

Relations entre la structure cristalline et les propriétés électroniques des combinaisons Ag₂S, Ag₂Se, Cu₂Se

Autor(en): **Junod, P.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **32 (1959)**

Heft VI-VII

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113016>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Relations entre la structure cristalline et les propriétés électroniques des combinaisons Ag_2S , Ag_2Se , Cu_2Se

par **P. Junod**

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

(15 VIII 1959)

Résumé. Les combinaisons Ag_2S , Ag_2Se et Cu_2Se furent préparées et purifiées par fusion de zone. Des mesures de la conductivité électrique, de l'effet Hall et des tensions thermoélectriques ont montré que dans la phase cristalline inférieure β , Ag_2S et Ag_2Se sont des semi-conducteurs intrinsèques dont on a déterminé les paramètres, soient l'énergie d'activation ΔE , les mobilités μ et les masses effectives :

	ΔE eV	$\mu = \frac{\mu_n}{\mu_p}$	$\mu_n(100^\circ\text{C})$ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$	$\mu_p(100^\circ\text{C})$ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$	$\frac{m_0}{m_n^*}$	$\frac{m_0}{m_p^*}$
$\beta\text{-Ag}_2\text{S}$	1,3	3,4	63,5	19	0,22	0,13
$\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$	0,07	3,8	1920	505	3,13	1,86

Aux températures supérieures à T_c (modification α) Ag_2S et Ag_2Se ont les propriétés d'un métal à faible concentration électronique :

$$n \approx (2-4) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}.$$

Une étude détaillée des zones de BRILLOUIN a permis d'expliquer ce comportement.

La combinaison Cu_2Se ne peut être préparée de façon stoechiométrique, aussi les échantillons de cette substance présentent-ils une conduction à caractère métallique.

Introduction

L'intérêt de la physique des semi-conducteurs pour les combinaisons intermétalliques ne datant que de quelques années, on peut s'étonner du nombre élevé de composés dont les propriétés sont aujourd'hui connues. Ce développement très rapide s'explique avant tout par la mise à disposition du chercheur, de matériaux toujours plus purs, et par la découverte de méthodes de préparation et de purification très puissantes.

Ce développement rapide contraste singulièrement avec l'évolution concernant les sélénures et sulfures de cuivre et d'argent. En effet, en 1834 déjà, FARADAY mesurait la conductivité électrique de Ag_2S , et depuis les recherches se sont poursuivies avec un intérêt toujours re-

nouvelé. Malheureusement, la pureté des échantillons était en général insuffisante, et de plus, les méthodes électrochimiques employées ne donnèrent pas toujours des résultats concluants.

Dans ces conditions, une interprétation univoque des mesures était évidemment impossible. C'est la raison pour laquelle nous avons repris l'étude de ces substances à l'aide des méthodes de préparation et de mesure employées dans la physique des semi-conducteurs.

I. Mesures antérieures

11. Structure cristalline

Ces trois combinaisons présentent un changement de phase allotropique du premier ordre; d'autre part, les atomes métalliques Cu ou Ag n'ont pas de position bien déterminée, mais peuvent, à l'intérieur de la cellule élémentaire, occuper un grand nombre de places différentes. Ces deux faits compliquèrent singulièrement l'interprétation des diagrammes de rayons X et, il fallu attendre les travaux de RAHLFS¹⁾ pour connaître ces structures de façon satisfaisante. Les résultats de RAHLFS furent récemment confirmés et complétés par BOETTCHER²⁾ qui, grâce à la diffraction électronique put décrire non seulement la structure, mais aussi la cinétique du changement de phase. (BOETTCHER donne en plus une bibliographie complète de la structure.)

Les résultats admis aujourd'hui sont résumés dans le tableau I qui nous montre que dans la phase inférieure β ($T < T_c$) les trois substances

Tableau I
Structures des sélénures et sulfures de cuivre et d'argent
d'après RAHLFS et BOETTCHER)

	Ag ₂ S	Ag ₂ Se	Cu ₂ Se
T_c	$T_{c_1} \simeq 170^\circ\text{C}$ $T_c \simeq 180^\circ\text{C}$	133°C	dépend fortement de la stoechiométrie $100 < T_c < 200^\circ\text{C}$
$T < T_{c_1}$	orthorhombique f. c. $a = 6,92$ $b = 6,88 - 6,99$ $c = 4,77$	quadra- tique f. c. $a = b = 7,06$ $c = 4,98$	cubique f. c. ou quadra- tique f. c. suivant la stoechiométrie et le traitement thermique
$T_{c_1} < T < T_c$	quadratique f. c. $a = b = 6,90$ $c = 4,77$		
$T > T_c$	cubique centrée $a = 4,88$	$a = 4,98$	cubique f. c. $a = 5,80 \pm 0,1$

(Les valeurs des paramètres du réseau sont données en angströms.)

sont très semblables. Les atomes de S ou de Se forment une maille à faces centrées; les atomes métalliques occupent à l'intérieur de la cellule élémentaire des positions qui n'ont pu jusqu'ici être déterminées de façon exacte.

Dans la phase supérieure α ($T > T_c$) les structures de Ag_2S et Ag_2Se restent semblables entre elles: les atomes de S ou de Se forment alors une maille cubique centrée intérieurement, maille dans laquelle les 4 atomes d'argent nécessaires à la stoechiométrie sont répartis suivant les 42 positions illustrées par la figure 1. Le Cu_2Se se transforme également, la cellule élémentaire devient cubique, mais reste à faces centrées.

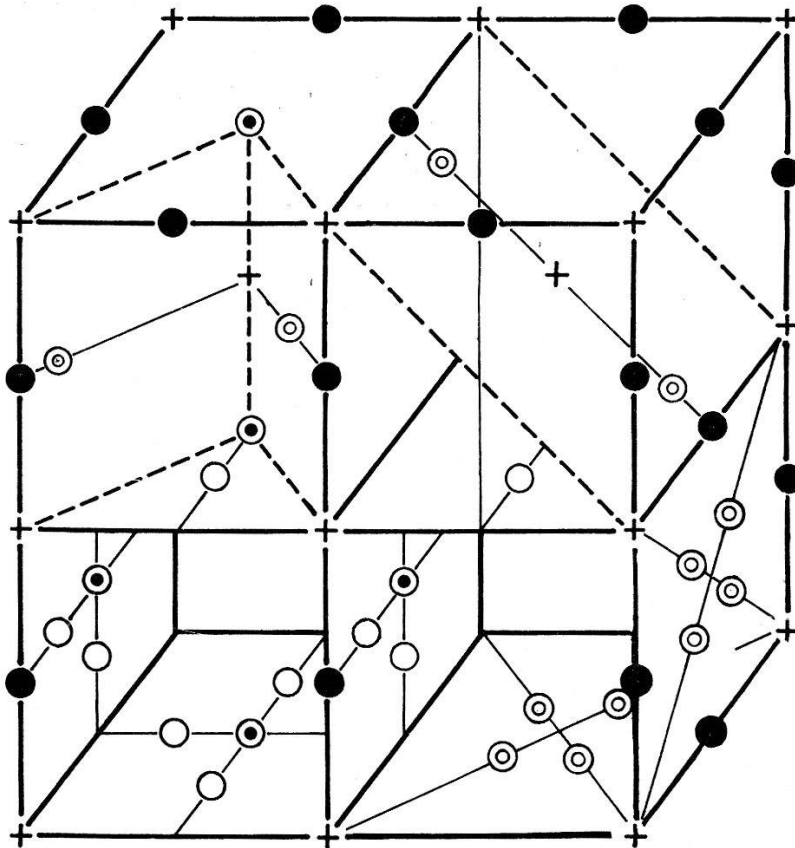


Fig. 1

Positions possibles des Atomes dans Ag_2Se

- + Atomes de Se (réseau cubique centré).
- ⊙ Atomes de Ag: $6(e)$: $[(1/2\ 00); (0\ 1/2\ 0); (0\ 0\ 1/2)]$.
- Atomes de Ag: $12(h)$: $[\pm(1/2\ 0\ 1/4) \pm (1/4\ 1/2\ 0) \pm (0\ 1/4\ 1/2)]$.
- ⊙ Atomes de Ag: $24(g)$: $(u = 5/8) [\pm(u\ \bar{u}\ 0) \pm (u\ u\ 0) \pm (0\ u\ \bar{u})$
 $\pm (0\ u\ u) \pm (u\ 0\ \bar{u}) \pm (u\ 0\ u)]$

Le mécanisme du changement de phase, tel qu'il ressort des travaux de BOETTCHER²⁾ fait l'objet de la figure 2. On y voit que pour Ag_2Se par exemple, une très faible contraction ($< 1\%$ en volume) de la cellule quadratique suffit à faire apparaître la symétrie cubique. Les résultats sont pratiquement les mêmes pour Ag_2S .

Nous ne pouvons ici entrer dans les détails, nous remarquerons simplement avec BOETTCHER et RAHLFS que la structure aussi bien que la température du changement de phase dépendent très fortement de la stoechiométrie.*) En outre, les phases α ($T > T_c$) décrites ici se transforment également si la température devient suffisamment élevée. Elles ne sont en

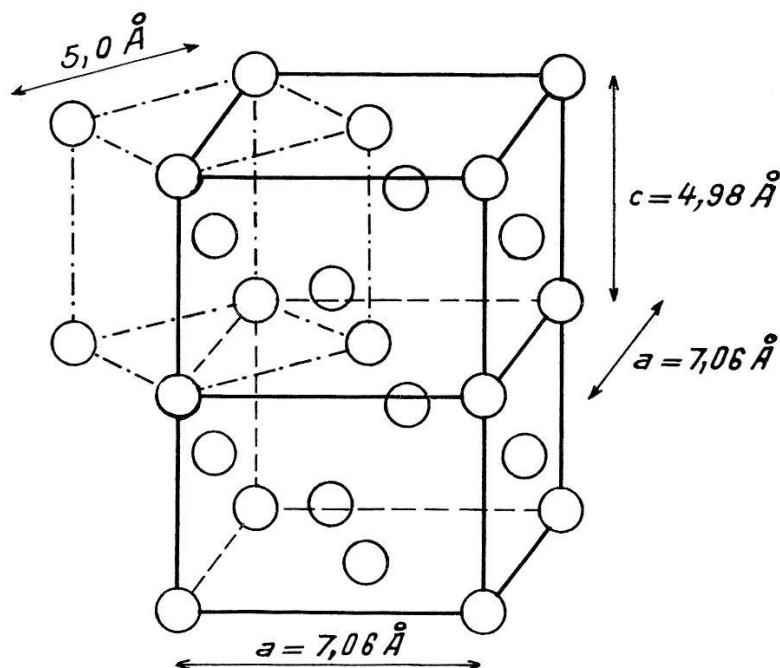


Fig. 2

Position des Atomes de Se dans Ag_2Se

effet stables que dans un domaine de température de 200° environ, au-dessus du point de transformation T_c . Nous avons cependant limité nos recherches à l'étude des phases α et β .

12. Conductivité électrique et effet Hall

La conductivité de ces composés donna lieu à une controverse animée entre de nombreux auteurs, et spécialement entre TUBANDT et WAGNER. Si les cas de Ag_2Se et de Cu_2Se furent rapidement élucidés, il n'en est pas de même de Ag_2S à propos duquel les recherches se poursuivent aujourd'hui encore de façon intensive. Nous ne pouvons ici que rappeler brièvement les grandes lignes de cette évolution.

*) Ce fait est confirmé par le travail de A. J. Frueh (Zschr. f. Kristallographie, 110 2 (1958)) dont nous n'avons eu connaissance qu'en cours d'impression. Ce dernier opérant sur des monocristaux naturels de Ag_2S détermine pour cette substance dans la phase β une cellule monoclinique ayant les paramètres: $a = 4,23 \text{ \AA}$, $b = 6,91 \text{ \AA}$, $c = 7,87 \text{ \AA}$; $\beta = 99^\circ 35'$. Ceci ne change toutefois pas l'interprétation de nos mesures qui portent avant tout sur la phase α cubique centrée.

La mesure de la conductivité ionique σ_{ion} se fait soit par contrôle direct de la loi de FARADAY, soit par mesure de la diffusion d'atomes marqués. TUBANDT³⁾, qui avait développé et appliqué la première de ces méthodes avec succès à de nombreux composés tels que les halogénures de cuivre, publia en 1932 ses mesures relatives à Ag_2S et Ag_2Se : pour lui, ces deux combinaisons sont dans la phase α des conducteurs ioniques purs. La conduction de $\beta - \text{Ag}_2\text{S}$ serait avant tout ionique, tandis que celle de $\beta - \text{Ag}_2\text{Se}$ serait électronique.

Ces résultats étaient en contradiction flagrante avec les mesures d'effet Hall de KLAIBER⁴⁾ qui prouvèrent l'existence d'une concentration non négligeable d'électrons libres dans Ag_2S . L'année suivante, en effet, WAGNER⁵⁾ publia des résultats différents basés sur des mesures de diffusion. D'après lui, dans $\alpha - \text{Ag}_2\text{S}$ et $\alpha - \text{Ag}_2\text{Se}$, la conductivité ionique est $< 1\%$ de la conductivité totale. WAGNER réussit de plus à prouver que les résultats de TUBANDT avaient été faussés par des réactions secondaires à l'intérieur du sandwich $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$. Tenant compte de ces phénomènes, TUBANDT⁶⁾ fit de nouvelles mesures et publia en 1934 des valeurs confirmant celles de WAGNER. Malheureusement, cette dernière publication est beaucoup moins connue dans la littérature que le premier article de 1932, article cité fréquemment aujourd'hui encore à propos de Ag_2S .

Le cas du Cu_2Se fut facilement éclairci, il ressort en effet des mesures de REINHOLD⁷⁾ que la conductivité ionique de Cu_2Se n'est pas supérieure à 1% de la conductivité totale.

En résumé, on peut donc dire que les combinaisons Ag_2Se et Cu_2Se présentent dans les deux phases une conduction électronique. La valeur absolue de la conductivité ionique est grande en fait, et du même ordre de grandeur que celle des meilleurs conducteurs ioniques, ainsi qu'il ressort d'une comparaison avec les mesures de KETELAAR⁸⁾ relatives à Ag_2HgI_4 ; la valeur relative est cependant très faible. Le sulfure d'argent Ag_2S , lui aussi, présente à haute température une conduction électronique, mais à basse température par contre, une conduction mixte dépendant fortement de la composition.

C'est ce dernier point qui fait l'objet des publications récentes de HEBB⁹⁾, MIYATANI¹⁰⁾ et WAGNER¹¹⁾. De ces travaux, il ressort que Ag_2S présente un certain domaine d'homogénéité variable avec la température. Les conductivités σ_{ion} et σ_{el} sont comparables dans le cas d'un échantillon riche en soufre; σ_{ion} par contre qui est indépendant de la composition est très inférieur ($\simeq 1\%$) à σ_{el} dans le cas d'un échantillon saturé en argent. Nous reviendrons à ces travaux de façon plus approfondie lors de la discussion de nos résultats.

II. Partie expérimentale

21. Diagrammes d'états; méthodes de préparation et de purification des échantillons; cristallisation

Diagrammes d'états

Les diagrammes d'états et les propriétés métallurgiques des trois substances, étant semblables, nous les discuterons parallèlement (sous l'appellation générale de M_2X). Pour les questions de détail, nous nous reporterons à l'étude faite par KRACEK¹²⁾ pour Ag_2S .

Ce dernier soulève une question importante relative au domaine d'homogénéité de ce composé. Il a en effet observé lors du refroidissement, l'apparition en surface de fils d'argent très fins. Ce fait est général, et nous l'avons rencontré également dans le cas des autres composés. On peut évidemment éviter ce phénomène en refroidissant brusquement l'échantillon. On court alors le risque de n'avoir pas une structure cristalline déterminée, mais seulement un mélange des deux phases.

On doit donc admettre, ainsi que l'avaient signalé REINHOLD¹³⁾ puis WAGNER¹⁴⁾, que les composés M_2X sont des cas limites. A haute température, ces combinaisons possèdent un certain domaine d'homogénéité et peuvent ainsi dissoudre un léger excès de soufre ou d'argent. Lors du refroidissement, la solubilité pour l'argent diminue, et devient même si faible qu'il est impossible d'obtenir un composé véritablement monophasique répondant à la formule M_2X . On obtient toujours une combinaison de la forme $M_{2-\epsilon}X$. HUME-ROTHERY¹⁵⁾ signale un cas semblable, c'est le $CuAl_2$ qui se trouve en dehors du domaine d'homogénéité de la phase hypothétiquement construite sur ce composé. WAGNER donne pour l' Ag_2S à à $160^\circ C$:

$$\epsilon = 3 \cdot 10^{-5} \text{ atome-g. d'Ag par mole d'Ag}_2\text{S}$$

Pour le Cu_2Se à $20^\circ C$, nous avons observé la valeur suivante:

$$\epsilon = 3 \cdot 10^{-3}.$$

Nous verrons cependant que par la technique de la fusion de zone, on peut réduire considérablement ces déviations et obtenir des combinaisons *quasi-stoechiométriques* pour lesquelles la concentration totale des impuretés à basse température est de 10^{-5} environ. (Ag_2Se .)

Méthodes de préparation

La méthode de préparation de ces composés est en fait dictée par les propriétés thermo-chimiques des constituants. Les points de fusion des combinaisons

Point de fusion de Ag_2S : $838^\circ C$

Point de fusion de Ag_2Se : $897^\circ C$

Point de fusion de Cu_2Se : $1110^\circ C$

sont en effet beaucoup plus élevés que les points d'ébullition du soufre (444°C) et du sélénium (685°C). On est donc obligé de travailler en enceinte fermée. Nous avons opéré par fusion sous vide des éléments dans des tubes de quartz scellés. Les creusets avaient auparavant été nettoyés par chauffage à 1000°C dans une atmosphère de chlore, afin d'éliminer les impuretés métalliques. Ceci était nécessaire car nous avons travaillé avec des éléments de base très purs (livrés par Johnson, Matthey & Co., London) répondant à l'analyse spectroscopique suivante:

Ag: 99,9995%
 Cu: 99,9995%
 Se: 99,999 %
 S: 99,9995%

Fusion de zone

Les échantillons ainsi obtenus furent ensuite purifiés par fusion de zone, opération au cours de laquelle on doit évidemment contrôler la pression de vapeur des métalloïdes S et Se. Cette variante de la méthode de PFANN fut décrite par BOOMGAARD¹⁶). On doit veiller à ce que la vapeur ne puisse se condenser sur aucune partie froide, et compenser les pertes dues à l'évaporation par une addition de l'élément volatil. Dans notre cas, la solubilité du métalloïde dans la combinaison étant très grande

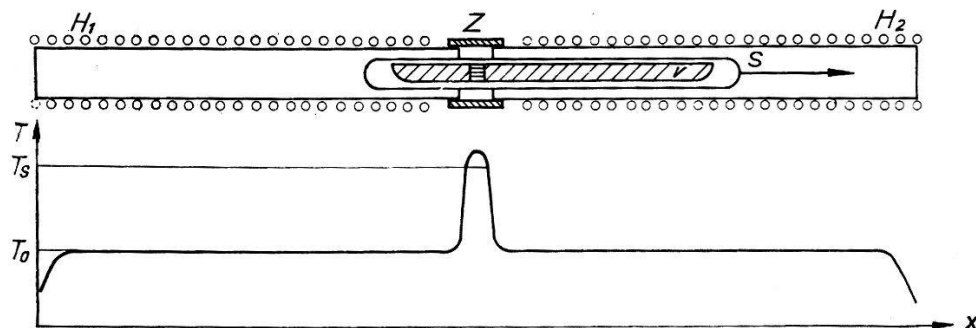


Fig. 3

Fusion par Zone d'un Composé Volatil

Les fours latéraux empêchent la condensation des vapeurs

H_1, H_2 : corps de chauffe latéraux.	T_s : point de fusion du composé.
S: tube de quartz scellé.	T_0 : température des fours latéraux.
V: composé à purifier.	$T_0 >$ point de condensation des vapeurs saturées.
Z: chauffage par rayonnement.	

(par opposition à celle du métal), on ne peut ajouter de soufre ou de sélénium supplémentaire. On doit donc se contenter d'empêcher la condensation des vapeurs.

L'appareil employé est schématisé dans la figure 3. Il comprend un corps de chauffe central flanqué, sur les côtés, de 2 corps de chauffe in-

dépendants, grâce auxquels on peut porter tout le système à une température supérieure au point de condensation des vapeurs saturées.

Ces deux fours latéraux favorisent naturellement les phénomènes de diffusion à l'intérieur de l'échantillon et limitent ainsi le degré de pureté accessible. D'autre part, vu la grande mobilité des atomes d'argent à l'intérieur du réseau, on pouvait se demander si la fusion de zone aurait un effet appréciable. La figure 4 relative à Ag_2Se prouve que dans le cas

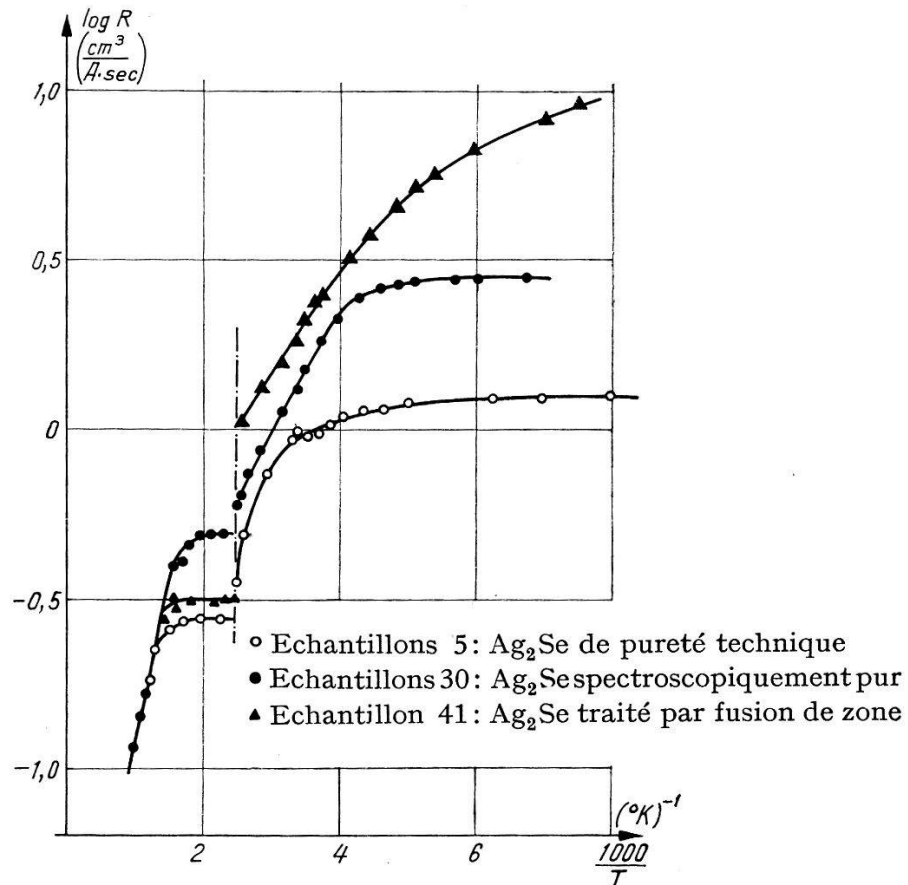


Fig. 4

Effet Hall de Ag_2Se . Influence de la pureté

de cette substance au moins, les effets sont concluants. Non seulement la valeur absolue de l'effet Hall est fortement changée, mais aussi le processus du changement de phase est influencé. Un échantillon pur présente en effet une discontinuité brusque, tandis que dans le cas d'un spécimen impur, la transformation est lente et s'étale sur un domaine de température pouvant atteindre 100°C . Nous discuterons les cas de Ag_2S et Cu_2Se par la suite.

Cristallisation

Des essais d'obtention de monocristaux par la méthode de BRIDGMAN furent négatifs dans le cas de Ag_2S et Ag_2Se . Il ressort des observations visuelles faites lors de la fusion de zone que la phase supérieure est facile-

ment monocristalline. Cependant, lors du refroidissement, au point de transformation, l'échantillon devient polycristallin.

Des monocristaux de Cu_2Se furent par contre obtenus facilement, soit par fusion zonale, soit par la méthode de BRIDGMAN.

Cette différence entre le Cu_2Se et les deux autres substances n'est pas explicable à priori, car le séléniure de cuivre subit un changement de volume du même ordre de grandeur que le séléniure d'argent. Cette différence se retrouve dans les propriétés mécaniques. Cu_2Se est dur et très cassant, tandis que Ag_2S et Ag_2Se sont ductiles et feraient davantage penser à des métaux.

22. Contrôle de la structure cristalline

Les mailles cristallines généralement admises sont décrites dans le tableau I. Nous avons alors remarqué que la structure dépend très sensiblement de la stoechiométrie et du mode de préparation des échantillons. Notre interprétation des résultats reposant presque exclusivement sur le réseau cristallin, un contrôle de ce dernier s'avérait nécessaire.

Ce contrôle fut effectué pour les trois substances, dans chacune des phases. La caméra employée était de marque UNICAM (Instruments Ltd. Cambridge, England).

Les résultats relatifs à Ag_2S et Ag_2Se concordent parfaitement avec les valeurs du tableau I.

Pour Cu_2Se , nous obtenons, dans la phase inférieure, une maille quadratique:

$$a = b = 11,63 \text{ \AA} \quad c = 11,40 \text{ \AA}.$$

C'est là un multiple de la cellule généralement admise; ces valeurs coïncident approximativement avec celles de BORCHERT¹⁷⁾:

$$a = b = 11,49 \text{ \AA} \quad c = 11,72 \text{ \AA}.$$

Dans la phase supérieure, la cellule de Cu_2Se est cubique à faces centrées. Les différences trouvées dans la littérature entre les différents auteurs proviennent certainement du fait qu'il est très difficile d'obtenir du Cu_2Se stoechiométrique. Si l'on compare entre elles les différentes valeurs citées dans la littérature:

RAHLFS	Cu_{2-x}Se	$a = 5,72 \text{ \AA}$	cubique	faces	centrées
BORCHERT	$\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$	$a = 5,73 \text{ \AA}$	"	"	"
BORCHERT	$\text{Cu}_{1,96}\text{Se}$	$a = 5,83 \text{ \AA}$	"	"	"
RAHLFS et BORCHERT	Cu_2Se	$a = 5,84 \text{ \AA}$	"	"	"
Nos mesures	Cu_2Se	$a = 5,86 \text{ \AA}$	"	"	"

on doit admettre que a augmente lorsque l'on se rapproche de la composition stoechiométrique. Ce fait parle en faveur de la qualité de nos échantillons.

23. Mesures électriques

23.1. Remarques préliminaires

La présence du changement de phase oblige lors des mesures à quelques précautions que nous récapitulerons brièvement :

1° Les mesures dans la phase inférieure ne sont reproductibles que tant que l'échantillon n'a pas été chauffé au-dessus du point de transformation T_c . Dans le cas contraire, un recuit s'impose à une température légèrement inférieure à T_c , si l'on veut éviter des phénomènes d'hystérésis s'étendant sur un temps très long. Ceci n'est pas étonnant si l'on se rappelle que les changements de phases en question ont lieu à des températures relativement basses ($< 200^\circ\text{C}$).

2° Les mesures dans la phase supérieure sont également reproductibles, mais seulement après un recuit de plusieurs heures, à une température d'au moins 200°C au-dessus du point de transformation. De plus, un changement de phase trop brusque dérange considérablement le réseau cristallin, et provoque même la formation de fentes dans l'échantillon, ce qui fausse les mesures de conductivité électrique par exemple. (L'effet Hall semble être moins sensible à de tels facteurs).

23.2. Conductivité électrique (σ)

La méthode de mesure de la conductivité électrique d'un semi-conducteur est classique. Nous avons employé un appareil construit par K. A. MULLER et J. WIELAND¹⁸). C'est en principe un potentiomètre à courant alternatif de 73 périodes par seconde. Différents contrôles ont pu que dans tout le domaine de mesure, l'erreur relative ne dépasse pas 3%.

Les figures 5-7 montrent les conductibilités respectives des substances Ag_2S ¹⁹), Ag_2Se , Cu_2Se . Le comportement des sélénure et sulfure d'argent est foncièrement différent suivant la phase cristalline dans laquelle on se trouve. Dans la phase inférieure, ces deux combinaisons sont *semi-conductrices*. Au changement de phase, σ augmente brusquement, et sa variation avec la température change de signe, devenant semblable à celle d'un *métal*. Les valeurs absolues des conductivités spécifiques sont à la température ambiante, très différentes :

$$\begin{aligned} \text{Ag}_2\text{S} (20^\circ\text{C}) : & 2,5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1} \\ \text{Ag}_2\text{Se} (20^\circ\text{C}) : & 10^3 \quad \Omega^{-1}\text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

Mais comme Ag_2S possède une grande énergie d'activation, et présente au changement de phase une variation importante, (d'un facteur allant jusqu'à 10^3) la différence entre les deux conductivités dans la phase supérieure est moindre :

$$\begin{aligned} \text{Ag}_2\text{S} (200^\circ\text{C}) : & 3 \cdot 10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1} \\ \text{Ag}_2\text{Se} (200^\circ\text{C}) : & 1,5 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

Le comportement de Cu_2Se est très différent. Dans tout le domaine de température couvert par nos mesures, soit depuis la température de l'air liquide jusqu'à 450°C , Cu_2Se a un comportement métallique. σ présente à 170°C une légère discontinuité, mais le caractère de la conduction reste inchangé. L'influence de la stoechiométrie sur cette combinaison est

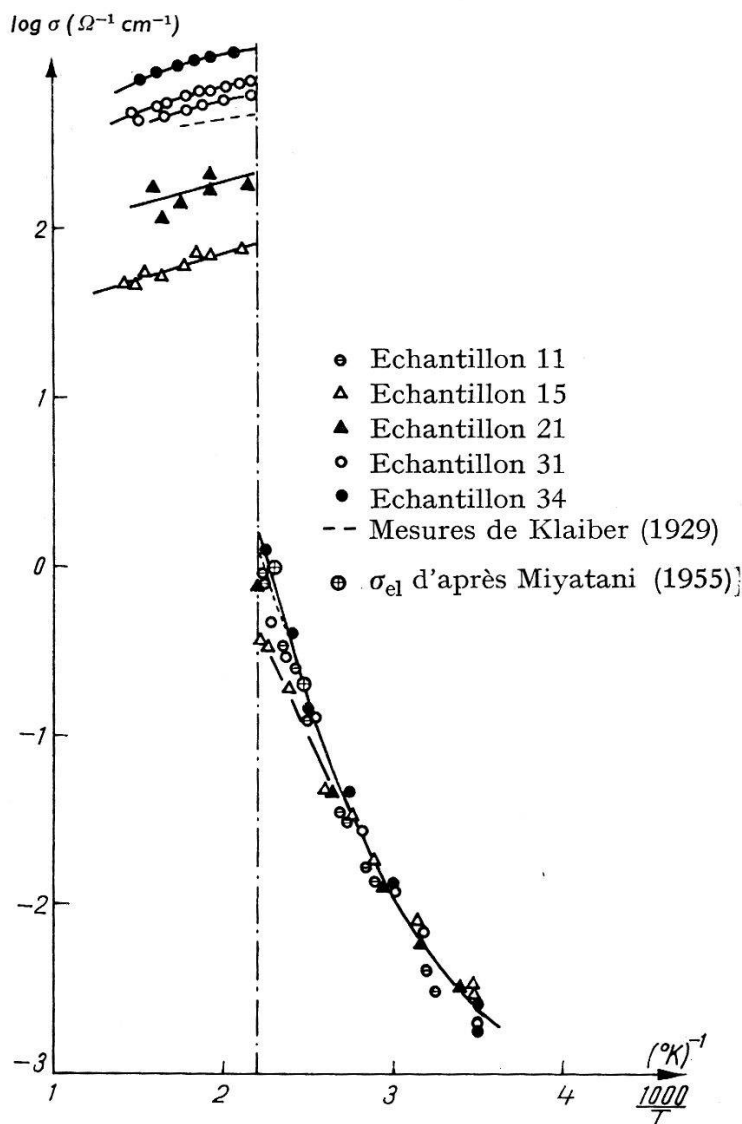


Fig. 5

Ag_2S . Conductivité électrique

illustré dans la figure 8 qui montre la conductibilité de quelques échantillons dont la composition varie de $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$ à Cu_2Se . Le défaut de cuivre accentue encore le caractère métallique; σ augmente jusqu'à $10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (pour $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$ à 20°C) et la discontinuité disparaît. Un pseudocaractère semi-conducteur peut être observé suivant le traitement thermique infligé au spécimen; c'est le cas de l'échantillon 6 dans la figure 8, mais ce phénomène est irréversible.

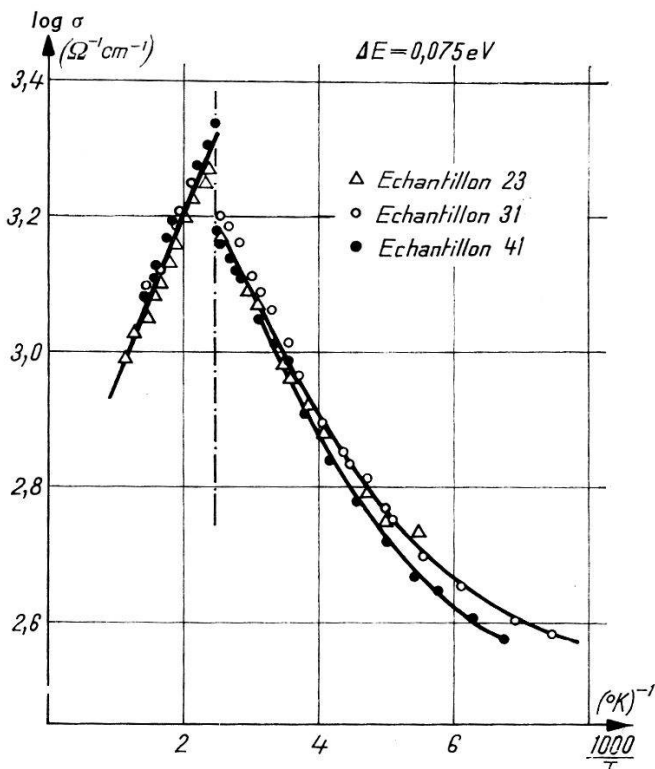


Fig. 6

Conductivité électrique de Ag_2Se

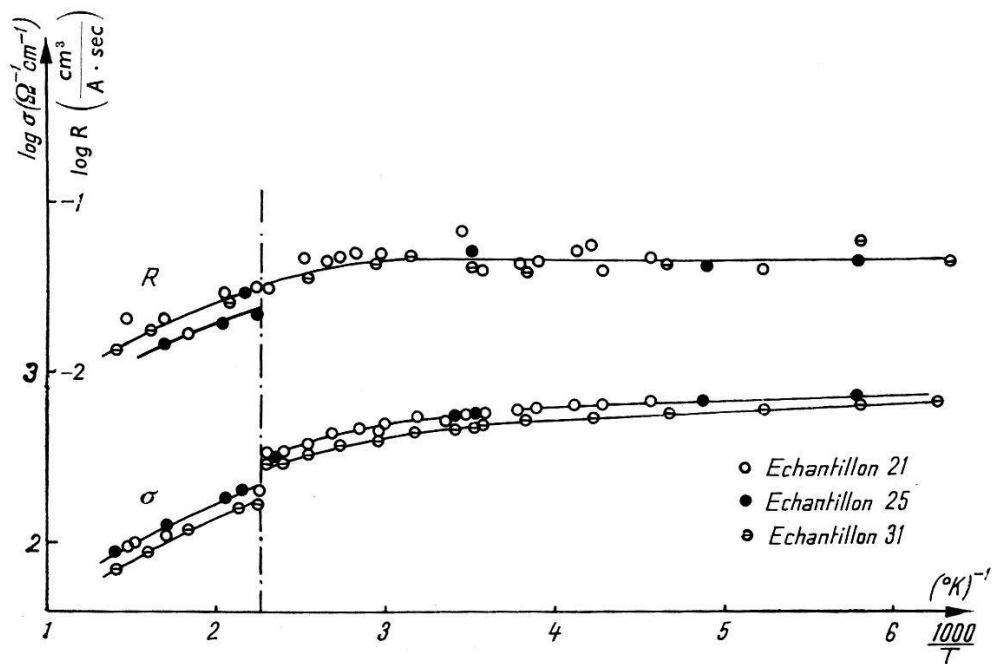


Fig. 7

Conductivité électrique et Effet Hall de Cu_2Se

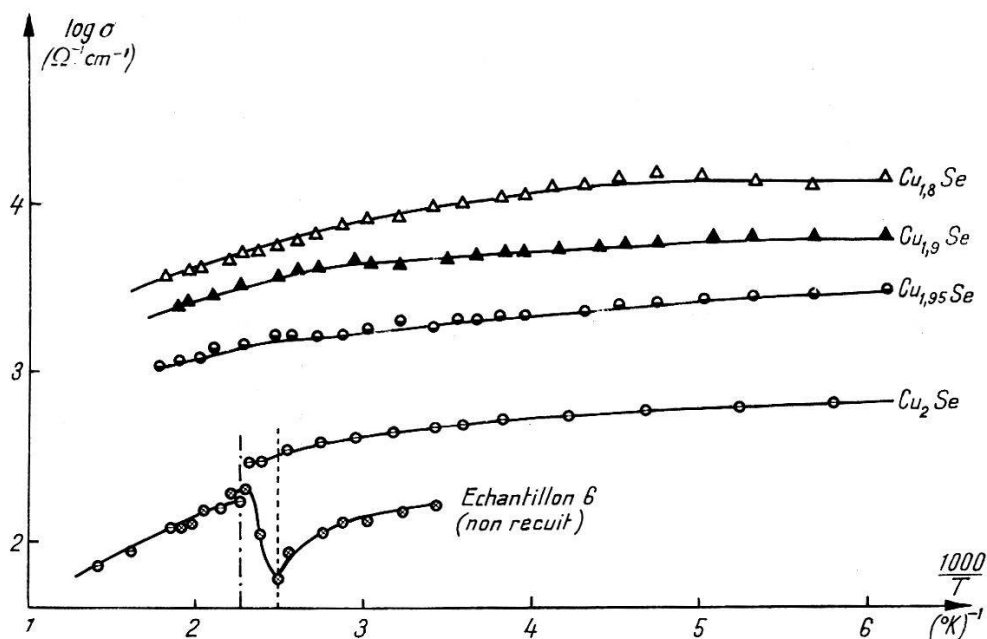


Fig. 8

Conductivité électrique de $\text{Cu}_{2-\Delta}\text{Se}$

23.3 Effet Hall; magnétorésistance

La constante de Hall R fut mesurée à l'aide de l'appareil décrit déjà au paragraphe 23.2.

De nombreux auteurs ont insisté sur l'importance de la géométrie, aussi les échantillons furent-ils toujours dimensionnés de façon que le rapport de la longueur à la largeur soit de 3 au moins. C'est en effet ce qui ressort des travaux de LIPPMANN et KUHRT²⁰⁾ d'une part, et DRABLE et WOLFE d'autre part²¹⁾.

Les mesures sont illustrées par les figures 7¹⁹⁾, 9 et 10. Les commentaires faits à propos de la conductivité restent valables.

Ag_2S et Ag_2Se

Ces deux combinaisons sont semi-conductrices dans la phase inférieure; la phase supérieure, par contre, semble présenter une conduction métallique. La diminution de R au point de transformation prouve une augmentation de la densité des porteurs libres. La figure 11 relative à Ag_2Se illustre ce fait de façon particulièrement nette. R reste en effet constant dans la phase supérieure, tant que la température ne dépasse pas 300°C ; c'est la limite de stabilité de la phase α que nous avons signalée déjà au paragraphe 11.

La constante de Hall est restée constamment négative pour tous les échantillons mesurés (on peut voir à ce propos, la théorie de HEBB⁹⁾). Des valeurs de R à basse température, on peut évaluer la concentration des impuretés. Pour Ag_2Se , la concentration d'impureté $N_D - N_A \cong 10^{17}\text{cm}^{-3}$.

La valeur correspondante pour Ag_2S n'a pas pu être déterminée, les résistances de contact de cette combinaison étant trop élevées pour permettre des mesures à basse température.

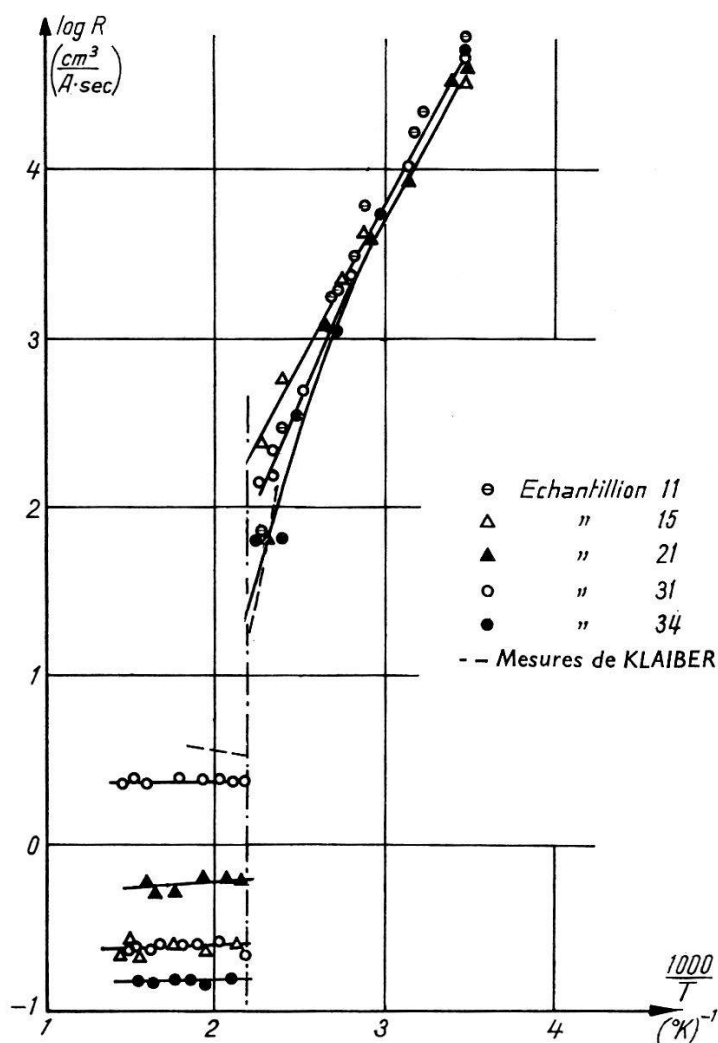


Fig. 9
Effet Hall de Ag_2S

Magnétorésistance de Ag_2Se

La variation magnétique transversale de la résistance (fig. 12) fut mesurée à basse température. Les mesures furent effectuées dans un champ magnétique de 8000 A/cm. L'effet maximum obtenu, 3%, est à la limite de la sensibilité de l'appareil de mesure, ce qui explique la forte dispersion des résultats.

Cu_2Se

La constante de Hall de ce composé est toujours positive, et indique un comportement métallique. Le signe + provient probablement d'un défaut en cuivre. La discontinuité à 170°C est faible, et n'indique pas de changement dans le mode de conduction.

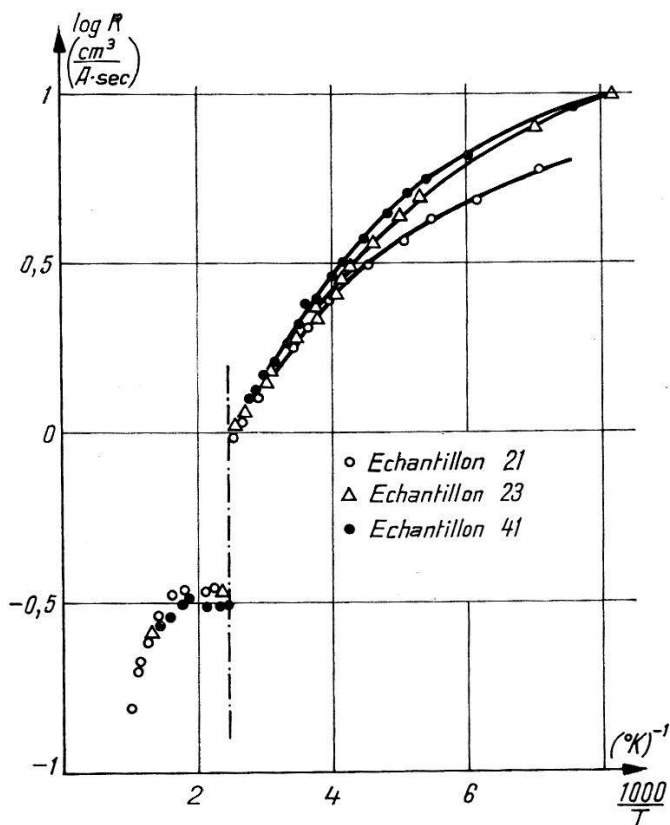


Fig. 10
Effet Hall de Ag_2Se

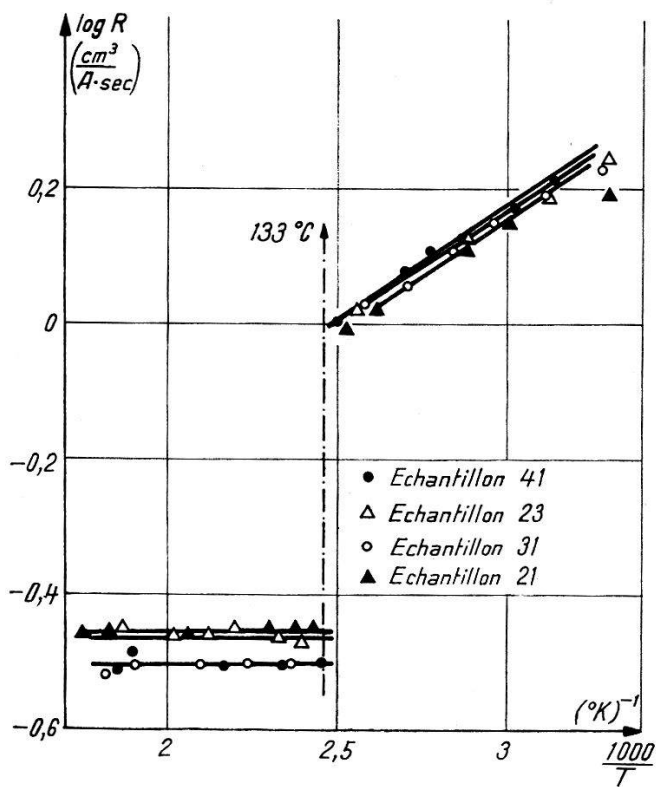


Fig. 11
Effet Hall de Ag_2Se au voisinage du point de transformation

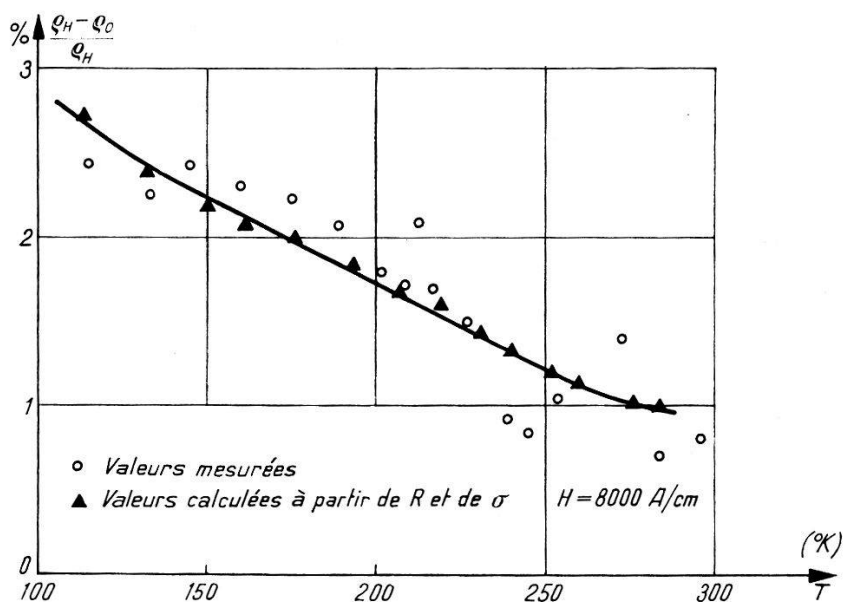


Fig. 12

Magnetorésistance de Ag_2Se

23.4. Tensions thermoélectriques

Les tensions thermoélectriques différentielles Θ furent mesurées pour les trois substances, avec l'aluminium comme métal de référence.

En théorie, on définit une valeur absolue Θ_0 à l'aide de la thermodynamique²²⁾:

$$\Theta_0 = \int_0^T \frac{\mu}{T} dT$$

où μ désigne la chaleur réversible ou de Thomson. Expérimentalement, la tension thermoélectrique absolue se mesure par rapport au plomb²³⁾.

Nous avons choisi l'aluminium car même à haute température il ne réagit pas du tout avec les substances en question. De plus, ses tensions thermoélectriques absolues sont faibles. Le principe de la méthode est simple: l'échantillon pressé entre 2 blocs d'Al est porté à la température T . On crée entre ses extrémités une différence de température ΔT à laquelle correspond une différence de potentiel ΔV . La représentation graphique $\Delta V(\Delta T)$ est une droite si les valeurs de ΔT sont suffisamment faibles ($< 5^\circ\text{C}$). La grandeur ΔV est mesurée par la méthode du zéro à l'aide d'un potentiomètre Rubicon sensible à $0,1 \mu\text{V}$. La température était stabilisée à $\pm 0,2^\circ\text{C}$ à l'aide d'un régleur Borel.

Les figures 13, 14 et 15²⁴⁾ illustrent ces mesures, où à nouveau la différence entre les deux phases est flagrante. Comme pour l'effet Hall, le signe des tensions thermoélectriques est négatif pour les sélénure et sulfure d'argent, tandis qu'il est positif pour le sélénure de cuivre. La valeur absolue de Θ est très grande dans le cas de Ag_2S ; à 0°C , les valeurs sont en effet proche de 1 mV/deg . Ag_2Se par contre, est plus difficile à

mesurer, car l'énergie d'activation est très faible, et de plus, à cause du changement de phase, les mesures dans le domaine de la conductivité

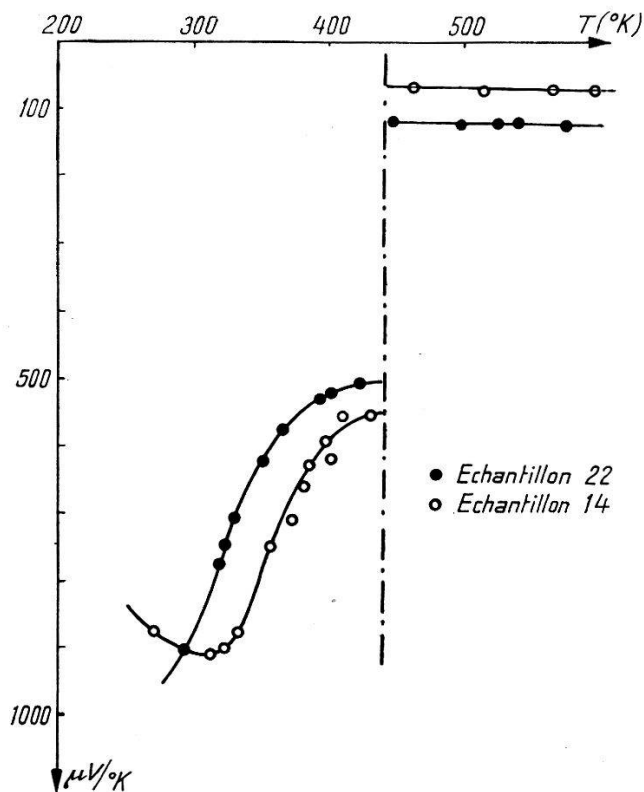


Fig. 13
Tensions Thermoélectriques $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Al}$

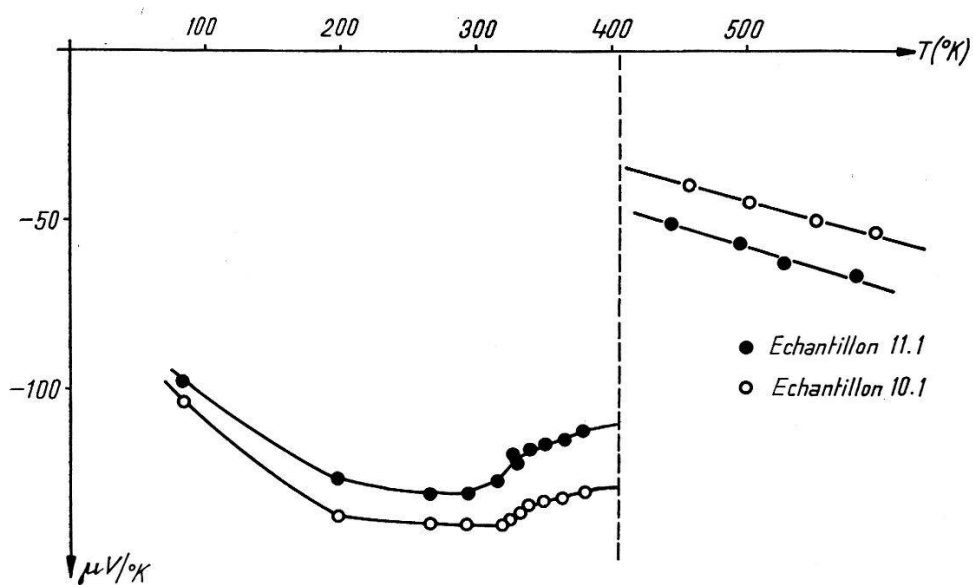


Fig. 14
Tensions Thermoélectriques $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Al}$

intrinsèque sont limitées à 130°C . Dans la phase α , la variation de θ est proportionnelle à la température; c'est en général ce que l'on observe

pour les métaux. Au cours d'une mesure, les propriétés du contact échantillon/Al ne restent pas constantes, même si l'on place entre les deux une couche d'indium très mince ($d \simeq 0,1$ mm). Ces variations du potentiel de contact sont la cause d'une certaine dispersion qui est bien supérieure à celle que l'on devrait obtenir à partir des droites $\Delta V(\Delta T)$.

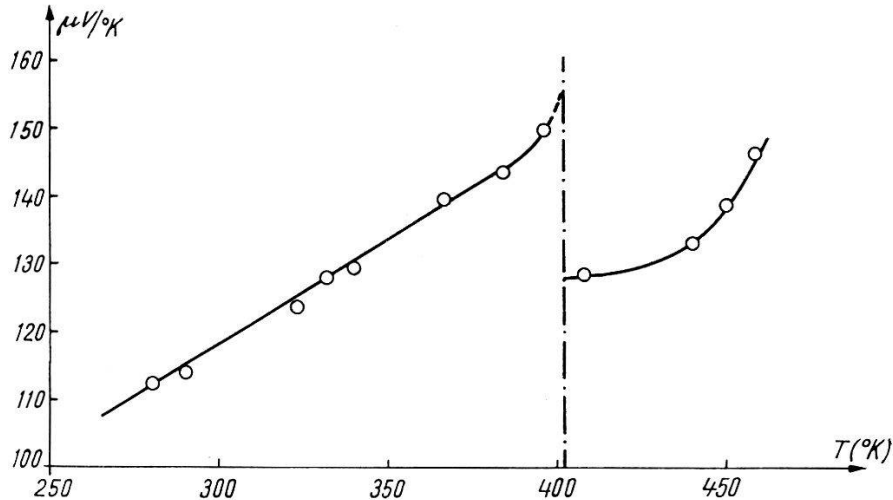


Fig. 15

Tensions thermoélectriques de $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Al}$

23.41. Mesure directe de la tension thermoélectrique $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}/\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$

La question du mode de conduction de Ag_2S et Ag_2Se sera discutée en détail par la suite. Il ressort cependant nettement des mesures discutées jusqu'ici que Ag_2S et Ag_2Se sont semi-conducteurs dans la phase inférieure et métalliques dans la phase supérieure. Le contact d'une phase α et d'une phase β est donc un contact métal/semi-conducteur idéal. On peut en effet le réaliser le long d'un même échantillon, sans soudure, ni apport de substance étrangère, ni contact avec l'atmosphère extérieure.

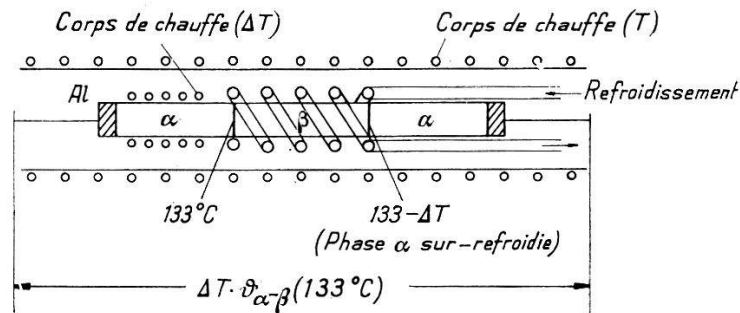


Fig. 16

Tensions thermoélectriques entre phases. (Ag_2Se)

La figure 16 montre schématiquement comment on peut, grâce à cette possibilité, mesurer les tensions thermo-électriques entre les 2 phases. On peut ainsi prouver que les contacts à l'indium employés n'étaient pas

nuisibles à la mesure. En effet, la valeur obtenue par mesure directe est la même que la valeur obtenue par différence, si l'on mesure les 2 phases séparément contre l'aluminium. La mesure directe n'est possible que parce que la phase supérieure peut être légèrement surrefroidie ($\simeq 10^\circ\text{C}$) pour quelques heures.

23.5. Caractéristique d'un contact $(\alpha-\beta)\text{-Ag}_2\text{S}$

La caractéristique courant-tension d'un contact $\alpha-\beta$ est représentée par la figure 17. Le passage direct du courant a lieu lorsque le métal est positif, comme on est en droit de l'attendre pour un élément formé d'un métal et d'un semi-conducteur du type n . Afin d'obtenir une certaine stabilité, les phases α et β doivent être portées à des températures respectives aussi

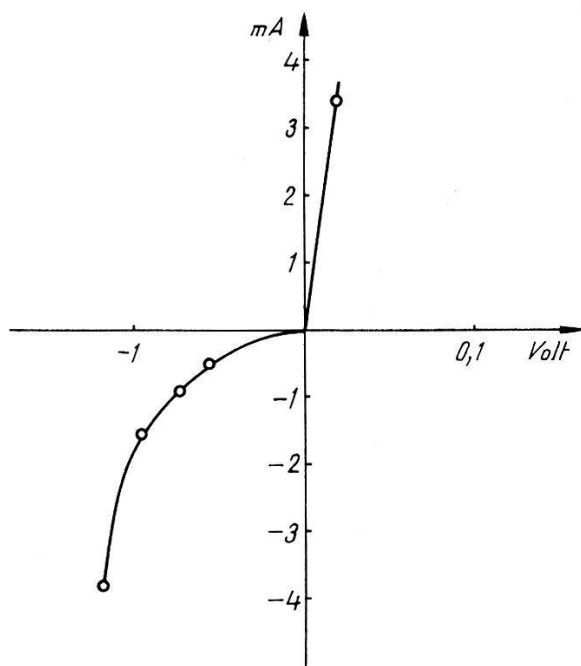


Fig. 17

Caractéristique courant-tension d'un contact $(\alpha-\beta)\text{-Ag}_2\text{S}$

voisines que possible du point de transformation. Cette expérience présente un intérêt certain. L'élément redresseur est en effet chimiquement homogène, et la caractéristique devient ohmique dès que la température est la même le long de tout l'échantillon. Le contact d'autre part, jouit de propriétés idéales.

23.6. Absorption optique de $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$

L'absorption infra-rouge de Ag_2S fut mesurée à l'aide d'un spectromètre Beckman entre $0,5$ et 2μ . Les valeurs reportées dans la figure 18 ne sont que des valeurs relatives. L'absorption d' Ag_2S est en effet trop grande pour que l'on puisse mesurer directement la transparence d'une

plaque mince; un échantillon de 0,1 mm d'épaisseur est complètement opaque. La mesure a été effectuée à l'aide de pastilles obtenues par compression d'une poudre de KBr dans laquelle on avait dilué quelques mg d'Ag₂S.

La détermination de la longueur d'onde limite λ_g est difficile, et la méthode employée varie avec les auteurs. Moss²⁵⁾ propose comme définition de λ_g le point de la courbe où la pente est maximum. KAUER²⁶⁾ em-

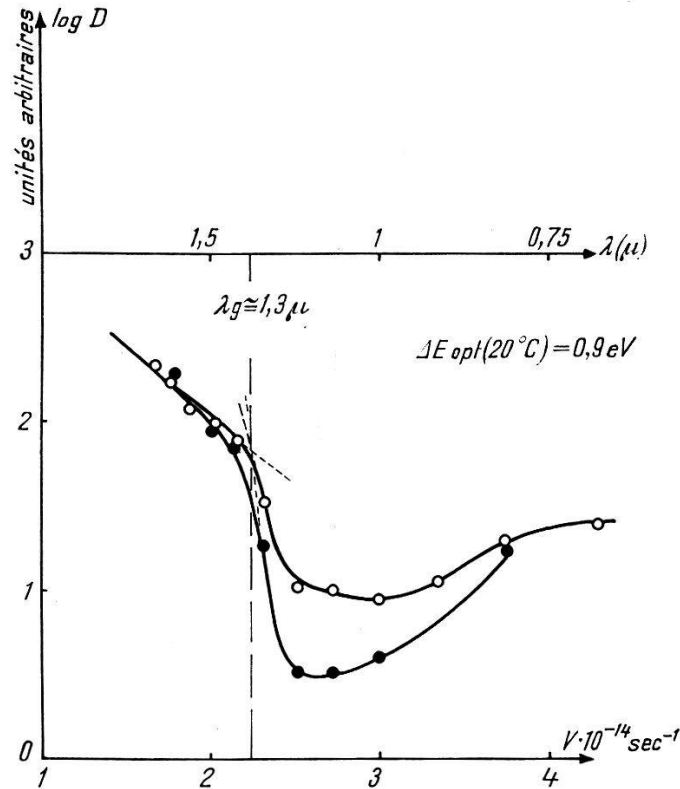


Fig. 18

Absorption optique de Ag₂S

ploie la méthode des tangentes illustrée dans la figure 18. La méthode de MAC FARLANE²⁷⁾ est inemployable ici, car on ne connaît pas la valeur absolue du coefficient d'absorption. Suivant la méthode employée, λ_g varie entre 1,3 et 1,35 μ . Cette valeur est en accord parfait avec celle donnée par Moss²⁸⁾, soit 1,35 μ .

23.7. Susceptibilité magnétique de Ag₂Se

La plupart des mesures décrites jusqu'ici se rapportaient à des phénomènes de transport. Il nous a paru important de mesurer en plus la susceptibilité magnétique χ . Celle-ci peut en effet nous renseigner utilement sur la qualité des échantillons et donner des précisions quant à la liaison chimique, et en particulier, en ce qui concerne la présence dans le réseau de molécules Se₂ ou de ions bivalents Ag⁺⁺ paramagnétiques.

La susceptibilité de Ag_2Se (fig. 19) est difficile à interpréter. Un calcul grossier à partir des valeurs atomiques montre que la susceptibilité mesurée est celle du réseau cristallin χ_g . La variation de χ_g avec la température étant différente dans les 2 phases, la valeur absolue l'est probablement aussi. La petite variation paramagnétique observée au changement de phase peut donc aussi bien provenir d'une variation de χ_g que d'une augmentation de la densité des porteurs.

La susceptibilité par gramme a été calculée à partir de la densité ($\rho = 8,25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) mesurée par la méthode picnométrique.

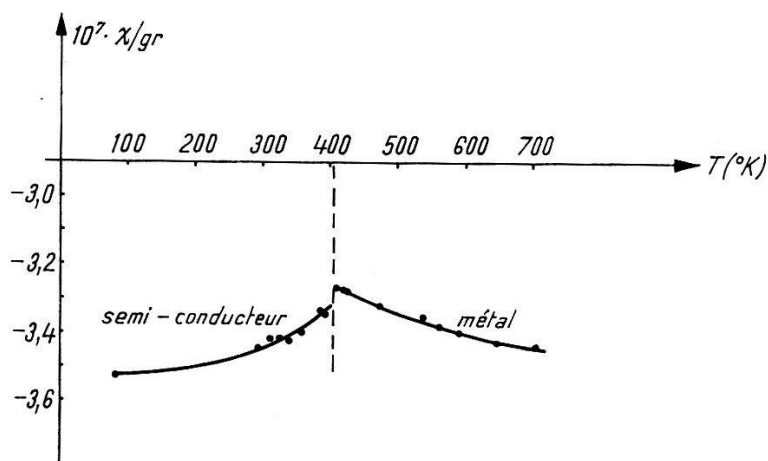


Fig. 19

Susceptibilité magnétique de Ag_2Se

Cette mesure de χ permet d'exclure la présence de ions Ag^{++} ; elle ne permet malheureusement pas de conclure quant à la présence de molécules Se_2 , sur lesquelles s'appuie HEBB⁹⁾ pour expliquer la conduction de type n de Ag_2Se .

23.8. Mode de conduction; essais de dotation

Les mesures décrites jusqu'ici prouvent que la conduction est toujours de même type: Ag_2S et Ag_2Se sont toujours de type n , tandis que Cu_2Se présente une conduction par trous. On interprète en général ces faits par la présence d'un excès d'argent dans le réseau d' Ag_2S (HEBB) et d'un défaut de cuivre dans Cu_2Se . Si cette explication est satisfaisante dans le cas du Cu_2Se , il n'en est pas du tout de même pour Ag_2S et Ag_2Se . L'expérience montre en effet de façon certaine que de ces deux composés, une certaine quantité d'Ag précipite au moment de la solidification; cet argent apparaît à la surface; on a donc la formation de défauts de Schottky dans le réseau.

La solution proposée par HEBB est ingénieuse, mais difficile à prouver expérimentalement. D'après lui, une partie du soufre se trouverait dans le réseau, non pas lié à l'Ag, mais sous forme de molécules de S_2 . (Des essais tendant à prouver la présence de ces molécules S_2 paramagnétiques

par des mesures de susceptibilité n'ont pas réussi, la concentration étant trop faible.) On a donc deux processus différents qui, si l'on tient compte de la condition de neutralité pour tout le cristal, auront des effets contraires sur la densité des porteurs.

1. L'argent ne peut en effet quitter le cristal que sous forme atomique et non ionique; cette neutralisation aura lieu à l'aide d'un électron provenant d'un des ions S^{--} qui se transformera en ion S^- ; celui-ci agira comme piège à électron et donnera une conduction de type p . En principe, la neutralisation d'un ion Ag^+ quittant le réseau pourrait avoir lieu également par l'intermédiaire d'un ion Ag^+ devenant Ag^{++} ; les mesures de susceptibilité magnétique ont permis d'exclure ce dernier cas.

2. La formation d'une molécule S_2 à partir de deux ions S^- libère 4 électrons qui contribueront à la conduction. Ces électrons graviteront probablement autour de ions Ag^+ , ce qui permet de parler d'un excès d'argent métallique.

Suivant la quantité d'Ag perdue par ségrégation, l'un des processus l'emportera et la conduction sera de type n ou p .

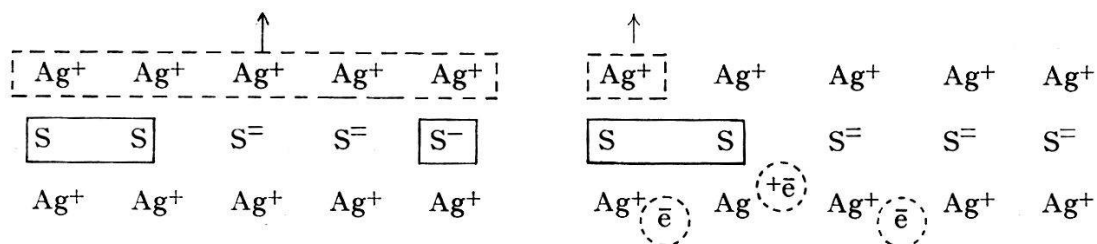


Fig. 20a) type p

Fig. 20b) type n

La figure 20a) traite du cas où la ségrégation d'argent très forte l'emporte; la conduction sera du type p (Cu_2Se). Le cas inverse qui pourrait s'appliquer à Ag_2S et Ag_2Se fait l'objet de la figure 20b). On a dans ce cas des électrons en surplus qui, s'ils sont liés à des ions Ag^+ , justifient l'hypothèse d'un excès d'Ag métallique.

Si l'on chauffe un échantillon de type n dans un milieu riche en vapeurs de soufre, la conductivité diminue car des électrons libres seront alors piégés par les atomes électronégatifs de soufre, les transformant en ions S^- . Ce résultat est en accord avec les expériences de REINHOLD et MOEH-RING²⁹). Si la concentration de soufre augmente au-delà d'une certaine limite, on devrait obtenir finalement une conduction de type p ; cette dernière est probablement masquée par la conduction ionique qui augmente rapidement avec l'excès de soufre.

La conductivité d' Ag_2S offre une particularité qui nous semble parler en faveur de l'hypothèse formulée par HEBB. La conduction par impuretés est toujours la même, quel que soit l'échantillon (fig. 5); ceci pourrait provenir de la formation de ces molécules S_2 dont la concentration serait avant tout une fonction de la température.

Essais de dotation

La conduction de Ag_2S à basse température étant difficile à mesurer, nous avons limité nos essais à Ag_2Se . Au moyen du procédé dit de «zone leveling», nous avons ajouté à Ag_2Se des concentrations de Se allant de 10^{18} à 10^{20} atomes par cm^3 . Le Se semble s'incorporer au cristal, mais la conduction reste de type n et ne subit pas de variation importante. Il semble donc que le Se s'incorpore au cristal sous forme d'atomes neutres ou de molécules (év. Se_2); c'est ce qui ressort également des travaux de DEREN³⁰).

Des essais parallèles avec Cu_2Se eurent le même insuccès. La solubilité du cuivre dans Cu_2Se étant nulle, nous avons essayé de doter le cristal d'impuretés métalliques bivalentes. Nous avons choisi le Cd, le rayon de Cd^{++} étant très proche de celui de Cu^+ . Le cadmium s'incorpore au cristal, mais une quantité approximativement correspondante de cuivre apparaît à la surface et la conduction reste de type p .

III. Evaluation et interprétation des résultats expérimentaux*31. Ag_2Se , phase inférieure ou semi-conductrice*

Les mesures décrites au chapitre précédent prouvent que Ag_2Se est un semi-conducteur dans le domaine d'existence de la phase β . Nos échantillons présentent une conduction intrinsèque à partir de 50°C environ. Nous limiterons donc nos calculs pour cette phase au domaine de température compris entre 50°C et 130°C .

La méthode d'évaluation employée a été décrite de façon détaillée par BUSCH et WINKLER³¹). Nous nous contenterons ici d'en rappeler le principe. Sa validité est soumise aux hypothèses suivantes:

- a) le semi-conducteur est intrinsèque et non dégénéré;
- b) les surfaces d'énergie constante $E(\mathbf{K})$ sont sphériques;
- c) la diffusion des électrons est due aux phonons acoustiques;
- d) les masses effectives, de même que le rapport entre les mobilités des électrons et celles des trous sont indépendantes de la température.

Un semi-conducteur répondant à ces hypothèses peut être défini par les paramètres énumérés ci-dessous:

- I Energie d'activation $\Delta E = \Delta E_0 - aT$.
- II Mobilité des électrons $\mu_n(T)$ et des trous $\mu_p(T)$.
- III Degrés de liberté moyens $f_{n,p}$ ($f = m_0/m^*$).
- IV Concentration des porteurs $n_i(T) = p_i(T)$.

Avec l'emploi de ces notations, les formules relatives à la conductivité électrique σ , à l'effet Hall R et aux tensions thermoélectriques différentielles Θ prennent la forme suivante:

$$\sigma = e n_i (\mu_n + \mu_p) \quad (1)$$

$$R = -\frac{3\pi}{8} \cdot \frac{1}{e n_i} \cdot \frac{\mu_n - \mu_p}{\mu_n + \mu_p} \quad (2)$$

$$\Theta = -\frac{k}{e} \left[\frac{\mu_n - \mu_p}{\mu_n + \mu_p} \left(\frac{\Delta E_0}{2kT} + 2 - \frac{a}{2k} \right) - \frac{3}{4} \ln \frac{f_n}{f_p} \right] \quad (3)$$

n_i est défini par la formule (4)

$$n_i = p_i = 2 \left[\frac{2\pi m_0 k}{h^2} \right]^{3/2} \left[\frac{1}{f_n f_p} \right]^{3/4} \cdot T^{3/2} \cdot e^{-\Delta E_0/2kT} \quad (4)$$

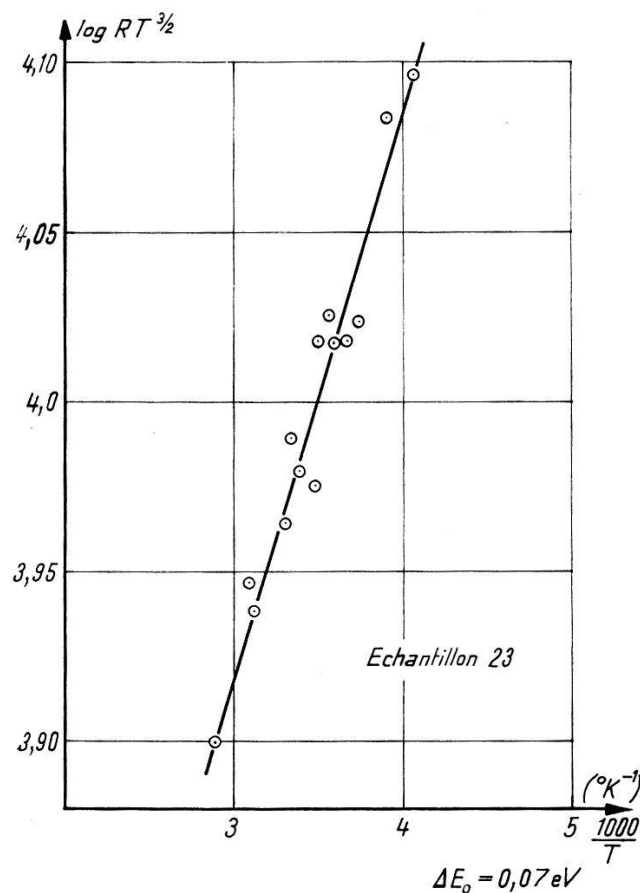


Fig. 21. Effet Hall de Ag_2Se

où m_0 est la masse de l'électron, h et k les constantes de PLANCK et de BOLTZMANN.

Si l'on mesure les grandeurs définies par les équations (1)–(3) en fonction de la température, on peut calculer les valeurs des paramètres I–IV. Indiquons brièvement la marche à suivre. On détermine:

1° L'énergie d'activation ΔE_0 à partir de la représentation graphique $\ln(RT^{3/2}) = f(1/T)$ basée sur la formule (2) (voir fig. 21).

2° Le rapport des mobilités $\mu = \mu_n/\mu_p$ à partir de la variation avec la température des tensions thermoélectriques. En effet, d'après (3) la représentation $\partial\Theta/\partial 1/T$ est une droite dont la pente $(\mu - 1)/(\mu + 1) \Delta E_0/2e$ permet de déterminer μ connaissant ΔE_0 (fig. 22).

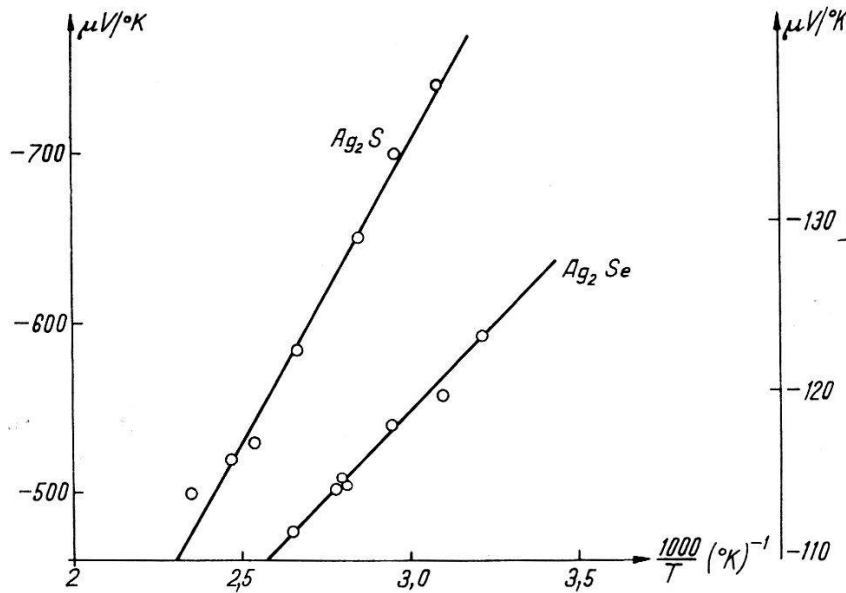


Fig. 22

Tensions thermoélectriques de Ag_2S et Ag_2Se

3° La figure 22 livre en plus la variation de l'énergie d'activation avec la température. En effet, l'équation $\Theta(T) = 0$ est satisfaite pour :

$$a = \frac{\Delta E_0}{T_0} + 4k - \frac{3}{5}k \frac{\mu+1}{\mu-1} \log \mu. \quad (5)$$

4° Les mobilités peuvent être calculées à partir de (2) et (3) dès que μ est connu :

$$\mu_n = \mu \cdot \mu_p \quad (6)$$

$$\mu_p = \frac{8}{3\pi} |R_i| \sigma_i \cdot \frac{1}{\mu-1}. \quad (7)$$

5° Les concentrations électroniques et les degrés de liberté $f_{n,p}$ seront déterminés à partir de (1) et (4) :

$$n_i = \frac{\sigma_i}{e(\mu_n + \mu_p)} \quad (8)$$

$$\left. \begin{aligned} f_n &= \mu^{1/5} (4,82 \cdot 10^{15} T^{3/2}) \frac{1}{n_i} e^{-\frac{\Delta E_0 - aT}{2kT}} \\ f_p &= f_n \mu^{-2/5} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Ce formalisme livre les valeurs suivantes :

$$\Delta E_0 = 0,07 \text{ eV} \quad \mu = 3,8 \quad a \simeq 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ eV/degé.}$$

Les grandeurs dépendantes de la température sont résumées par le tableau II.

Tableau II
Paramètres de β -Ag₂Se

T °K	σ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	R cm^3 $A \cdot \text{sec}$	μ_n cm^2 $V \text{ sec}$	μ_p cm^2 $V \cdot \text{sec}$	$n_i = p_i$ cm^{-3}	$f_n = \frac{m_0}{m_n^*}$	$f_p = \frac{m_0}{m_p^*}$
349	$1,29 \cdot 10^3$	1,34	1990	523	$3,2 \cdot 10^{18}$	3,0	1,76
359	$1,33 \cdot 10^3$	1,285	1970	518	$3,35 \cdot 10^{18}$	3,02	1,77
371	$1,38 \cdot 10^3$	1,21	1920	505	$3,56 \cdot 10^{18}$	3,13	1,86
387	$1,45 \cdot 10^3$	1,07	1790	472	$4,01 \cdot 10^{18}$	3,08	1,81
401	$1,52 \cdot 10^3$	1,01	1760	463	$4,28 \cdot 10^{18}$	3,10	1,83

Il ressort de ces valeurs que la condition de validité d) relative à l'indépendance de $f_{n,p}$ vis-à-vis de la température est remplie. La question de la dispersion thermique des électrons est plus difficile à trancher; en effet, le domaine de température couvert est trop faible pour que la

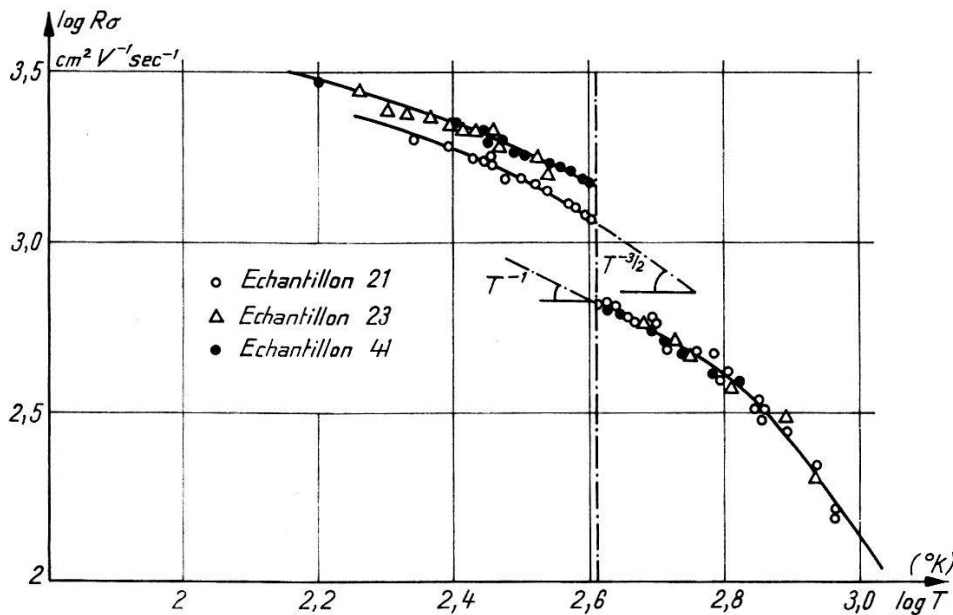


Fig. 23

Mobilités dans Ag₂Se

figure 23 puisse livrer avec exactitude la dépendance $\mu_n(T)$. Les mobilités devraient varier proportionnellement à $T^{-3/2}$, ce qui est le cas aux températures légèrement inférieures à 133°C.

Les résultats trouvés dans la littérature se prêtent mal à une comparaison. MIYATANI³²⁾ indique en effet pour la phase β à 130°C les valeurs suivantes:

$$\mu_n = 810 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}; \quad f_n = 9.$$

Il nous semble cependant que des valeurs mesurées si près du point de transformation sont sujettes à caution.

La mesure de la magnétorésistance $\Delta\rho/\rho_H$ permet de prouver de façon simple l'absence de conduction ionique perceptible dans Ag_2Se . Il suffit à cet effet de comparer les valeurs mesurées pour $\Delta\rho/\rho_H$ avec celles calculées pour un semi-conducteur électronique pur à partir de R et de σ . Les équations pour le coefficient de Hall et la conductivité électrique peuvent en effet, dans le cas d'une conduction mixte par électrons et par ions être mises sous la forme suivante:

$$i_{\text{tot}} = (\sigma_{\text{el}} + \sigma_{\text{ion}}) \varepsilon \quad (10)$$

$$V_{\text{Hall}} = R_m i_{\text{tot}} \cdot H = R_{\text{el}} \cdot i_{\text{el}} \cdot H \quad (11)$$

où ε est le champ électrique, i_{ion} et i_{el} les densités respectives de courant dues aux électrons et aux ions. L'équation (11) montre que la valeur mesurée de l'effet Hall R_m est différente de la valeur vraie R_{el} , et ceci, bien que l'effet Hall soit uniquement dû aux électrons. ($R_{\text{el}} = R_m i_{\text{total}}/i_{\text{el}}$).

La valeur de la magnétorésistance pour un semi-conducteur de type n obéit à l'équation (12) où l'on admet que la magnétorésistance est due uniquement aux électrons. (μ_n = mobilité des électrons).

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_H} = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_{0\text{el}}} = c_1 \mu_n^2 H^2. \quad (12)$$

On peut remplacer alors μ_n par le produit $R_{\text{el}} \cdot \sigma_{\text{el}}$ et remarquer que le produit des valeurs mesurées $R_m \sigma_m$ est invariant et reste juste quel que soit le rapport $\sigma_{\text{el}}/\sigma_{\text{tot}}$:

$$\mu_n = R_m \sigma_m \equiv R_{\text{el}} \cdot \sigma_{\text{el}}. \quad (13)$$

L'équation (12) devient alors:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_{0\text{el}}} = c R_m^2 \sigma_m^2 H^2. \quad (14)$$

Le calcul nous livre donc la valeur de $\Delta\sigma/\sigma_{0\text{el}}$ tandis que la mesure directe conduit évidemment à la grandeur:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_{0\text{tot}}} = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_{0\text{el}} + \sigma_{\text{ion}}}. \quad (15)$$

Dans le cas de Ag_2Se , la figure 12 montre qu'il n'y a pas de déviation systématique entre ces deux grandeurs, ce qui prouve qu'en première approximation du moins,

$$\sigma_{\text{ion}} \cong 0. \quad (16)$$

32. Ag_2S , phase inférieure, semi-conductrice

Les remarques faites au § 12 invitent à la prudence. En effet, si les différents auteurs furent rapidement d'accord pour admettre la conduction électronique de Ag_2Se , il n'en est pas de même de Ag_2S . Il ressort en effet indubitablement des travaux récents de WAGNER, HEBB et MIYATANI que ce composé présente une conduction mixte; le rapport entre les conductivités ionique et électronique varie fortement avec la concentration. On se rappelle en effet que Ag_2S a une forte tendance à cristalliser suivant la formule $Ag_{2-\epsilon}S$. Les échantillons présentant un excès de soufre ont une conductivité fortement ionique σ_{ion} . Les échantillons saturés en argent présentent par contre une conductivité électronique presque pure (σ_{el}), le rapport σ_{ion}/σ_{el} étant de l'ordre de quelques %. Tous les stades intermédiaires sont également possibles.

Les deux modes de conduction furent séparés par des mesures de polarisation à l'aide de la cellule galvanique $Ag/AgI/Ag_2S/Pt^{10}$. Nous mesurons par contre la conductivité totale $\sigma_{ion} + \sigma_{el}$. Cependant, la figure 5, dans laquelle nous avons reporté les valeurs données par MIYATANI pour σ_{el} d'un spécimen saturé en Ag, prouve que la conduction dans le cas de nos échantillons est électronique. L'accord entre ces deux méthodes de mesure cependant très différentes est en effet excellent. L'échantillon 34 par exemple conduit uniquement par électrons; les autres spécimens présentent dans tous les cas une conduction ionique inférieure à 5% de la conduction totale. Ces résultats ne sont évidemment valables que dans la partie supérieure de la phase β , soit de 100°C à 180°C environ. L'énergie d'activation de la conduction électronique ΔE_{el} est en effet supérieure à celle admise généralement pour ΔE_{ion} soit 0,8 eV; aussi, à basse température, le % de conduction ionique augmente rapidement.

Nous limiterons nos calculs à l'échantillon 34 et montrerons que les différentes mesures pour σ , R , Θ et l'absorption optique, permettent de déterminer un système consistant de paramètres pour la phase semi-conductrice. Ce résultat justifie notre hypothèse de la conductivité électronique. En effet, l'absorption optique dans le domaine des longueurs d'ondes mesurées est un effet purement électronique, tandis que la conductivité σ , l'effet Hall R , aussi bien que les tensions thermo-électriques, sont influencées par la conduction ionique. Ce fait est évident pour R et σ , mais moins connu en ce qui concerne la tension thermo-électrique; on peut lire à ce sujet la publication de PATRICK et LAWSON³³).

Appliquant à $\beta-Ag_2S$ la méthode d'évaluation décrite au § 31. à propos de Ag_2Se , on obtient pour ΔE_0 , μ et a où μ est le rapport des mobilités, et a la variation de l'énergie d'activation par degré, les valeurs suivantes:

$$\Delta E_0 = 1,3 \text{ eV} \quad \mu = 3,4 \quad a = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ eV/degré.}$$

L'absorption optique donne pour ΔE (300° K) la valeur de 0,9 eV. Si l'on calcule ΔE_{opt} ($T = 0^\circ \text{K}$) à partir de la relation $\Delta E = \Delta E_0 - aT$ en prenant pour a la valeur tirée des tensions thermoélectriques on obtient la valeur

$$\Delta E_{0\text{opt}} = 1,34 \text{ eV.}$$

L'accord avec ΔE_0 est excellent, mais on ne doit pas y accorder une importance exagérée; en effet, du fait des transmissions indirectes dues à l'interaction phonons-électrons, ΔE_{opt} ne doit pas nécessairement coïncider avec $\Delta E_{\text{électrique}}$.

Le tableau III résume les valeurs des mobilités, concentrations et masses effectives.

Tableau III

Paramètres de $\beta - \text{Ag}_2\text{S}$

T °K	σ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	R $\frac{\text{cm}^3}{\text{A sec}}$	μ_n $\frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{sec}}$	μ_p $\frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{sec}}$	$n_i = p_i$ cm^{-3}	$f_n = \frac{m_0}{m_n^*}$	$f_p = \frac{m_0}{m_p^*}$
365	$4,8 \cdot 10^{-2}$	1100	63,5	18,7	$3,7 \cdot 10^{15}$	0,22	0,13
400	$1,45 \cdot 10^{-1}$	356	62,5	18,4	$1,1 \cdot 10^{16}$	0,35	0,21
431	$7,1 \cdot 10^{-1}$	66,2	57	17	$6 \cdot 10^{16}$	0,29	0,18

La figure 24 montre que en première approximation du moins, la dispersion des électrons obéit à une loi en $T^{-3/2}$ ce qui indique une dispersion par phonons acoustiques.

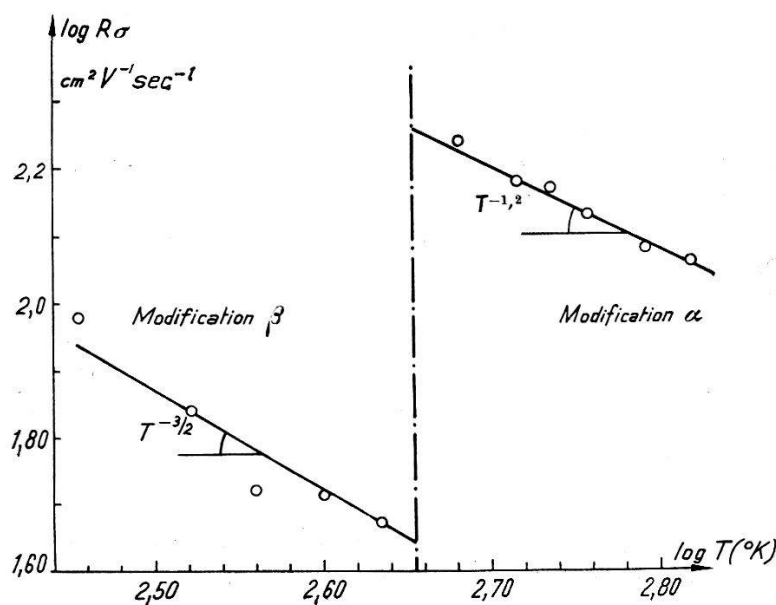


Fig. 24
Mobilités dans Ag_2S

33. Quelques remarques à propos du changement de phase

Après l'étude de la phase β , un travail complet se devrait de rechercher les causes même du polymorphisme. D'après les principes de la thermodynamique, la stabilité d'une modification est liée suivant les conditions limites aux minima de l'une des fonctions d'états F ou G . En général les variations de volume sont si faibles que l'on peut sans erreur notable travailler avec la fonction F , surtout si l'on est à la pression atmosphérique. La différence d'énergie par mole entre les deux modifications prend alors la forme suivante :

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (17)$$

où S est l'entropie et U l'énergie interne. T_c , la température du point de transformation, est déterminée par l'équation

$$\Delta F(T_c) = 0 \quad (18)$$

La courbe représentative de $\Delta F(T)$ peut en principe (voir p. ex. G. FISCHER³⁴) être construite si l'on mesure la chaleur de transformation ou la chaleur spécifique. Il n'existe cependant pas à notre connaissance de mesures systématiques de ces grandeurs pour Ag_2S ou Cu_2Se .

Le polymorphisme est un phénomène très courant, ce qui prouve que souvent une structure déterminée ne correspond pas à un minimum absolu, mais seulement à un minimum relatif de la fonction d'état. L'énergie interne du cristal se compose en effet de différentes contributions et en particulier de

- E_I l'énergie des atomes libres
- E_{II} l'énergie de liaison
- E_{III} l'énergie de vibration
- E_F l'énergie de Fermi des électrons

E_F par exemple est minimum dans le cas d'un semi-conducteur puisque l'énergie subit une discontinuité à la limite d'une bande. La transformation semi-conducteur – métal est donc à ce point de vue défavorable. Les différents exemples de polymorphisme rencontrés dans la nature obéissent la plupart à la règle de BÜRGER³⁵) d'après laquelle la modification stable à basse température est celle qui correspond au nombre de coordination le plus grand; les exceptions connues sont le fer (α - β), le chrome et l'étain. Ag_2S et Ag_2Se par contre obéissent à cette loi; en effet, le nombre de coordinations est en moyenne de 8 dans la phase β et de 4 dans la phase α pour les atomes de Se qui déterminent la géométrie du réseau.

Les mesures de HOSHINO³⁶⁾ semblent indiquer que l'énergie de vibration peut dans le cas de Ag_2S et Ag_2Se jouer un rôle important. En effet, les mesures de noircissement de films de rayons X qu'il a effectuées pour le iodure d'argent prouvent que le déplacement moyen des atomes d'argent dans cette structure semblable à celle de Ag_2S , est considérable. A 200°C la valeur moyenne de ce déplacement dû aux vibrations thermiques est de $0,3 \text{ \AA}$.

La cellule élémentaire de la phase inférieure β étant plus grande, l'amplitude des vibrations l'est certainement aussi. On pourrait donc supposer que la contraction du réseau lors du changement de phase a pour but de diminuer cette énergie de vibration. Ceci n'est évidemment qu'une spéculation gratuite.

34. *Interprétation des mesures relatives à $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$, Cu_2Se*

Toutes les mesures électriques, soient celles de l'effet Hall, de la conductivité électrique et des tensions thermoélectriques indiquent par leur allure un comportement métallique pour $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ et $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ ainsi que pour Cu_2Se dans tout le domaine de température mesuré. L'effet Hall est pratiquement constant, le coefficient de variation de la conductivité σ avec la température est négatif, et les tensions thermoélectriques sont proportionnelles à la température. En outre, les mobilités obéissent à une loi en T^{-1} approximativement, comme pour un métal.

Ces résultats, illustrés par les figures 5–11 sont cependant difficiles à évaluer tant que l'on a pas de renseignements plus précis quant au mode de conduction. Les formules pour l'effet Hall dépendent en effet essentiellement de la position relative des différentes bandes d'énergie. La formule habituelle.

$$|R| = \frac{1}{ne} \quad (19)$$

reste en effet valable dans le cas général d'une conduction à l'intérieur d'une seule bande, tant que les surfaces d'énergie constante sont de la forme générale

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x^2}{m_{xx}^*} + \frac{k_y^2}{m_{yy}^*} + \frac{k_z^2}{m_{zz}^*} \right). \quad (20)$$

La formule (19) n'est plus applicable par contre dès qu'il y a recouvrement de deux bandes. Dans ce cas, si n_1 est la concentration des électrons de masse m_1^* dans la bande supérieure et n_2 la concentration des trous de masse m_2^* , la formule (19) doit être remplacée par (21) où $f_i = \frac{m_0}{m_i^*}$:

$$R = - \frac{1}{e} \frac{n_1 f_1^2 - n_2 f_2^2}{(n_1 f_1 + n_2 f_2)^2}. \quad (21)$$

L'étude des zones de BRILLOUIN³⁷⁾ prouve que l'on devrait très pro-

bablement appliquer (21) dans le cas qui nous occupe. Ne connaissant pas les valeurs des masses effectives, on en est réduit à employer la formule élémentaire qui livre alors les valeurs résumées par le tableau IV, où les mobilités sont égales au produit $R\sigma$.

Tableau IV
Concentrations électroniques et mobilités

	T ° K	σ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	R $\frac{\text{cm}^3}{A \cdot \text{sec}}$	$\frac{\mu_n, p}{\text{cm}^2}$ $\frac{\text{cm}^2}{V \cdot \text{sec}}$	n, p (cm^{-3})
Ag ₂ S	500	$1 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	160 (μ_n)	$4 \cdot 10^{19}$ (électrons)
Ag ₂ Se	500	$1,68 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^{-1}$	530 (μ_n)	$2 \cdot 10^{19}$ (électrons)
Cu ₂ Se	334	$5 \cdot 10^2$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	22 (μ_p)	$1,4 \cdot 10^{20}$ (trous)

Les valeurs trouvées pour la mobilité de Cu₂Se sont du même ordre de grandeur que celles indiquées dans la littérature pour les métaux, soit 50 pour l'argent, 40 pour le sodium, – 5 pour le plomb par exemple. Ag₂S et Ag₂Se par contre possèdent des mobilités plus élevées, indiquant probablement une masse effective petite. C'est ce que trouvent d'ailleurs MIYATANI et WAGNER qui donnent les valeurs suivantes pour Ag₂S et Ag₂Se à 200°C :

$$\text{MIYATANI}^{32)} : \alpha\text{-Ag}_2\text{Se} : m^* = 0,174 ; f \cong 6$$

$$\text{WAGNER}^{14)} : \alpha\text{-Ag}_2\text{Se} : m^* = 0,22 ; f \cong 4,5$$

Ces valeurs sont évidemment loin de celle du bismuth, ($f = 120$, $\mu = 5 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$) qui est un cas extrême, mais indiquent que probablement, on a une conduction à l'intérieur de 2 bandes se recouvrant faiblement.

Les mesures relatives à Cu₂Se sont difficiles à interpréter. La conductivité diminue à mesure que l'on se rapproche de la stoechiométrie, mais le caractère de la conduction semble rester métallique. Cu₂Se ayant dans les 2 phases une structure à faces centrées devrait cependant être semi-conducteur, et nous pensons que la conduction pseudo-métallique provient du manque de stoechiométrie. Des mesures d'absorption optique jusqu'à 16 μ ne permirent cependant pas la mise en évidence d'une énergie d'activation. Cette dernière devrait d'après une tendance générale aux semi-conducteurs intermétalliques, être supérieure à celle de Ag₂Se. On ne peut invoquer ici l'effet dit des métaux lourds qui agirait en sens opposé.

Une autre possibilité est semblable à celle invoquée par HARBEKE et LAUTZ³⁸⁾ à propos de l'influence du cuivre sur les propriétés de Ga₂Te₃. Dans le cas de cette dernière substance, une concentration en cuivre de 10⁻⁵ atomes % change complètement les propriétés électriques. Ces au-

teurs pensent que le cuivre, à cause de son rayon atomique plus élevé provoque une dilatation du réseau et cause indirectement une variation de l'énergie d'activation (cette variation devrait d'ailleurs se remarquer chaque fois que l'on a des impuretés en position interstitielle).

Une telle possibilité ne doit pas être exclue a priori; nous avons en effet montré au § 22, qu'il y a une dilatation certaine du réseau de Cu_2Se à mesure que l'on se rapproche de la stoechiométrie.

Conclusions

Les mesures de la conductivité électrique, de l'effet Hall et des tensions thermoélectriques ont permis de déterminer, dans les cas de Ag_2S et Ag_2Se , la valeur des paramètres relatifs à la conduction intrinsèque de la phase semi-conductrice. De plus, ces mesures effectuées sur des échantillons de grande pureté ont permis de montrer la différence entre les modes de conduction dans les 2 phases.

Le nombre des questions en suspens reste cependant très grand et concerne aussi bien la technologie que la mesure de différents effets. Nous citerons par exemple la préparation de monocristaux qui fut à peine abordée ici par la méthode de BRIDGMAN, mais qui aurait probablement plus de chances de réussir par la méthode de CZOCHRALSKI, sous pression de vapeur contrôlée. Une autre possibilité résiderait éventuellement dans l'emploi de la méthode de BRIDGMAN, le cristal étant de plus soumis à une tension mécanique; ceci permettrait peut-être de conserver le mono-cristal au travers du changement de phase.

Toute la question du dopage est également à étudier, puisque tous nos cristaux furent toujours du même type.

Les connaissances relatives à la thermodynamique du changement de phase et à la chaleur spécifique sont de même pratiquement nulles. Une méthode élégante consisterait à employer l'effet PELTIER (connu par l'intermédiaire des tensions thermoélectriques) pour déterminer la chaleur de transformation. Il suffirait en effet de fournir à l'échantillon de la chaleur par effet PELTIER à l'interface d'un cristal ayant une jonction α - β et d'observer à l'œil nu le déplacement de la jonction.

Un problème analogue réside dans l'étude du contact électrique entre phases, problème à peine abordé ici.

Nous ne pourrions terminer ce travail sans exprimer à notre maître, le Prof. G. BUSCH, l'expression de notre vive reconnaissance pour l'intérêt constant qu'il a manifesté au cours de ce travail et pour les discussions fréquentes et enrichissantes dont il nous a fait bénéficier. Nous tenons également à remercier spécialement la «Gesellschaft zur Förderung der Forschung auf dem Gebiet der Festkörperphysik an der ETH» dont l'aide généreuse a permis le développement de ce travail.

Bibliographie

- 1) P. RAHLFS, *Z. Phys. Chem. B* 31, 157 (1935).
 - 2) A. BOETTCHER, G. HAASE, H. TREUPEL, *Z. angew. Phys.* 7, 478 (1955).
 - 3) C. TUBANDT, *Hdb. Phys.* 12/1, 384 (1932) (W. Wien, F. Harms).
 - 4) F. KLAIBER, *Ann. Phys.* 5 F 3, 229 (1929).
 - 5) C. WAGNER, *Z. Phys. Chem. B* 23, 469 (1933).
 - 6) C. TUBANDT, H. REINHOLD, *Zeit. Phys. Chem. B* 24, 22 (1934).
 - 7) H. REINHOLD, H. SEIDEL, *Z. Phys. Chem. B* 38, 245 (1937–1938).
 - 8) J. A. A. KETELAAR, *Z. Phys. Chem. B* 26, 327 (1934).
 - 9) M. H. HEBB, *J. Chem. Phys.* 20, 185 (1952).
 - 10) S. MIYATANI, *J. Phys. Soc. Jap.* 10, 786 (1955).
 - 11) G. LORENTZ, C. WAGNER, *J. Chem. Phys.* 26, 1607 (1957).
 - 12) F. C. KRACEK, *Trans. Amer. Geophys. Union* 27, 364 (1946).
 - 13) H. REINHOLD, H. MÖHRING, *Z. Phys. Chem. B* 38, 221 (1937–1938).
 - 14) C. WAGNER, *J. Chem. Phys.* 21/2, 1819 (1953).
 - 15) W. HUME-ROTHERY and C. V. RAYNOR, *The Structure of Metals and Alloys*, The Institute of Metals, London (1954).
 - 16) J. v. d. BOOMGAARD, *J. Electronics* 1, 212 (1955–1956).
 - 17) W. BORCHERT, *Z. Mineral. Kristall. und Petrographie A* 106, 5 (1945).
 - 18) K. A. MÜLLER, J. WIELAND, *Helv. Phys. Acta* 27, 690 (1954).
 - 19) J. H. BRAUCHLI, *Travail de diplôme EPF* (1957) (non publié).
 - 20) H. J. LIPPMANN, F. KUHRT, *Z. Naturf.* 13a, 474 (1958).
 - 21) J. R. DRABLE, R. WOLFE, *J. Electronics* 3, 259 (1957).
 - 22) N. F. MOTT, H. JONES, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford Univ. Press (1936).
 - 23) J. W. CHRISTIAN, J. P. JAN, W. B. PEARSON, and M. TEMPLETON, *Proc. Roy. Soc.* 245, 213 (1958).
 - 24) B. EINSTEIN, *Travail de diplôme EPF* (1959), (non publié).
 - 25) T. S. MOSS, *Optical Prop. of Semi-Conductors*, Butterworths Sc. Publ. (1959).
 - 26) E. KAUER, A. RABENEAU, *Z. Naturf.* 12a, 942 (1957).
 - 27) G. G. MAC FARLANE, V. ROBERTS, *Phys. Rev.* 97, 1714 (1955).
 - 28) T. S. MOSS, *Proc. Phys. Soc.* 63, 169 (1950).
 - 29) H. REINHOLD, H. MÖHRING, *Z. Phys. Chem. B* 28, 178 (1935).
 - 30) J. DEREN, *Naturwiss.* 45, 161 (1958).
 - 31) G. BUSCH, U. WINKLER, *Erg. exakt. Naturwiss.* 29, 145 (1956).
 - 32) S. MIYATANI, *J. Phys. Soc. Japan* 13, 317 (1958).
 - 33) L. PATRICK, W. LAWSON, *J. Chem. Phys.* 22/2, 1492 (1954).
 - 34) G. FISCHER, *Am. J. Phys.* 25, 100 (1957).
 - 35) J. M. BUERGER, *Amer. Mineral.* 33, 101 (1948).
 - 36) S. HOSHINO, *J. Phys. Soc. Japan* 12, 314 (1957).
 - 37) P. JUNOD, *Helv. Phys. Acta* 32, 601 (1960)
 - 38) G. HARBEKE, G. LAUTZ, *Z. Naturf.* 13a, 771 (1958).
-