A opérant entre 10 Hz et 13 MHz. L'échantillon est placé dans un four tubulaire. L'appareil mesure les impédances complexes, pour une tension d'excitation fixée à 0,5 V, à des fréquences variables comprises entre 0,1 et 10⁴ KHz et à une température donnée. Le domaine de température exploré s'étend entre 200 et 450°C.

2- Résultats expérimentaux

Les diagrammes Cole-Cole se présentent sous forme de demi-cercles uniques plus au moins définis et dont le centre est situé en-dessous de l'axe des abscisses (Fig. 4). La présence de ces arcs semi-circulaires simples indique que les processus électriques sont principalement dus aux contributions du volume des grains, les seconds arcs dus aux joints de grains sont soit masqués par les premiers arcs ou complètement absents dans le diagramme [24].

Le programme ZView [25] a été utilisé pour le traitement des données qui ont été ajustées à l'aide d'un circuit équivalent (R1+R2//CPE). De l'affinement des spectres, la résistance totale et les valeurs des CPE à différentes températures ont été obtenues. Les premières données ont été utilisées

pour calculer les valeurs de la conductivité totale moyennant la relation $\sigma = (e/s)/R_{\text{tot.}} (\text{S.cm}^{-1})$ où le rapport e/s représente le facteur géométrique de la pastille.

Les variations de la conductivité en fonction de la température présentent un comportement de type Arrhenius dans l'intervalle de température étudié : $\ln(\sigma T) = \ln A_0 - E_a/kT$, avec E_a et k étant respectivement l'énergie d'activation et la constante de Boltzmann. La *figure 5* représente la variation de $\ln(\sigma T)$ en fonction de l'inverse de la température, la courbe obtenue est pratiquement linéaire dans l'intervalle de température [200°C – 344°C], la pente de la droite conduit à la première valeur de l'énergie d'activation $E_{a(1)} = 0,77$ eV. À 344°C, on observe une légère cassure qui correspond à une augmentation de la pente, l'énergie d'activation $E_{a(2)}$ correspondante est de 0,95 eV. Le matériau présente probablement deux régimes de conduction. En l'absence d'une transition de phase dans cette zone de température, affirmation basée sur une analyse DSC, le changement de la pente et par conséquent de l'énergie d'activation semble être dû aux changements de mécanismes de conduction, par exemple par modification du nombre de porteurs de charge et/ou de chemins de conduction dans le réseau cristallin.

La conductivité du matériau étudié est légèrement inférieure à celle du matériau isotype au sodium $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_3$ ($\sigma = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 300°C et $E_a = 0,71$ eV) [13]. La substitution du sodium par un cation plus polarisable n'a pas amélioré la conduction. Ayant à l'esprit les caractéristiques structurales, on peut supposer que les rayons et les polarisabilités des cations ne sont pas les seuls facteurs qui influent sur la conductivité. Ainsi, l'examen des données cristallographiques montre que les positions (36f) sont occupées par quatre ions indépendants, tous avec des occupations partielles (Na2 et Ag1 à Ag3). Le nombre total des ions occupant ces sites est de 28,6 sur les 36 par maille dont 9,5 (sodium) et 19,2 (argent), soit environ un taux d'occupation de 80%. Cette situation réduit le nombre de positions vacantes vers lesquelles peuvent migrer les cations et la conductivité peut être de ce fait influencée. En outre, la capacité des ions argent à former des liaisons à caractère covalent appréciable pourrait agir sur un tel processus [26].

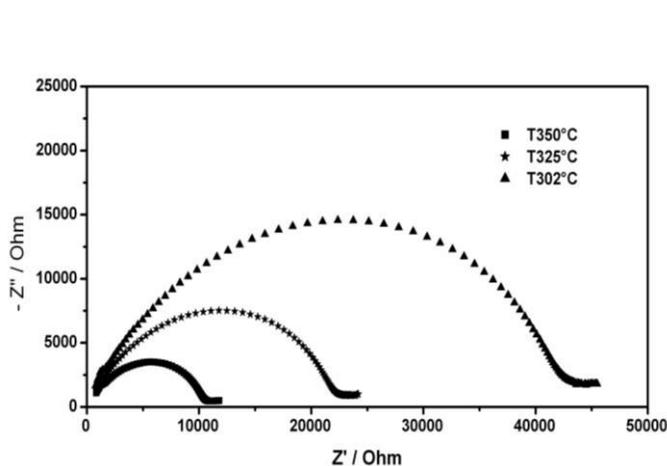


Figure 4 : Variation de $(-Z'')$ en fonction de (Z') à diverses températures de l'arséniate étudié.

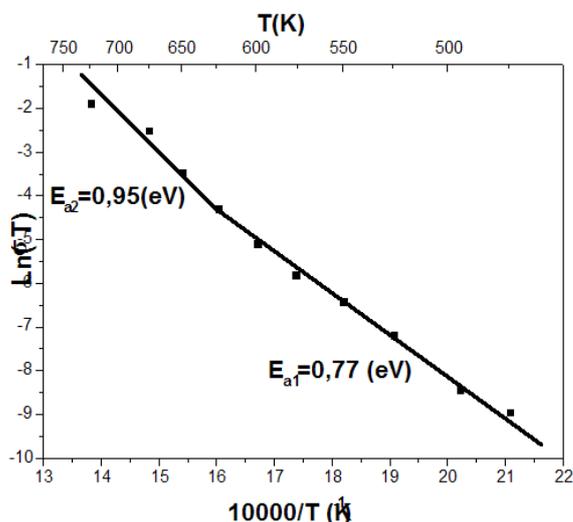


Figure 5 : Variation de la conductivité ionique en fonction de la température du matériau étudié.

3- Les chemins de conduction selon le modèle BVS

3-1- Principe

Les applications du modèle BVS ne se limitent pas seulement à la validation d'une structure cristalline. Ce modèle s'est avéré être un outil fructueux pour étudier les propriétés de conduction ionique dans des matrices inorganiques ; il permet d'identifier les espèces mobiles et de proposer des mécanismes de conduction, comme il a été montré dans plusieurs travaux antérieurs [15,27-30], en particulier pour les structures Nasicon [27].

Considérons une charpente anionique dans un solide cristallin délimitant des espaces interstitiels dans lesquels sont insérés des cations. On calcule la somme de valence $\phi(x,y,z)$ qu'aurait un cation s'il était placé dans une interstice de position arbitraire $M(x,y,z)$ dans ce réseau. Le calcul est réalisé selon un procédé itératif dans une grille de points normale à une direction initiale donnée. Les points, dans cette carte de valence correspondant à la valence idéale de l'ion, sont des positions énergétiquement favorisées, une valeur plus élevée représentant une cavité trop petite, donc avec une énergie potentielle répulsive plus élevée.

Les points de départ sont les positions cristallographiques et le mouvement libre s'est produit le long de certaines directions initiales de migration, telles que les directions des tunnels, vers d'autres positions en suivant les points avec les valences les plus petites. Il a été montré qu'une telle procédure simule l'effet du champ électrique externe [27,31].

3-2- Mobilité des cations monovalents

L'analyse structurale montre d'une part une valence assez élevée, de 1,31 u.v. (unité de valence), des cations Na1 et d'autre part une occupation totale. La mobilité de ces cations devrait être faible par rapport à celles des autres cations. Les espèces mobiles seront donc celles occupant partiellement leurs sites et possédant des valences initiales faibles, ce qui est le cas des cations Ag1, Ag2, Ag3, Na2 et Na3.

Pour les cations Na1, un exemple de la variation de la valence en fonction de la distance parcourue est présenté à la *figure 6*. La mobilité de ces cations n'est pas aisée, ainsi pour migrer de la position initiale Na1 vers d'autres positions cationiques les plus voisines (Na1...Na2=2,90 Å; Na1...Ag1=3,13 Å), ces cations doivent franchir des murs de potentiel de valence maximale (appelée VUmax) pouvant atteindre 1,8 u.v., le goulot d'étranglement correspondant est illustré à la *figure 7*. Pour les cations désordonnés, bien qu'avec des goulots d'étranglement, plusieurs chemins de conduction, connectant leurs positions les plus proches, sont observés. On peut citer entre autres les chemins Ag1...Ag1 et Na2...Na2, entre des positions équivalentes consécutives, (Ag1...Ag1 = 2,94 Å ; Na2...Na2 = 3,48 Å), avec des barrières énergétiques dépassant légèrement la valence idéale (Fig. 8). Cependant, la mobilité entre les différentes positions cationiques semble être bloquée par la barrière énergétique des chemins incluant la position Na1 (Fig. 9). Ce blocage énergétique pourrait être un des facteurs responsables de la faible conduction du matériau étudié. Il faut noter enfin que si le modèle BVS permet une modélisation des chemins de conduction, il reste cependant limité par le fait qu'il ne tient pas compte des interactions répulsives influençant elles aussi un tel processus.

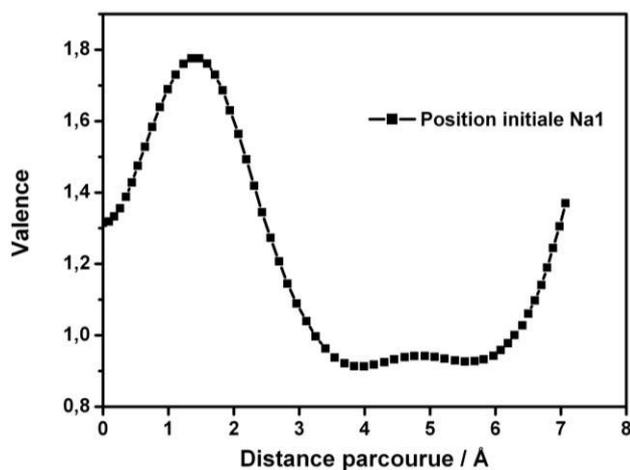


Figure 6 : Un exemple de la variation de la valence en fonction de la distance parcourue à partir de la position initiale Na1.

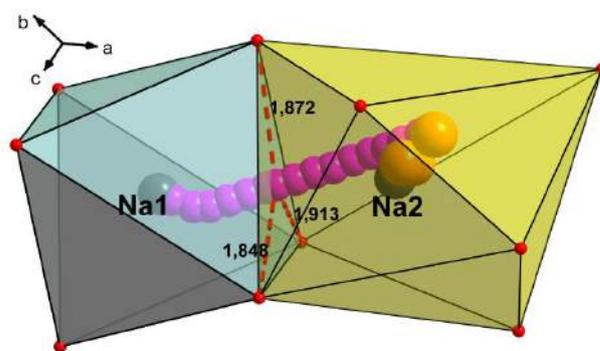


Figure 7 : Illustration du goulot d'étranglement à partir de la position de Na1.

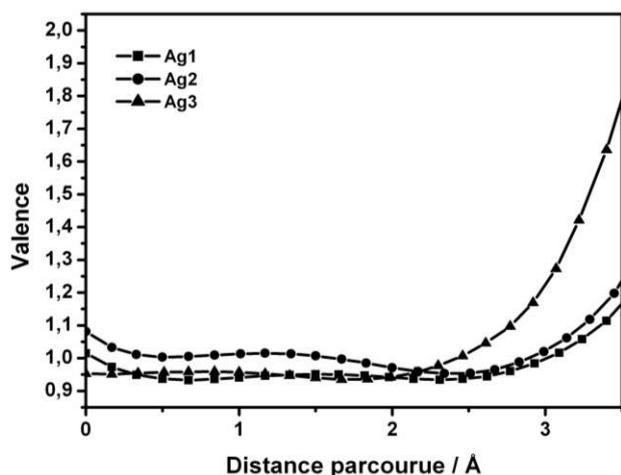


Figure 8 : Valence en fonction de la distance parcourue à partir des positions initiales Ag1-3.

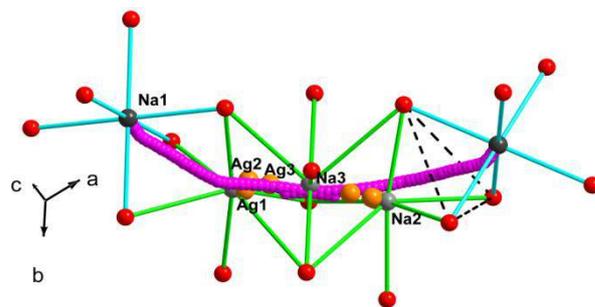


Figure 9 : Chemin de conduction Na1-Na1 à travers les positions des cations désordonnés, la fenêtre de sortie est illustrée par des lignes discontinues

5. CONCLUSION

Des tentatives de substitution du sodium par de l'argent, en vue d'améliorer les propriétés de conduction ionique, ont permis de synthétiser l'arséniat mixte $\text{Ag}_{1,60}\text{Na}_{1,40}\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_3$. La structure élucidée par DRX est validée par deux modèles de natures différentes, l'analyse BVS et la méthode CHARDI. L'application du modèle BVS est étendue à la modélisation des propriétés de conduction ionique, montrant que la conduction, bien que faible, est probablement assurée par les cations monovalents désordonnés. Cette étude a montré que la substitution du sodium par l'argent n'a pas amélioré les propriétés électriques de ce matériau comme prévu. Ces interprétations seront élargies vers d'autres tentatives de synthèse cristalline ainsi que vers l'utilisation d'autres modèles de simulation, qui tiennent compte de toutes les interactions dans le réseau cristallin.

Références bibliographiques

- [1] H. Y. P. Hong, *Mat. Res. Bull.*, **1976**, 11, 173.
- [2] J. B. Goodenough, H.Y. P. Hong, J.A. Kafalas, *Mat. Res. Bull.*, **1976**, 11, 203.
- [3] J. P. Boilot, G. Collin, Ph. Colombar, *Mat. Res. Bull.*, **1987**, 22, 669.
- [4] M. Lejeune, Ph. Colombar, J.P. Boilot, *J. Non-Crystall. Sol.*, **1982**, 51, 273.
- [5] F. d'Yvoire, M. Pintard-Screpel, E. Bretey, M. de la Rochère, *Solid State Ion.*, **1983**, 9-10, 851.
- [6] M. de la Rochère, F. d'Yvoire, G. Collin, R. Comès, J. P. Boilot, *Solid State Ion.*, **1983**, 9-10, 825.
- [7] G. Collin, R. Comes, J.P. Boilot, Ph. Colombar, *Solid State Ion.*, **1988**, 28-30, 437.
- [8] P. C. Yao, D.J. Fray, *Solid State Ion.*, **1983**, 8, 35.
- [9] M. A. Strelkov, M.G. Zhizhin, L.N. Komissarova, *J. Solid State Chem.*, **2006**, 179, 3664.
- [10] G. Collin, R. Comes, J. P. Boilot, Ph. Colombar, *J. Phys. and Chem. of Solids*, **1986**, 47, 843.
- [11] D. Tran Qui, J. J. Capponi, M. Gondrand, J. C. Joubert, *Solid State Ion.*, **1981**, 5, 305.
- [12] H. Schwarz, L. Schmidr, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1972**, 387, 31-42.
- [13] F. d'Yvoire, M. Pintard- Screpel, E. Bretey, *Solid State Ion.*, **1986**, 18-19, 502.
- [14] F. d'Yvoire, E. Bretey, G. Collin, *Solid State Ion.*, **1988**, 28-30, 1259.
- [15] N. Ouerfelli, A. Guesmi, D. Mazza, M. F. Zid, A. Driss, *Acta Cryst.*, **2008**, C64, 41.
- [16] C. Masquelier, F. d'Yvoire, G. Collin, *J. Solid State Chem.*, **1995**, 118, 33.
- [17] J. C. Couturier, J. Angenault, M. Quarton. *Mat. Res. Bull.*, **1991**, 26, 1009.
- [18] U.D. Altermatt & D. Brown, CelRef version 3., *Acta Cryst*, **1987**, A34, 125-130.
- [19] A. C. T. North, D.C. Phillips, F.S. Mathews, *Acta Cryst.*, **1968**, A24, 351.
- [20] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2008**, A64, 112.
- [21] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, **1999**, 32, 837.

- [22] Softbv : page web par Pr. Stefan Adams (<http://Kristll.uni.mki.gwdg.de/softbv>).
- [23] M. Nespolo, CHARDI-IT: A Program to Compute Charge Distributions and Bond Valences in Non-molecular Crystalline Structures, CRM2, Université Henri Poincaré Nancy I, France, **2001**.
- [24] S. Selvasekarapandian, M. Vijaykumar, *Mater. Chem. Phys.*, **2003**, 80, 29.
- [25] ZView Version: 3.1c, Scribner Associates, Inc. written by Derek Johnson, **1999-2007**.
- [26] A. Daidouh, M.L. Veiga, C. Pico, *Solid State Ion.*, **1998**, 106, 103.
- [27] D. Mazza, *J. Solid State Chem.*, **2001**, 156, 154.
- [28] G. Corcel, D. Mazza, O. Bohnké, M. Leblanc, *Solid State Sci.*, **2005**, 7, 588.
- [29] N. Ouerfelli, A. Guesmi, D. Mazza, A. Madani, M. F. Zid, A. Driss, *J. Solid State Chem.*, **2007**, 180, 1224.
- [30] N. Ouerfelli, A. Guesmi, P. Molinié, D. Mazza, M. F. Zid, A. Driss, *J. Solid State Chem.*, **2007**, 180, 2942.
- [31] D. Mazza, S. Ronchetti, O. Bohnké, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Solid State Ion.*, **2002**, 149, 81.