Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 32 (1959)

Heft: VI-VII

Artikel: Zones de Brillouin, liaisons chimiques et mode de conduction de Ag2S et Ag2Se

Autor: Junod, P.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-113017

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Zones de Brillouin, liaisons chimiques et mode de conduction de Ag_2S et Ag_2Se

par **P. Junod**
Laboratoire de physique du corps solide, E.P.F., Zurich

(15 VIII 1959)

Introduction

Les propriétés électroniques de ces combinaisons furent décrites en détail dans un travail précédent[1]). Dans la modification cristalline β (stable à basse température), Ag_2S et Ag_2Se sont des semi-conducteurs intrinsèques dont nous avons déterminé les paramètres.

Les mesures relatives à la phase α (stable à haute températures) furent interprétées alors, sur la base d'une conduction métallique. Il nous a semblé, dans ce travail, nécessaire de mieux fonder ce résultat, à l'aide de considérations indépendantes de la pureté et de l'histoire des échantillons.

Les critères de conduction généralement employés étant basés sur l'étude de la liaison chimique, il n'est pas étonnant d'y retrouver les 2 méthodes d'approche qui furent employées successivement lors de l'élaboration de la théorie des valences des molécules diatomiques. Dans la théorie de PAULING[2]) les atomes interagissants sont considérés comme un tout, ce qui permet, d'introduire un rayon atomique et de discuter la liaison en fonction des paramètres du réseau cristallin. Cette méthode permet évidemment une bonne compréhension des propriétés physiques et stéréochimiques du cristal. L'autre méthode d'approche, dite des orbites moléculaires, (molecular orbital-theory) considère au contraire que lors de la réaction, seul le noyau et les couches d'électrons internes gardent leur identité, tandis que les électrons de valence interagissent. Cette méthode conduit, pour un cristal à la théorie de BLOCH et des bandes d'énergie; loin d'être en opposition, ces deux méthodes sont donc complémentaires, et suivant le problème, il y aura avantage à employer l'une ou l'autre.

Dans les semi-conducteurs, les électrons de valence sont couplés par paire, (les électrons non couplés du cation ne provoquent pas de conduction métallique s'ils sont liés entre eux) ce qui fait que l'on peut traiter

la question de la conduction dans le langage des liaisons saturées, (PAULING) ou dans le langage des bandes pleines (BLOCH et zones de BRILLOUIN). En général, c'est la première méthode qui est préférée, ainsi qu'il ressort des travaux de ZINTL[3]), MOOSER[4]) et GOODMAN[5]). Nous traiterons ici la méthode des zones en détail et nous limiterons au § 4 à la description du cristal du point de vue stéréochimique.

Remarquons toutefois, que malgré des succès éclatants, ces deux méthodes ne justifient pas le nom de *critère de prévision*, car en fait, elles sont dans la plupart des cas applicables *a posteriori* seulement. Elles deviennent d'un maniement très difficile en effet, dès que le cristal est compliqué et spécialement dès que les électrons dans les niveaux atomiques *d* jouent un rôle.

1. Définition des zones de Brillouin

Bien que le concept de zone ait été introduit par BRILLOUIN[6]) en 1930 déjà, il règne toujours dans ce domaine une confusion très grande dans la littérature. C'est la raison pour laquelle nous nous permettrons quelques remarques.

La division de l'espace $\boldsymbol{k}$, identique à l'espace du réseau réciproque du cristal, en zones, s'introduit automatiquement lors de la résolution de l'équation de SCHROEDINGER (1) par les fonctions de BLOCH (2)

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + (E - V)\, \psi = 0 \tag{1}$$

$$\psi_{k,n}(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}} \cdot u_k(\boldsymbol{r}) \tag{2}$$

où la fonction $u(\boldsymbol{r})$ qui dépend généralement de $\boldsymbol{k}$ à la même période que le réseau cristallin (a_1, a_2, a_3). (Les expressions mathématiques employées dans la suite sont en fait valables pour un cristal cubique; la généralisation à un cristal quelconque est évidente et ne sera, pour plus de simplicité, pas faite ici). On remarque alors facilement que la solution (2) n'est pas définie de façon univoque pour toute valeur de $\boldsymbol{k}$. En effet, la translation (3) où les composantes de $\boldsymbol{m}$ sont entières conduit à une solution équivalante:

$$\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}_0 + \frac{2\pi}{a} \boldsymbol{m} \ . \tag{3}$$

Le vecteur $\boldsymbol{k}$ ne peut donc varier de façon univoque que dans un domaine de longueur $2\pi/a$. En général on écrit cette condition sous la forme (4)

$$\frac{-\pi}{a} \leqslant |k| \leqslant \frac{\pi}{a} . \tag{4}$$

Le vecteur $\boldsymbol{k}$ ainsi défini est appelé vecteur $\boldsymbol{k}$ réduit. On voit donc que grâce à la symétrie de translation du réseau, on peut se limiter lors de la

résolution de l'équation de SCHROEDINGER à une seule cellule élémentaire du réseau cristallin, et que de plus, on peut limiter la variation de $\boldsymbol{k}$ à l'intérieur d'une cellule élémentaire du réseau réciproque (réseau des bj tels que $a_i\, b_j = \delta_{ij}$).

Définition: le domaine dans lequel le vecteur $\boldsymbol{k}$ réduit peut varier est appelé première zone de BRILLOUIN. Cette zone de l'espace réciproque peut être choisie d'un grand nombre de façons. On a cependant avantage à choisir une zone symétrique autour d'un point $\boldsymbol{k} = 0$ et à travailler avec les plus petites valeurs possibles de $|\boldsymbol{k}|$. Ceci conduit à limiter la zone de Brillouin par des plans répondant à l'équation générale (5) où $\boldsymbol{n}$ est un vecteur du réseau réciproque à composantes entières.

$$\boldsymbol{n}\boldsymbol{x} + \frac{1}{2}|\boldsymbol{n}|^2 = 0 \quad \left(\boldsymbol{x} = \frac{k}{2\pi}\right) \tag{5}$$

Remarques: a) On peut dans certains cas être amené à introduire des zones de BRILLOUIN d'un ordre supérieur. Un raisonnement géométrique montrerait que toutes ces zones ont le même volume.

b) Les zones de BRILLOUIN étant complètement définies par les vecteurs b_j, tous les cristaux ayant la même symétrie auront les mêmes zones, quel que soit la base de la cellule élémentaire.

c) Les limites de zones sont définies par l'équation (5). Or, on peut montrer que cette dernière est complètement identique à la condition de BRAGG pour la réflexion sélective d'une onde électromagnétique de vecteur $\boldsymbol{x}$ sur les plans normaux à $\boldsymbol{n}$. On retrouve donc la propriété fondamentale du réseau réciproque qui fait correspondre à un vecteur de ce réseau, le plan réticulaire normal du réseau primitif.

Discontinuité de l'énergie à la limite d'une zone de BRILLOUIN

La grandeur de la discontinuité de l'énergie E des électrons à la limite d'une zone dépendra évidemment de l'approximation employée pour le potentiel V dans l'équation de SCHROEDINGER. En général, le calcul est fait pour des électrons quasi libres; SLATER[7]) cependant a montré que l'essentiel des résultats de BRILLOUIN reste valable, si l'on résoud le problème de Mathieu par la théorie des perturbations.

Dans l'approximation des *électrons presque libres*, le potentiel périodique du réseau est supposé petit par rapport à l'énergie cinétique des électrons. Ce potentiel pourra donc être développé en série de FOURRIER et considéré comme une perturbation.

$$V = \sum_n V_n\, e^{2\pi i\,(\boldsymbol{n}\boldsymbol{r})} \tag{6}$$

On obtient alors les résultats suivants:

1° L'énergie des électrons est donnée par (7) tant que $\boldsymbol{k}$ ne satisfait pas l'équation (5)

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2 m^*} \cdot \tag{7}$$

2° Si au contraire, l'extrêmité du vecteur $\boldsymbol{k}$ se trouve dans un des plans limites de zone (5) l'énergie cinétique subit une discontinuité égale au double du coefficient de FOURRIER du potentiel dans la direction déterminée:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2 m} \pm V_n \cdot \tag{8}$$

2. Définition des zones de Jones

Une zone de BRILLOUIN, appliquée à une structure particulière, n'aura de signification physique précise, que si elle satisfait en plus à quelques conditions supplémentaires formulées par JONES[8]) et que nous résumerons brièvement:

1° Une zone n'est intéressante que si elle est très voisine de la surface de FERMI.

2° Une zone ne jouera un rôle physique important que si l'énergie subit en chacun de ces points une discontinuité.

Définition: Une zone de BRILLOUIN satisfaisant aux conditions 1° et 2° sera par la suite appelée zone de JONES.

Pratiquement, une zone de JONES devra donc être construite à l'aide des plans (5) pour lesquels le coefficient de FOURRIER est différent de zéro. Cette dernière condition peut être précisée. Calculons à cet effet V_n à partir du développement de FOURRIER (6)

$$V_n = \frac{1}{R} \int_R V e^{-2\pi i (\boldsymbol{n}\boldsymbol{r})} \, d^3R \tag{9}$$

où R est le volume de la cellule élémentaire du cristal, et V le potentiel en un point de cette cellule, égal à la somme des potentiels des différents atomes du cristal. Supposons une cellule avec base comprenant s atomes différents de potentiel V_j centrés aux coordonnées $\boldsymbol{r}_j$. Le coefficient V_n peut alors être mis sous la forme (10)

$$V_n = \frac{1}{R} \int_R e^{-2\pi i (\boldsymbol{n}\boldsymbol{r})} \left(V_1 + V_2 e^{2\pi i (\boldsymbol{n}\boldsymbol{r}_2)} + \cdots + V_s e^{2\pi i (\boldsymbol{n}\boldsymbol{r}_s)} \right) d^3R \cdot \tag{10}$$

Si l'on suppose pour simplifier que tous les atomes du réseau sont égaux, $V_i = V_1$ on obtient la formule bien connue:

$$V_n = \sum_{j=1}^{s} e^{2\pi i (\boldsymbol{n}\boldsymbol{r}_j)} \frac{1}{R} \int_R V_1 e^{-2\pi i (\boldsymbol{n}\boldsymbol{r})} \, d^3R \tag{11}$$

que l'on écrit généralement:

$$V_n = A_n F_n \tag{12}$$

où F_n est la partie géométrique du facteur de structure. La condition $V_n \neq 0$ est donc équivalente dans ce cas à la condition (13):

$$F_n \neq 0 \tag{13}$$

Un plan limite de zone de JONES *devra donc satisfaire aux conditions* (5) *et* (13)

La condition (13) permet une construction aisée des zones de JONES dans le cas des métaux et des cristaux covalents élémentaires. Les plans cristallins satisfaisant (13) donneront en effet des réflexions de BRAGG dans le cas d'un diagramme de rayons X, une ligne intense correspondant à un plan avec forte discontinuité de l'énergie V_n. On pourra donc se contenter dans ce cas, de choisir les plans intéressants dans un diagramme DEBYE-SCHERRER par exemple.

Le cas des cristaux à liaison partiellement ionique est plus compliqué. Si l'on suppose en effet un motif cristallin comprenant p atomes identiques entre eux d'une certaine espèce, le potentiel de chacun étant V_1, et q atomes d'une autre espèce de potentiel V_2, la formule (10) prend la forme suivante:

$$V_n = \frac{\sum_{t=1}^{p} e^{2\pi i\,(\mathbf{n}\mathbf{r}_t)}}{R} \int_R V_1\, e^{-2\pi i\,\mathbf{n}\mathbf{r}}\, d^3 R + \frac{\sum_{j=1}^{q} e^{2\pi i\,\mathbf{n}\mathbf{r}_j}}{R} \int_R V_2\, e^{-2\pi i\,\mathbf{n}\mathbf{r}_j}\, d^3 R \tag{14}$$

que l'on peut écrire:

$$V_n = \frac{F_1}{R} \int_R V_1\, e^{-2\pi i\,(\mathbf{n}\mathbf{r})}\, d^3 R + \frac{F_2}{R} \int_R V_2\, e^{-2\pi i\,(\mathbf{n}\mathbf{r})}\, d^3 R \tag{15}$$

Le cristal étant ionique, les contributions dues aux atomes de potentiel V_1 et V_2, auront en général des signes opposés, contrairement à ce qui se passe en cristallographie où tous les facteurs de structure atomique ont évidemment le même signe, et où le facteur de structure du cristal a la forme (16)

$$F_n = \sum_{j=1}^{s} f_j\, e^{2\pi i\,(\mathbf{n}\mathbf{r}_j)} \quad (f_j > 0) \tag{16}$$

On devra donc être particulièrement prudent dans le choix des plans limites, car en principe, il est possible que la condition $F_n \neq 0$ conduise quand-même à un plan tel que $V_n = 0$. On aurait donc une ligne de diffraction à laquelle ne correspondrait pas de plan limite de zones de JONES. Cette éventualité est certainement très improbable; elle montre cependant que si la condition (13) ($F_n \neq 0$) est nécessaire, on ne peut rechercher

aucune corrélation entre l'intensité d'une ligne de diffraction et la grandeur de la discontinuité de l'énergie.

Le cas contraire d'un plan limite de zone anquel ne correspondrait pas de figure de diffraction est également possible, si l'on suppose un cristal dont les atomes seraient différents du point de vue du potentiel, mais auraient néanmoins des facteurs de structure atomique égaux (KCl).

Une autre question qui pourrait également jouer un rôle est soulevée par REITZ[9]) qui remarque que la diffraction des photons (rayons X) ne suit en général pas les mêmes lois que celle des électrons de basse énergie. Tous ces faits prouvent que la relation entre figure de diffraction et zones de JONES est qualitative mais non quantitative.

Nombre de niveaux d'énergie à l'intérieur d'une zone de JONES

Le nombre des états d'énergie dans le volume de phase $d\Omega = d^3V\, d^3 p$ étant $1/h^3$, on montre facilement, en tenant compte de la relation $p = \hbar k$, que la densité des états dans l'espace $\varkappa$ est égale à 1.

Une zone de JONES de Volume V_J pourra donc contenir par cm³ de cristal un nombre d'électrons n donné par la formule $n = 2\, V_j$. Si le volume atomique est V_A, une zone pourra contenir Z électrons de valence par atome:

$$Z = 2\, V_A\, V_J \tag{17}$$

3. Zones de Jones de Ag_2S et Ag_2Se

3.1. *Phase semi-conductrice*

Les mesures électriques prouvant de façon certaine que cette phase est semi-conductrice, on peut se borner à rechercher une zone pleine. Les plans qui peuvent jouer un rôle dans la construction doivent obligatoirement être tirés des diagrammes de rayons X; la position exacte des atomes d'Ag dans la cellule élémentaire n'étant pas connue, on ne peut en effet, calculer les facteurs de structure. BOETTCHER dans son étude à l'aide de la diffraction électronique indique les indices suivants pour les plans réflecteurs:

(101) (020) (111) (120) (201) (121) (220) (002) (030).

La cellule élémentaire est quadratique à faces centrées, de volume a^2c et contient 4 atomes de sélénium et 8 atomes d'argent. Le volume atomique moyen V_A est donc $a^2c/_{12}$; le nombre moyen d'électrons de valence par atome est de 8/3. Une zone de JONES remplie exactement par ce nombre d'électrons devrait donc d'après la formule (17) avoir un volume donné par (18)

$$V_J = \frac{Z}{2\, V_A} = \frac{16}{a^2\, c} \tag{18}$$

On peut voir qu'un tel volume est justement défini par les familles de plans (220) et (002). La multiplicité de ces plans est en effet de:

4 pour (220), soit (220) $(2\bar{2}0)$ $(\bar{2}20)$ $(\bar{2}\bar{2}0)$
2 pour (002), soit (002) $(00\bar{2})$

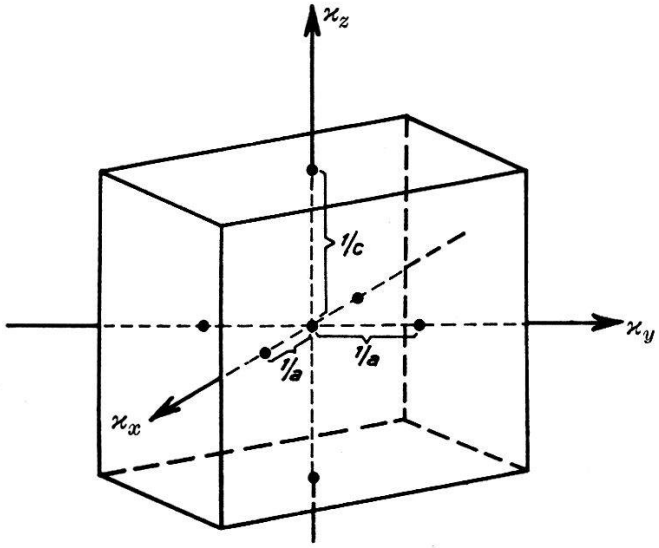

Fig. 1
Zones de Jones de β-Ag_2S et $\beta-Ag_2Se$. Plans limites (220) et (002)

Ces deux familles de plans déterminent une zone prismatique droite à base carrée de côté $2\sqrt{2}/a$ et de hauteur $2/c$. La figure 1 illustre cette zone et il est facile de contrôler que le volume est bien $16/a^2c$ ce qui est en accord avec les propriétés semi-conductrices de $\beta - Ag_2S$ et $\beta - Ag_2Se$.

3.2. *Phase métallique*

La cellule élémentaire de la phase α étant cubique centrée intérieurement, le nombre des plans susceptibles de jouer un rôle sera limité du fait de cette haute symétrie. BOETTCHER indique les indices suivants:

(110) (020) (121) (220) (231)

Les lignes correspondant aux plans (020) et (121) sont de loin les plus intenses, mais nous avons montré au paragraphe précédent qu'il n'y a pas de corrélation nécessaire entre l'intensité due à un plan réflecteur et l'énergie d'activation dans la direction correspondante de l'espace $\boldsymbol{k}$. La seule condition nécessaire est l'existence d'un facteur de structure non nul, donc la présence d'une ligne de diffraction. Un autre point dont on doit tenir compte ici, est la répartition statistique des 4 atomes d'argent suivant les 42 places géométriquement possibles (voir figure 1 de [1])). L'annulation d'un facteur de structure F_n ne peut en effet dépendre que des indices de ce plan et doit être indépendant de la répartition des

atomes d'Ag. Dans le cas contraire, la définition d'une zone de JONES pour un tel cristal n'aurait pas de sens. Nous avons donc calculé les facteurs de structure pour les 3 familles de positions, soit 6 (*e*), 12 (*h*) et 24 (*g*) d'après les coordonnées indiquées par STROCK[10]). Le facteur de structure donné par la formule (16) peut être mis sous la forme:

$$F_n = \sum_{j=1}^{s} f_j \cos 2\pi(n_1 x_j + n_2 y_j + n_3 z_j)$$
$$+ i \sum_{j=1}^{s} f_j \sin 2\pi(n_1 x_j + n_2 y_j + n_3 z_j) \,. \tag{19}$$

Tableau I

Facteurs de structure de Ag_2S et Ag_2Se
Phase α (cubique, centrée)
Répartition statistique des atomes d'Ag suivant les positions 6 (*e*)

$n_1\, n_2\, n_3$	$\frac{1}{f_1} \cdot F_{Se}$	$\frac{1}{f_2} \cdot F_{Ag}$	F_{total}
100	0	0	0
110	2	0	$2 f_1$
111	0	0	0
200	2	4	$2 f_1 + 4 f_2$
210	0	0	0
211	2	0	$2 f_1$
220	2	4	$2 f_1 + 4 f_2$
221	0	0	0
300	0	0	0
310	2	$-\frac{4}{3}$	$2 f_1 - \frac{4}{3} f_2$
311	0	0	0
222	2	4	$2 f_1 + 4 f_2$
320	0	0	0
321	2	$-\frac{4}{3}$	$2 f_1 - \frac{4}{3} f_2$

On montre facilement que la partie imaginaire est ici nulle (voir Int. Tables for crystallography) le cristal possédant un centre de symétrie. De plus la contribution des atomes de Se (centrés intérieurement) suit la loi suivante:

$$(F_{hkl})_{Se} = 2 f_{Se} \quad Si \quad n_1 + n_2 + n_3 \quad \text{est pair}$$
$$(F_{hkl})_{Se} = 0 \quad Si \quad n_1 + n_2 + n_3 \quad \text{est impair}$$

Les résultats sont résumés par les tableaux I, II et III, dans lesquels f_1 et f_2 désignent les facteurs de structure atomique respectifs du sélénium

et de l'argent. Les symboles F_{Se} et F_{Ag} désignent les contributions au facteur de structure de tous les atomes de Se et d'Ag. On voit que les plans pour lesquels les facteurs de structure s'annullent sont les mêmes dans les 3 cas. Les différentes positions sont donc équivalentes du point de vue diffraction.

Le choix des plans utiles parmi ceux pour lesquels $F_n \neq 0$ est en fait imposé par une des conditions placées à la base de la définition des zones

Tableau II

Facteurs de structure de Ag_2S et Ag_2Se
Phase α (cubique, centrée)
Répartition statistique des atomes d'Ag suivant les positions 12 (h)

$n_1\, n_2\, n_3$	$\frac{1}{f_1} \cdot F_{Se}$	$\frac{1}{f_2} \cdot F_{Ag}$	F_{total}
100	0	0	0
110	2	$-\frac{4}{3}$	$2\,f_1 - \frac{4}{3}\,f_2$
111	0	0	0
200	2	$\frac{4}{3}$	$2\,f_1 + \frac{4}{3}\,f_2$
210	0	0	0
211	2	$\frac{4}{3}$	$2\,f_1 + \frac{4}{3}\,f_2$
220	2	$-\frac{4}{3}$	$2\,f_1 - \frac{4}{3}\,f_2$
221	0	0	0
300	0	0	0
310	2	$-\frac{4}{3}$	$2\,f_1 - \frac{4}{3}\,f_2$
311	0	0	0
222	2	-4	$2\,f_1 - 4\,f_2$
320	0	0	0
321	2	$\frac{4}{3}$	$2\,f_1 + \frac{4}{3}\,f_2$

de JONES. Une telle zone doit être limitée par une surface voisine de celle de FERMI. La cellule élémentaire comprenant 2 atomes de Se et 4 atomes d'Ag, le volume atomique moyen V_A est $a^3/6$. Une zone pleine comprenant 8/3 électrons par atome aurait donc un volume V_J déterminé par la formule (17)

$$V_J = \frac{Z}{2V_A} = \frac{8}{a^3}\,. \tag{20}$$

Ce volume étant justement limité par les plans (200), $\alpha - Ag_2S$ serait un semi-conducteur; ce fait est en contradiction avec les mesures et prouve que la zone de JONES doit être construite à l'aide des plans (200) et (211). La multiplicité est de 8 pour le groupe (200) et de 24 pour le groupe (211). Ces différents plans limitent un polyèdre de forme compliquée, illustré par la figure 2. Ce polyèdre peut être décomposé en 3 zones de volume respectif V_I, V_{II}, V_{III}, ayant les caractéristiques suivantes:

a) le cube limité par les plans (200) de volume $V_I = 8/a^3$;

b) une zone plus petite, soit le cube de volume V_I dont chaque sommet est coupé par 3 des plans (211). Le volume de cette zone est $V_{II} = 7/a^3$.

Tableau III

Facteurs de structure de Ag_2S et Ag_2Se

Phase α (cubique, centrée)

Répartition statistique des atomes d'Ag suivant les positions 24 (g)

$n_1\, n_2\, n_3$	$\frac{1}{f_1} \cdot F_{Se}$	$\frac{1}{f_2} \cdot F_{Ag}$	F_{total}
100	0	0	0
110	2	$\frac{2-8\sqrt{2}}{3}$	$2f_1 + \left(\frac{2-8\sqrt{2}}{3}\right) f_2$
111	0	0	0
200	2	$\frac{4}{3}$	$2f_1 + \frac{4}{3} f_2$
210	0	0	0
211	2	$\frac{2}{3}$	$2f_1 + \frac{2}{3} f_2$
220	2	0	$2f_1$
221	0	0	0
300	0	0	0
310	2	$-\frac{2}{3}$	$2f_1 - \frac{2}{3} f_2$
311	0	0	0
222	2	0	$2f_1$
320	0	0	0
321	2	$-\frac{2}{3}$	$2f_1 - \frac{2}{3} f_2$

c) La zone suivante est limitée par les plans (200) et les prolongements des plans (211). On obtient donc son volume en ajoutant à V_I les 6 pyramides de sommet S_1 ce qui donne: $V_{III} = 10/a^3$.

Une comparaison de la valeur absolue des vecteurs $\boldsymbol{k}$ dans les différents volumes montre que du point de vue énergétique, les niveaux situés dans

les pyramides de sommet (S_1) sont plus favorables que les niveaux correspondant au voisinage des sommets (S_2) du cube. On a donc conduction à l'intérieur de 2 zones partiellement pleines, ce qui explique les propriétés métalliques de la phase α. L'éventualité d'un recouvrement de 2 zones ne peut être discutée puisque la grandeur de la discontinuité de l'énergie au travers des plans limites n'est pas connue.

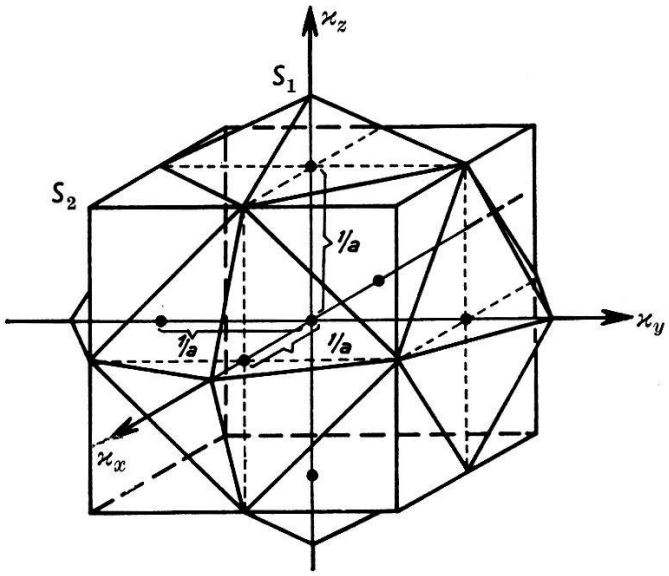

Fig. 2
Zones de Jones de α-Ag_2Se et α-Ag_2Se Plans limites (200) et (211)

4. Remarques relatives à la stéréochimie de la phase α

Une étude de la phase β apparaît impossible tant que l'on ne connaît pas la position exacte des atomes d'argent à l'intérieur du réseau cristallin.

L'examen des zones de JONES a permis de tirer des conclusions quant aux phénomènes de conduction qui intéressent l'ensemble des électrons libres du réseau. Cette méthode ne donne cependant aucun renseignement à propos des phénomènes se passant à l'échelle moléculaire, d'où cette brève description du cristal.

Les résultats qualitatifs indiqués ici sont valables pour Ag_2Se et correspondent aux valeurs suivantes des rayons atomiques établis par PAULING et cités par WELLS[11]):

$R_{covalent}Se$	(environnement tétraédrique)	1,14 Å
$R_{covalent}Ag$	(environnement tétraédrique)	1,53 Å
$R_{ionique}Se^{=}$		1,91 Å
$R_{ionique}Ag^{+}$		1,26 Å

Les atomes de Se occupent dans la phase α de Ag_2Se une cellule élémentaire cubique centrée intérieurement de paramètre $a = 4{,}98$ Å. Les 4 atomes d'Ag étant répartis statistiquement suivant les 3 familles de positions 6 (*e*), 12 (*h*), 24 (*g*), nous étudierons successivement ces 3 cas.

a) *Atomes d'Ag dans les positions 6 (e)*

Les atomes situés sur les milieux des côtés peuvent avoir un rayon maximum de 1,35 Å. Dans le cas d'occupation simultanée d'une telle position et du centre d'une face adjacente, le rayon ne peut plus être que de 1,245 Å. Cette double occupation étant nécessaire à la stoechiométrie, on peut affirmer que les positions 6 (*e*) sont occupées par de l'argent sous forme d'ions Ag^+ qui remplit donc les trous octaédriques du réseau.

b) *Atomes d'Ag dans les positions 12 (h)* (fig. 3)

Ces atomes sont localisés dans les faces suivant les coordonnées (1/2, 0, 1/4). Chaque atome métallique possède un environnement tétraédrique d'atomes de Se à la distance de 2,78 Å, l'angle des liaisons étant de 127°. La situation serait simple si la présence d'un atome d'Ag dans chaque face suffisait à la stoechiométrie. Ce n'est évidemment pas le cas, 4 des faces doivent être occupées doublement par 2 atomes d'Ag séparés par la distance de 2,49 Å. L'un des 2 atomes métalliques doit dans ces conditions, obligatoirement être ionisé. On a donc en fait une liaison tétraédrique mixte, partiellement covalente (par hybrides sp^3) et partiellement ionique, pivotant entre les différentes configurations possibles. Cette résonance entre configurations partiellement ioniques provoquera une conduction métallique[12]).

c) *Atomes d'Ag dans les positions 24 (g)* (fig. 4)

Les positions 24 (g) peuvent être obtenues par un léger déplacement des positions 6 (*e*) ; ce déplacement a pour résultat d'augmenter la distance entre atomes de Se et d'Ag et permet l'introduction d'atomes métalliques non ionisés.

L'environnement des atomes d'Ag devient alors trigonal, coplanaire, chaque atome métallique étant entouré par 3 atomes de Se situés à la même distance, soit 2,64 Å. Cet environnement trigonal est difficilement explicable du point de vue électronique. Généralement, l'argent monovalent forme soit 2 liaisons collinéaires, soit 4 liaisons tétraédriques, tandis que l'argent bivalent forme 4 liaisons complanaires. La formation de 3 liaisons ne peut avoir lieu que par excitation de l'un des électrons 4d de l'argent dans les niveaux 5p. Un tel processus est en effet facile-

ment réalisable, l'énergie d'excitation nécessaire étant faible, ainsi que l'a montré ORGEL[13]). Le niveau p de l'argent ne sera évidemment que partiellement occupé, et cette présence d'orbites vides conduit certainement à une conduction métallique.

Nous avons considéré ici chacun des 3 cas séparément; il est cependant évident que dans le cristal réel, ces 3 possibilités sont présentes simultané-

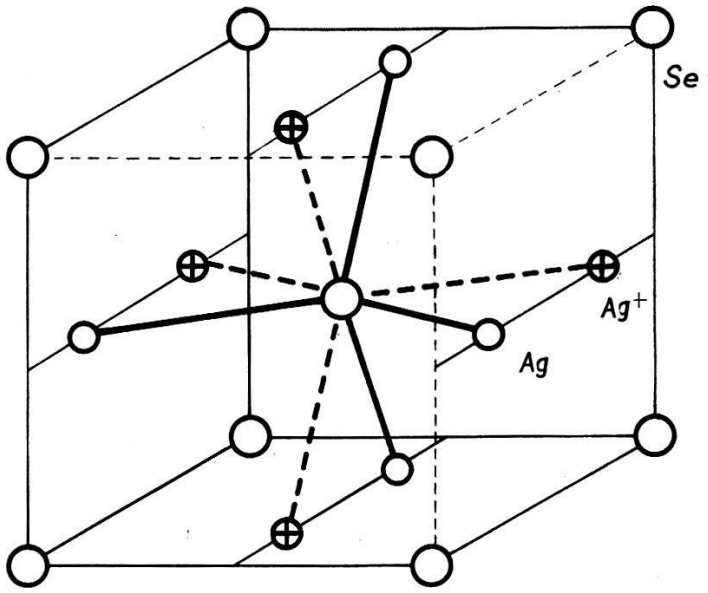

Fig. 3
Directions des liaisons chimiques dans la phase α de Ag_2Se
Atomes d'Ag dans les positions 12 (h)

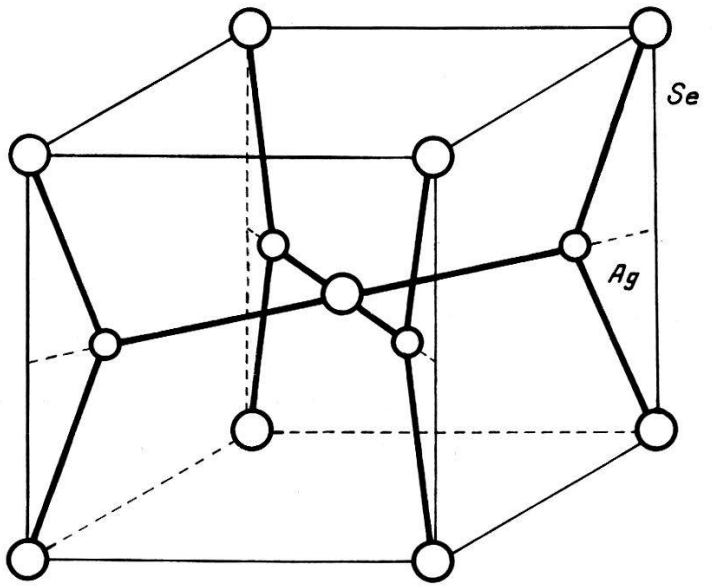

Fig. 4
Directions des liaisons chimiques dans la phase α de Ag_2Se
Atomes d'Ag dans les positions 24 (g)

ment, ce qui complique notablement la discussion. On peut remarquer que ces 3 familles de positions, équivalentes du point de vue des zones d'énergie sont foncièrement différentes en ce qui concerne la liaison chimique. Les conclusions concernant le mode de conduction sont cependant les mêmes, que l'on se base sur la théorie des zones, ou sur les liaisons chimiques.

Nous tenons à remercier vivement Monsieur le Professeur G. Busch pour l'aide efficace et bienveillante qu'il nous a accordé tout au long de ce travail. Notre gratitude va également à la «Gesellschaft zur Förderung der Festkörperphysik an der ETH» pour son aide généreuse.

Bibliographie

[1]) P. Junod, Helv. Phys. Acta *32*, 567 (1960)
[2]) L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond Cornell Univ. Press (1948).
[3]) F. Laves, Naturwiss. *29*, 244 (1941).
[4]) E. Mooser, W. B. Pearson, J. Electronics *1*, 629 (1955–6)
[5]) C. H. L. Goodman, J. Phys. Chem. Sol. *6*, 305 (1958).
[6]) L. Brillouin, C. R. Ac. Sci. *191*, 198 (1930).
[7]) J. C. Slater, Phys. Rev. *87*, 807 (1952).
[8]) N. F. Mott, H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford Univ. Press (1936).
[9]) J. R. Reitz, Solid State Physics I, Acad. Press, New York (1955).
[10]) L. W. Strock, Z. Phys. Chem. *B 25*, 441 (1934).
[11]) A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford (1950).
[12]) L. Pauling, Proc. Roy. Soc. *196*, 343 (1949).
[13]) L. E. Orgel, J. Chem. Soc. *843*, 4186 (1958).