

LE CONDUCTEUR IONIQUE (LaO)AgS. OBSERVATION EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE DE LA  
MIGRATION DE L'ARGENT

Gérard Schiffmacher<sup>(1)</sup> et Marcel Palazzi<sup>(2)</sup>

- (1) Laboratoire des Eléments de Transition dans les Solides E.R. n 210  
1, place A. Briand, 92190 MEUDON-BELLEVUE, France  
(2) Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, associé au C.N.R.S. n 200  
Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Paris V  
4, avenue de l'Observatoire, 75270 PARIS Cedex 06, France.

(Received September 3, 1981; Refereed)

ABSTRACT

(LaO)AgS is prepared by reaction of Ag<sub>2</sub>S on La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. It has a compound of tetragonal symmetry; the structure is formed by alternating (LaO)<sub>n</sub> and (AgS)<sub>n</sub> sheets. It is also a good ionic conductor. In an electron microscope it decomposes, with metallic silver being separated out to form filament whiskers or droplets. La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, which is also formed, is unstable in the electron beam, and is quickly transformed into the oxysulfate (LaO)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Introduction

(LaO)AgS a été obtenu dans le cadre d'une étude d'oxysulfures mixtes form s par les terres rares et un second cation, susceptibles de présenter un comportement de conducteur ionique. De ce point de vue, (LaO)AgS possède un ensemble de propriétés remarquables, qui en font un excellent conducteur ionique et un matériau utilisable dans la fabrication d'élément sensible d'électrode spécifique. La détermination de la structure cristalline a permis de comprendre le mécanisme de migration des ions Ag<sup>+</sup>. Nous montrerons dans ce mémoire que le déplacement des ions argent peut être directement observé par microscopie électronique.

Préparation

(LaO)AgS est préparé par chauffage du mélange stoechiométrique homogène, en ampoule scellée, d'oxysulfure La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S et de sulfure d'argent Ag<sub>2</sub>S à environ 630 C. Il est de couleur verte. Différents chauffages en ampoule scellée, suivis de trempe, montrent que (LaO)AgS n'est stable que jusqu'à 750 C.

### Structure cristalline

(LaO)AgS cristallise dans le système quadratique avec les paramètres  $a = 4,050$  et  $b = 9,039$  Å. La détermination de la structure cristalline (1) montre que chaque atome de La, Ag, S et O est situé dans un plan perpendiculaire à l'axe  $A_4$ . L'oxygène est uniquement lié au lanthane, et il est situé au centre de tétraèdre  $OLa_4$ . Cette disposition des atomes ainsi que la distance La-O =  $2,367$  Å, relativement courte, sont caractéristiques des feuillets (LaO).

Entre deux feuillets, distants de  $6,58$  Å, sont situés les tétraèdres  $AgS_4$ . Les longueurs des liaisons Ag-S et S-S, égales respectivement à  $2,673$  Å,  $4,050$  et  $4,514$  Å, peuvent être considérées comme longues. L'argent est donc peu lié et peut se déplacer facilement ce qui donne à (LaO)AgS les propriétés d'un bon conducteur ionique. D'autre part, à cause de la compacité des feuillets (LaO), la migration des ions  $Ag^+$  ne peut s'effectuer que parallèlement aux feuillets comme on l'observe au microscope électronique.

### Propriétés électriques

La conductivité de (LaO)AgS est purement ionique (2). Elle varie de  $10^{-1}$  à  $10 \Omega^{-1}m^{-1}$  entre  $25$  et  $250^\circ C$  avec une énergie d'activation de  $0,195$  eV. Dans cet intervalle de température (LaO)AgS a l'avantage de ne présenter aucune transformation polymorphique.

### Electrodes spécifiques

Ce composé a été expérimenté et retenu comme élément sensible d'électrode spécifique pour la détection ou la mesure de phénomènes ioniques et électrochimiques. Pour les ions  $Ag^+$  et  $S^{2-}$  en solution aqueuse, (LaO)AgS présente une réponse conforme à la loi de Nernst dans un large domaine de concentration :  $|10^{-1}|$  à  $|10^{-7}|M$  (3).

### Observations au microscope électronique

#### a) - Technique expérimentale

L'appareil utilisé est du type JEOL JEM 100 C. Les cristaux sont broyés dans un mortier d'agate et dispersés dans de l'acétone. Une goutte de cette suspension est disposée sur la pellicule de carbone (épaisseur  $50$  Å environ) qui recouvre une grille de microscopie. Après évaporation de l'acétone, il reste une dispersion de petits cristaux sur la grille.

#### b) - Résultats obtenus

Le bord des cristaux est mince et transparent aux électrons. Cependant, au cours du broyage, les cristaux se clivent plus facilement suivant le plan des feuillets (LaO). Les autres directions de clivage sont rares et, en particulier, celle perpendiculaire à l'axe  $A_4$  qui permettrait de visualiser les feuillets. Un autre phénomène rend difficile l'obtention d'images du réseau: c'est l'instabilité du composé sous l'impact du faisceau. Malgré cela le produit de départ (LaO)AgS est identifié grâce au diagramme de diffraction (Figure 1).

Même avec un très faible éclairage, on observe le départ, hors du cristal, d'une partie de ses constituants soit sous forme de filaments qui croissent rapidement (Figure 2a), soit sous forme de gouttelettes qui se déposent autour du cristal (Figure 2b). Dans les deux cas, les diagrammes de diffraction montrent qu'il s'agit d'argent métallique (Figure 2c). Le départ de l'argent ne modifie pas la forme extérieure du cristal. Un phénomène analogue

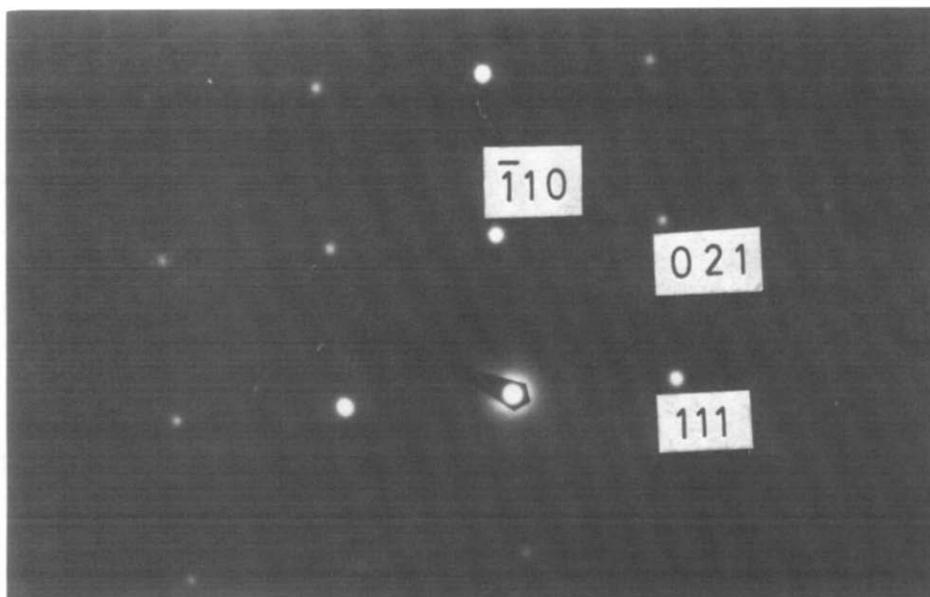
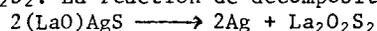


FIG. 1

Diagramme de diffraction de (LaO)AgS

avait été déjà observé par Roth (4) avec l'alumine  $\beta$  à l'argent.

Il reste alors un composé identifié par diffraction électronique (Figure 3a) à  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2$ . La réaction de décomposition peut s'écrire :



$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2$  est lui même instable sous l'action de la chaleur. Rappelons que sa préparation ne peut être réalisée qu'au-dessous de  $650^\circ\text{C}$  et toujours sous pression d'un excès de soufre. Dans nos conditions d'observation : atmosphère résiduelle (pression d'environ  $5 \cdot 10^{-6}$  torr) et chauffage par un faisceau d'électrons de 100 KeV,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2$  se décompose avec formation d'oxysulfate  $(\text{LaO})_2\text{SO}_4$  (Figure 3b), orthorhombique (5), qui semble être le produit final de la réaction. Au cours des différents essais, nous avons cependant observé après un chauffage violent, des composés stables, bien cristallisés, mais non identifiés. Il pourrait s'agir de polysulfates déjà mis en évidence au laboratoire mais dont les paramètres cristallins n'ont pas été déterminés.

#### Conclusions

Sous l'influence des électrons, les ions  $\text{Ag}^+$  se déplacent parallèlement au plan des feuillets (LaO). Ils sont d'abord réduits par les électrons avant d'être expulsés hors du cristal sous forme d'argent métallique. Ce déplacement d'ions  $\text{Ag}^+$  a été également observé 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 (2). La facilité et la rapidité avec laquelle les ions argent peuvent se déplacer confirment la bonne conductibilité ionique de (LaO)AgS.

Dans les conditions expérimentales, propres au microscope électro-

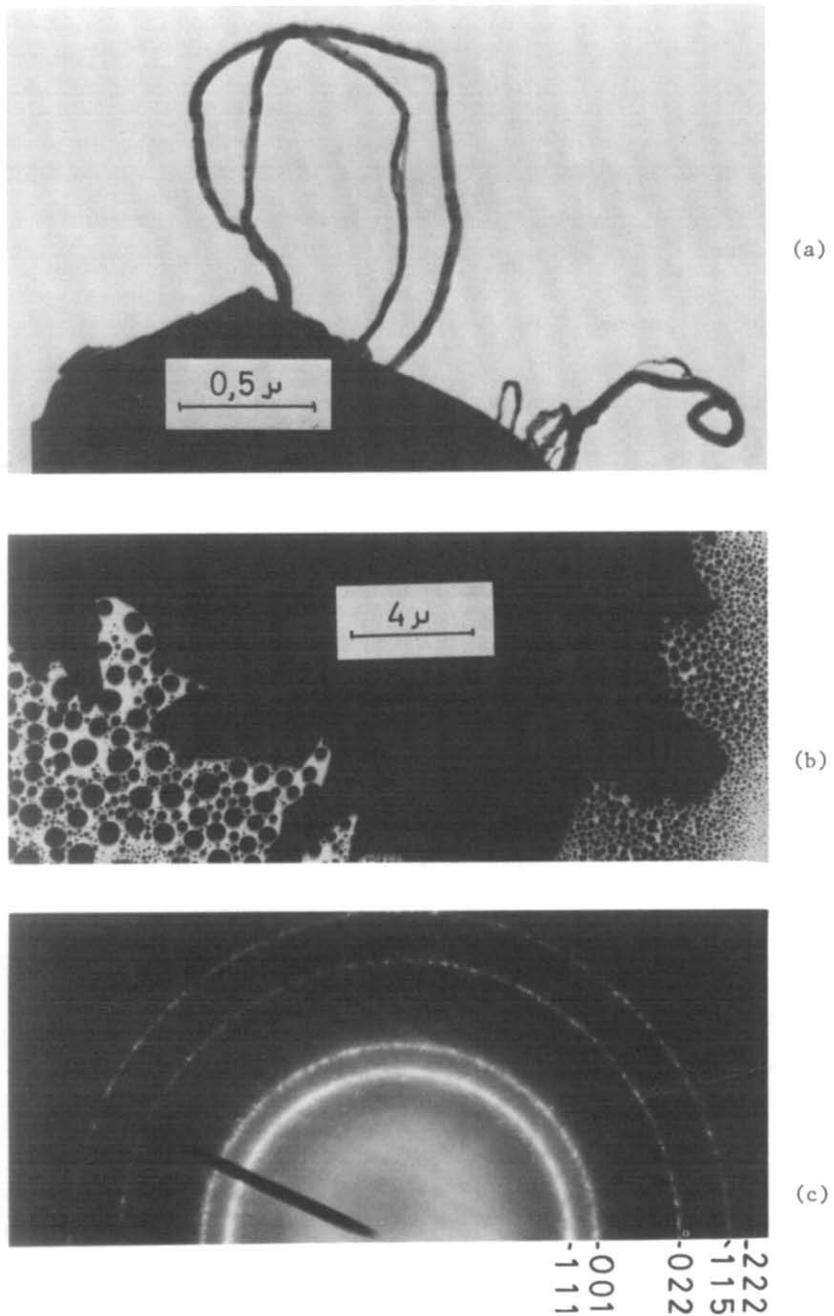


FIG. 2

- (a) : Filaments d'argent qui croissent hors du cristal  
 (b) : Gouttelettes d'argent autour du cristal  
 (c) : Diagramme de diffraction de l'argent métallique

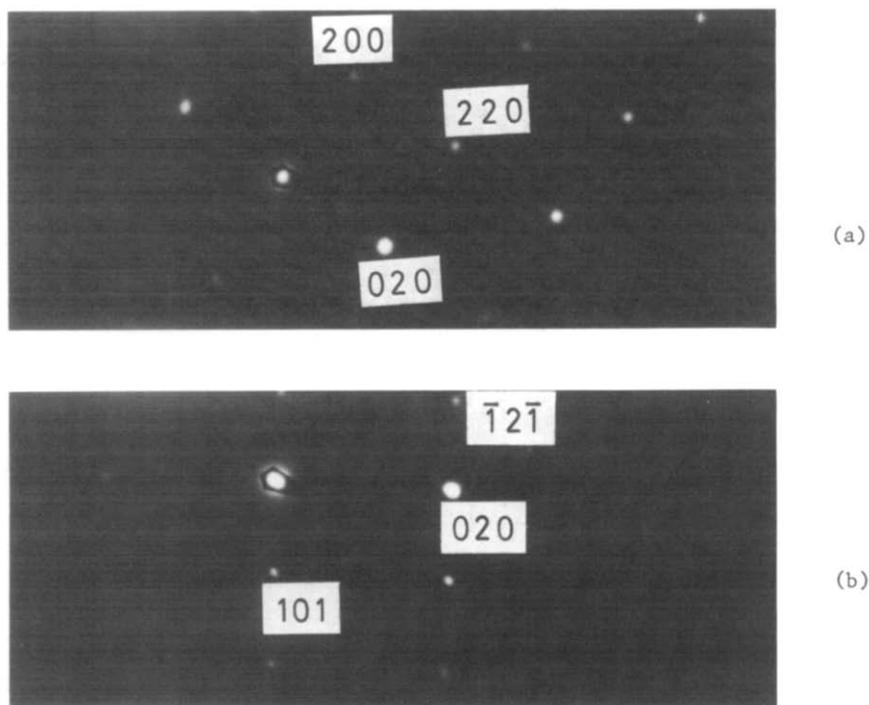


FIG. 3

- (a) : Diagramme de diffraction de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2$   
 (b) : Diagramme de diffraction de  $(\text{LaO})_2\text{SO}_4$

nique,  $(\text{LaO})\text{AgS}$  se décompose, avec formation du sulfate basique  $(\text{LaO})_2\text{SO}_4$ , qui semble être le composé final de la réaction de décomposition.

Un autre oxysulfure mixte  $(\text{LaO})\text{CuS}$  (6), isotype de  $(\text{LaO})\text{AgS}$ , a été également observé au microscope électronique. Il n'y a pas de déplacement des ions  $\text{Cu}^+$  et, d'autre part, du fait de sa grande stabilité thermique il ne se décompose pas sous le faisceau d'électrons.

Il s'en suit que si dans  $(\text{LaO})\text{AgS}$ , la mobilité de l'ion argent est responsable de la totalité de la conductivité électrique, dans  $(\text{LaO})\text{CuS}$ , où la mobilité de l'ion cuivre est beaucoup plus réduite, la conductivité électrique mesurée est principalement d'origine électronique.

#### Bibliographie

1. M. Palazzi et S. Jaulmes, *Acta Cryst.*, (1981), sous presse.
2. M. Palazzi, C. Carcaly et J. Flahaut, *J. Solid. State Chem.*, **35**, 150, (1980).
3. M. Palazzi, C. Carcaly et J. Flahaut, Brevet ANVAR, n° 7916602 du 27/06/1979.
4. W.L. Roth, Nat. Bureau of Stand. Sp. Publi. 364, *Solid State Chem.*, **129**, (1972).
5. R. Ballestracci et J. Mareschal, *Mat. Res. Bull.*, **2**, 993, (1967).
6. M. Palazzi, *C.R. Acad. Sci.*, **292**, 789, (1981).