

Solubilité et Diffusion de l'Argent dans le Sulfure de Cadmium

ALAIN GLEIZE ET FRANCOISE CABANE-BROUTY

Laboratoire de Métallurgie, Université Aix-Marseille III, Faculté des Sciences et des Techniques, rue H. Poincaré, 13397, Marseille Cedex 4, France

Received April 8, 1974

La pénétration de l'argent dans le sulfure de cadmium a été étudiée à l'aide d'argent radioactif. A 700°C, en présence d'un excès de cadmium, l'argent est incorporé essentiellement sous forme d'interstitiels neutres et la diffusion dans les monocristaux est très rapide. En présence d'un excès de soufre, la dissolution sous forme d'interstitiels neutres ne peut pas rendre compte des mesures de solubilité. Dans les monocristaux purs, les courbes de pénétration sont complexes et un coefficient de diffusion moyen peut seulement être calculé (à 600°C $D \simeq 2.10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$); dans des cristaux préalablement saturés en argent dans les conditions de diffusion, une diffusion par les dislocations se superpose à la diffusion par les défauts ponctuels. Les coefficients de diffusion en volume mesurés sont beaucoup plus faibles que ceux déterminés dans les cristaux purs; les mesures effectuées entre 500 et 600°C conduisent à une énergie d'activation de 1, 1 eV. Dans les polycristaux, la diffusion intergranulaire est très nette.

Silver penetration is studied with a radiotracer technique. At 700°C, with an excess of cadmium, silver is principally incorporated as neutral interstitials and a very rapid diffusion is observed in single crystals. With an excess of sulfur, the dissolution as neutral interstitials cannot explain the measured solubilities. In pure single crystals, the penetration curves are complex and only a mean diffusion coefficient is obtained (at 600°C $D \simeq 2.10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$); in crystals presaturated with silver in the diffusion conditions, a diffusion along dislocations is superimposed to the point defect diffusion. The volume diffusion coefficients are found to be much smaller than those determined in pure crystals; the values obtained between 500 and 600°C led to an activation energy of 1, 1 eV. In polycrystalline samples the intergranular diffusion is important.

I. Introduction

L'influence des impuretés sur les propriétés optiques et électriques du sulfure de cadmium peut-être expliquée si l'on connaît la position et les mécanismes de déplacement des atomes étrangers dans le réseau cristallin. Malgré de nombreux travaux (1-7), concernant l'incorporation et la diffusion du cuivre, de l'argent et de l'or, certains points importants restent encore à éclaircir; cette situation est due à la complexité des phénomènes mis en jeu lorsqu'une impureté pénètre dans un composé binaire.

D'une part, la solubilité, liée à la nature des défauts prépondérants, dépend non seulement

de la température, mais aussi de l'activité chimique des constituants, a_{Ag} , a_{Cd} , et a_S .

D'autre part, les courbes de pénétration peuvent rendre compte simultanément :

- de l'intervention de plusieurs mécanismes de diffusion faisant intervenir des défauts ponctuels ou non,
- de variations des coefficients de diffusion avec la concentration en impureté,
- de la mise en équilibre du réseau pendant le traitement de diffusion.

Nous avons entrepris une étude du comportement de l'argent dans le sulfure de cadmium, dans la mesure où nous pouvions déterminer la solubilité et les paramètres de diffusion dans des conditions parfaitement

contrôlées. Pour limiter le nombre des facteurs susceptibles d'intervenir simultanément, nous avons effectué successivement:

- une saturation du sulfure de cadmium en argent, dans les conditions choisies pour l'essai de diffusion (température, p_{Cd} ou p_{S_2}),
- la diffusion d'argent radioactif dans l'échantillon saturé.

Pendant tout le temps de diffusion, la concentration en argent reste constante dans le solide; l'équilibre des défauts n'évolue pas; si la concentration en argent superficiel ne varie pas, l'intégration dans un milieu homogène, de la 2^e loi de Fick conduit à:

$$C = C_0 \operatorname{erfc}(x/(4Dt)^{1/2})$$

t est le temps de diffusion; D le coefficient de diffusion; C la concentration à la profondeur x ; C_0 la valeur de C extrapolée pour $x = 0$.

Lorsque la vitesse de pénétration n'est pas trop grande par rapport à la vitesse d'apport du réactif, un équilibre s'établit au voisinage de la surface entre la phase vapeur, la surface et le volume du solide; C_0 représente alors la solubilité dans les conditions de diffusion.

Nous avons étudié la pénétration de l'argent, soit en présence d'un excès de soufre, soit en présence d'un excès de cadmium. Les données thermodynamiques concernant la formation de Ag_2S , (8), de CdS (9) et des alliages $Ag-Cd$ (10-12) permettent, dans tous les cas, de calculer l'activité des différents constituants Ag , Cd , S_2 . En présence d'un excès de soufre suffisant, la pression p_{S_2} ne varie pratiquement pas dans l'enceinte pendant les traitements thermiques; l'activité de l'argent, présent sous forme de sulfure, reste constante. En présence d'un excès de cadmium, l'argent se trouve sous forme de solution solide $AgCd$ dont la composition fixe a_{Ag} et a_{Cd} ; si la quantité d'alliage placée dans l'enceinte est suffisante pour que la consommation d'argent pendant l'essai, ne modifie pratiquement pas sa composition, les activités restent constantes.

II. Technique Expérimentale

Nous utilisons des échantillons mono et polycristallins obtenus par transport en phase

gazeuse (13) à partir de sulfure de cadmium en poudre de pureté nominale 99.999%. Des disques de 1,5 cm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur sont préparés par coupe à l'aide d'une scie diamantée, polissage mécanique à la pate diamantée, puis polissage chimique dans de l'acide orthophosphorique concentré bouillant.

La résistivité des échantillons préparés varie entre 10^5 et $10^7 \Omega\text{cm}$; après recuit en présence d'une pression de vapeur de cadmium correspondant à la composition stoechiométrique de CdS , elle atteint des valeurs comprises entre 2 et $6 \cdot 10^7 \Omega\text{cm}$.

Observées au microscope optique, après attaque chimique, les faces (00.1) des échantillons recuits révèlent:

- des figures d'attaques hexagonales réparties au hasard (environ 10^4 cm^{-2}), correspondant vraisemblablement à des points d'émergence de dislocations isolées.
- des figures d'attaque hexagonales alignées, liées probablement à la présence de sous-joints dans les monocristaux.

Lorsque les essais de diffusion sont réalisés en présence d'un excès de soufre, du sulfure d'argent est déposé en trempant l'échantillon de sulfure de cadmium dans une solution de nitrate d'argent, radioactif ou non, amenée à $\text{pH} = 1$ par addition d'acide nitrique; une quantité déterminée de soufre est ajoutée pour maintenir dans l'enceinte une pression de 1 atm; après les traitements thermiques, le sulfure d'argent résiduel est éliminé par immersion de l'échantillon dans une solution de cyanure de potassium.

Pour effectuer des mesures en présence d'un excès de cadmium, nous préparons par fusion sous vide des alliages $AgCd$ qui sont utilisés pour la saturation. Des alliages radioactifs de même composition sont utilisés pour le recuit de diffusion.

Dans tous les cas, les traitements thermiques (recuit de saturation et de diffusion) se font en ampoules de silice, scellées sous une pression résiduelle de quelques 10^{-5} torr. A la fin du traitement, l'échantillon est refroidi rapidement. Après le traitement de diffusion, les bords latéraux sont enlevés par abrasion; des dis-

solutions successives dans un mélange en quantités égales, d'acides chlorhydrique et orthophosphorique concentrés, permettent de découper le cristal en tranches de l'ordre de 1 μm ; l'activité de l'argent 110 contenu dans chaque tranche est déterminée. Un étalonnage réalisé en mesurant l'activité de masses connues d'argent irradié, permet de connaître la concentration C dans chaque tranche. La courbe $C = f(x)$ est tracée.

Des autoradiographies sont réalisées à différentes profondeurs pour détecter une contamination éventuelle et étudier la répartition du radioélément.

III. Solubilité en Présence d'un Excès de Cadmium

III. 1. Résultats

L'étude de la pénétration de l'argent à 700°C, à l'aide d'alliages argent-cadmium, conduit aux résultats suivants:

les courbes $C = f(x)$ sont des droites parallèles à l'axe des abscisses, caractérisées par leur ordonnée C ,

la valeur de C augmente avec le temps de diffusion, et atteint un palier C_0 , caractéristique de la température et de la composition de l'alliage (Fig. 1)

la valeur de C_0 augmente quand la concentration en argent dans l'alliage augmente.

Le Tableau I réunit les données relatives aux alliages utilisés et permet de tracer la courbe donnant la solubilité en fonction de l'activité de l'argent (Fig. 2).

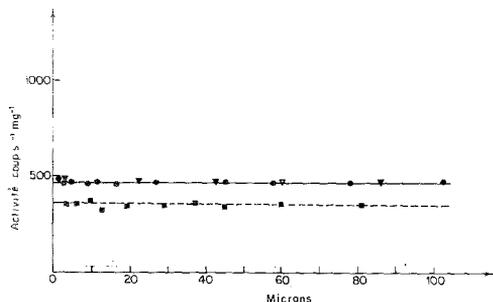


FIG. 1. Courbes de pénétration obtenues en présence d'un excès de cadmium. Influence du temps de recuit de diffusion sur la solubilité mesurée. 700°C. ■, 3 hr; ● 41 hr; ▼ 181 hr.

TABLEAU I^a

X_{Cd}	a_{Cd}	a_{Ag}	C_0	$C_{\text{at.}}$	$C_{\text{vol.}}$
0.076	0.009	0.905	121	160.7	3.06
0.147	0.027	0.785	68	91.07	1.738
0.170	0.033	0.745	52	69.64	0.565
0.200	0.047	0.590	18	24.10	0.460

^a X_{Cd} : fraction atomique de cadmium, $a_{\text{Cd}}, a_{\text{Ag}}$: activité du cadmium ou de l'argent, C_0 : solubilité exprimée en parties par million, $C_{\text{at.}}$: solubilité exprimée en fraction atomique $\cdot 10^6$, $C_{\text{vol.}}$: solubilité exprimée en atomes: $\text{cm}^3 \cdot 10^{-18}$.

III. 2. Interprétation

D'après Van Gool (14), la concentration $[X]$ en impureté dissoute peut se mettre sous la forme:

$$[X] = Cte \cdot a_x^r \cdot a_{\text{Cd}}^t$$

a_x et a_{Cd} étant respectivement les activités de l'impureté et du cadmium; r et t sont caractéristiques du mécanismes d'incorporation de l'impureté.

Expérimentalement, nous avons la relation (Fig. 2):

$$[\text{Ag}] = Cte \cdot a_{\text{Ag}}$$

En tenant compte du fait que dans le domaine de concentration étudié, on peut trouver une relation empirique entre les activités du cadmium et de l'argent, de la forme: $a_{\text{Cd}} = Cte \cdot a_{\text{Ag}}^{-4}$ on en déduit: $r - 4t = 1$.

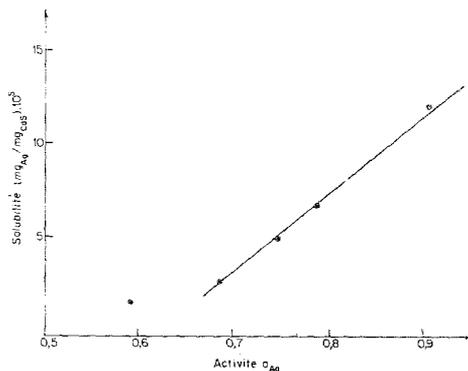


FIG. 2. Variations de la solubilité de l'argent en présence d'un excès de cadmium, avec l'activité de l'argent.

En comparant ce résultant aux valeurs de r et t données par Van Gool pour différents mécanismes de dissolution, il apparaît que les seules solutions possibles sont $r = 1, t = 0$.

Ces valeurs correspondent à plusieurs mécanismes:

- (a) $[Ag_i]$
- (b) $[(Ag_{Cd} V_s)]$
- (c) $[(Ag_{Cd} Ag_i)^-] \simeq [V_s^+]$
- (d) $[(Ag_{Cd} Ag_i)^-] \simeq [Cd_i^+]$
- (e) $[(Ag_{Cd} V_s)^-] \simeq [Ag_i^+]$.

Nous avons envisagé l'éventualité de chacun de ces mécanismes en tenant compte des données suivantes:

en présence d'un excès de cadmium, les défauts donneurs prépondérants dans le sulfure de cadmium pur sont des lacunes de soufre doublement chargées V_s^{2+} (15):

la concentration en V_s^{2+} , V_s^+ , V_s peut être calculée en utilisant les résultats de Kröger et Herschman (16); à $700^\circ C$, pour une valeur moyenne de la pression de cadmium dans le domaine étudié

$$[V_s^{2+}] = 1.6 \times 10^{-6} \quad [V_s^+] = 2.10^{-7}$$

$$[V_s] = 10^{-11}$$

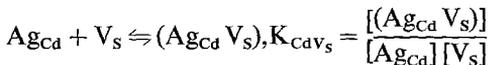
les concentrations étant exprimées en fraction de sites:

les solubilités mesurées varient entre 25×10^{-6} et 160×10^{-6} at·Ag/at·Cd.

La solubilité mesurée est trop importante pour envisager les mécanismes (c) et (d) qui entraînent:

$$[Ag]/2 \simeq [V_s^+] \quad \text{ou} \quad [Cd_i^+]$$

Le mécanisme (b) implique l'existence de défauts complexes $(Ag_{Cd} V_s)$ dont l'équilibre de formation s'écrit:



et la relation: $[(Ag_{Cd} V_s)] \simeq [Ag]$.

L'évaluation de la constante K_{CdV_s} en tenant compte de $[Ag_{Cd}] \ll [Ag]$ et $[V_s] \simeq 10^{-11}$, conduit à des valeurs très élevées (10^{13})

difficilement compatibles avec l'ordre de grandeur généralement admis pour les interactions entre défauts.

Un raisonnement analogue aboutit à la même conclusion pour le mécanisme (e).

Nous sommes donc conduits à admettre qu'à $700^\circ C$, en présence d'un excès de cadmium, l'argent est incorporé dans le sulfure de cadmium essentiellement sous la forme d'interstitiels neutres. Ce mécanisme est en bon accord avec les solubilités mesurées; il explique aussi les vitesses de pénétration très élevées comme le montrent:

d'une part les courbes $C = f(x)$ parallèles à l'axe des abscisses.

d'autre part, les valeurs de C variant avec le temps (pour $t < 40$ hr) typiques d'une vitesse de pénétration supérieure à la vitesse d'apport.

IV. Diffusion et Solubilité en Présence d'un Excès de Soufre

IV. 1. Résultats

La Fig. 3 montre l'allure des courbes de pénétration obtenues pour les essais de diffusion effectués dans des monocristaux. Ces courbes sont tracées sur papier gaussarithmétique.

Les courbes obtenues pour des échantillons n'ayant pas subi de recuits de saturation sont

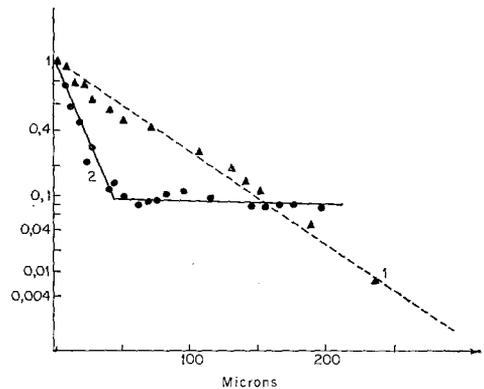


FIG. 3. Courbes de pénétration obtenues en présence d'un excès de soufre ($p_{S_2} = 1$ atm): influence du recuit préalable. Courbe 1: échantillon de CdS pur; courbe 2: échantillon de CdS préalablement saturé en argent dans les conditions de diffusion. $600^\circ C$; 30 mn.

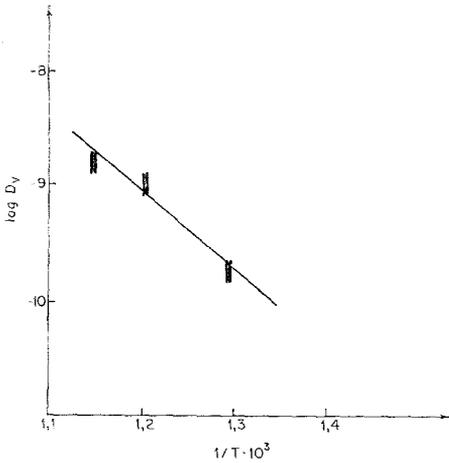


FIG. 4. Variation du coefficient de diffusion en volume avec la température.

complexes; on peut cependant déterminer un coefficient de diffusion moyen: à 600°C, $D \simeq 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Les courbes relatives aux échantillons préalablement saturés en argent inactif présentent deux parties linéaires; elles sont typiques d'une diffusion dans un milieu non homogène

dans lequel une diffusion rapide par courts-circuits, se superpose à la diffusion volumique par défauts ponctuels. Le coefficient de diffusion en volume peut-être calculé d'après la première partie de la courbe ($x < 50 \mu\text{m}$); à 600°C, $D_V = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, valeur beaucoup plus faible que celle donnée habituellement.

Les valeurs de D_V obtenues entre 500 et 600°C permettent de connaître l'énergie d'activation (fig. 4):

$$Q = 1,1 \pm 0,1 \text{ eV}$$

La comparaison des courbes de la Fig. 1 montre nettement:

la nécessité d'un traitement thermique préalable, dans les conditions de diffusion, lorsque l'on veut obtenir des renseignements sur les mécanismes de diffusion d'une impureté;

l'augmentation de la vitesse de pénétration lorsque l'impureté pénètre dans le sulfure de cadmium pur, renseignement particulièrement intéressant pour le dopage par diffusion.

Lorsque les échantillons sont polycristallins, les autoradiographies réalisées après diffusion,

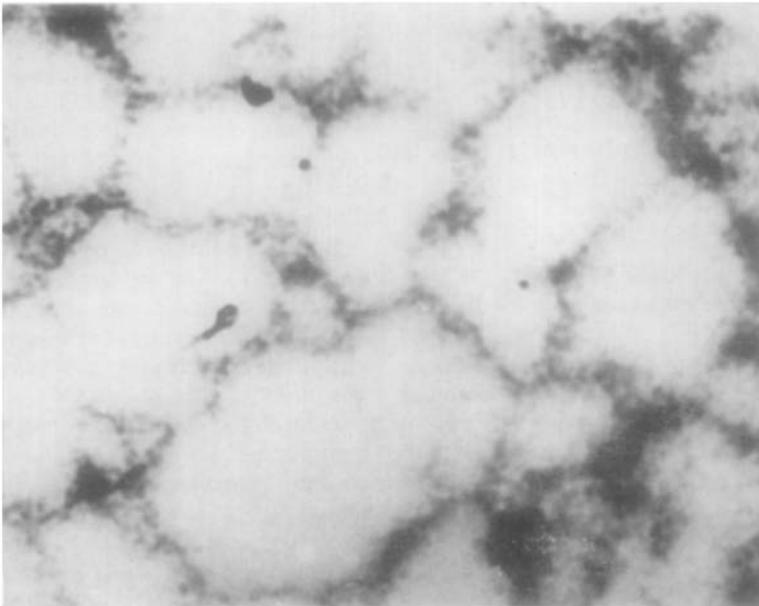


FIG. 5. Autoradiographie réalisée sur un échantillon polycristallin après diffusion à 550°C, à une profondeur de 200 μm .

à différentes profondeurs, (Fig. 5) révèlent un noircissement important à l'aplomb des joints de grains. Ce résultat est obtenu dans tous les échantillons recuits ou non.

IV. 2. Interprétation

Dans le cas des monocristaux non recuits, les causes d'écart à la loi $C/C_0 = \operatorname{erfc} x / (4Dt)^{1/2}$ peuvent être multiples; par contre dans le cas des monocristaux préalablement saturés en argent les écarts observés sur les courbes $C = f(x)$ quand la profondeur est supérieure à $50 \mu\text{m}$ ne peuvent être dus qu'à l'intervention d'un mécanisme de pénétration par des défauts autres que les défauts ponctuels.

L'existence de dislocations réparties au hasard ($10^4/\text{cm}^2$ environ) et de dislocations regroupées en parois, ainsi que la diffusion intergranulaire très marquée nous conduit à expliquer la fin des courbes de pénétration par une diffusion le long des dislocations.

Le fait que l'influence des dislocations se fasse peu sentir en autodiffusion (15) doit-être lié aux points suivants:

la concentration en dislocations est plus élevée dans le sulfure de cadmium contenant de l'argent d'après (17).

l'effet est probablement exalté par les phénomènes de ségrégation de l'argent au voisinage des dislocations (18, 19): le paramètre qui fixe l'importance de la diffusion préférentielle est alors:

$$\alpha D_d / D_v$$

α étant le coefficient de ségrégation

D_d le coefficient de diffusion dans les dislocations.

Enfin les valeurs de C_0 permettent de connaître un ordre de grandeur de la solubilité en présence d'un excès de soufre. Compte tenu de la température (600°C) et de l'activité de l'argent dans le sulfure d'argent, la valeur moyenne trouvée ici, 200 ppm, ne peut pas rendre compte uniquement de l'incorporation d'atomes d'argent interstitiels; en présence d'un excès de soufre on doit envisager d'autres mécanismes probablement liés à la présence de lacunes de cadmium doublement ionisées

V_{Cd}^{2-} , défaut prépondérant dans ces conditions dans le sulfure de cadmium pur (15).

V. Conclusions

En effectuant successivement deux traitements thermiques, nous avons défini des conditions expérimentales dans lesquelles des renseignements fondamentaux peuvent être obtenus sur les mécanismes de dissolution et de diffusion d'une impureté. Nos résultats mettent en évidence:

l'influence de l'activité de chaque constituant argent, cadmium, soufre sur la solubilité et la diffusion de l'argent;
l'influence des défauts autres que les défauts ponctuels sur la vitesse de pénétration: dislocations, sous-joints, joints de grains.

Si l'argent est incorporé sous forme d'atomes interstitiels neutres, en présence d'un excès de cadmium, d'autres possibilités, mettant peut-être en jeu des sites normalement occupés par le cadmium, semblent se manifester lorsque les essais sont effectués en présence d'un excès de soufre.

La vitesse de pénétration de l'impureté est très grande en présence d'un excès de cadmium, résultat en accord avec l'hypothèse d'une diffusion par interstitiels; lorsqu'un excès de soufre est présent, les coefficients de diffusion sont beaucoup plus faibles: on peut envisager un mécanisme plus complexe faisant intervenir des atomes d'argent interstitiels et des atomes d'argent placés en substitution.

Enfin les courbes de pénétration de l'argent dans le sulfure de cadmium pur sont difficiles à interpréter: la détermination d'un coefficient de diffusion moyen, montre cependant que la vitesse de pénétration est plus grande que dans une solution solide CdS-Ag.

L'ensemble de ce travail permet de mieux comprendre les vitesses de pénétration très élevées, observées dans la pratique pour des températures de l'ordre de 250 à 500°C . En effet non seulement les impuretés sont introduites dans du sulfure de cadmium non recuit, mais les échantillons souvent polycristallins ou en couche mince peuvent présenter des chemins préférentiels de diffusion.

Références

1. G. A. SULLIVAN, *Phys. Rev.* **184**, 796 (1969).
2. J. ZMIJA ET M. DEMI NIUK, *Acta. Phys. Polon.* **39**, 539 (1971).
3. H. H. WOODBURY, *J. Appl. Phys.* **36**, 2287 (1965).
4. E. NEBAUER, *Phys. Status Solidi* **29**, 269 (1968).
5. G. K. MALYSHEVA, *Sov. Phys. Semicond.* **5**, 420 (1971).
6. J. L. SULLIVAN, *J. Phys.* **D6**, 552 (1973).
7. R. L. CLARKE, *J. Appl. Phys.* **30**, 957 (1959).
8. F. D. RICHARDSON ET J. H. E. JEFFES, *J. Iron Steel Inst.* **171**, 165 (1952).
9. J. POGORELY, *J. Phys. Chem. USSR* **22**, 731 (1948).
10. G. SCATCHARD, ET R. H. BOYD, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 3889 (1956).
11. R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON, ET K. K. KELLEY, "Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys," Wiley N.Y. 1963.
12. O. KUBASCHEWSKI ET E. EVANS, "La Thermochimie en Métallurgie," Gautier, Villars 1964.
13. W. W. PIPER ET S. J. POLICH, *J. Appl. Phys.* **32**, 1278 (1961).
14. W. VAN GOOL, Thèse Amsterdam 1961; *Philips Res. Rept. Suppl.* No. 3 (1961).
15. V. KUMAR ET F. A. KROGER, *J. Solid State Chem.* **3**, 387 (1971).
16. H. G. HERSHMAN ET F. A. KROGER, *J. Solid State Chem.* **2**, 483 (1970).
17. J. PIELASZEK ET J. ZMIJA, *Phys. St. Soc.* **4**, K123 (1971).
18. F. MOYA, G. E. MOYA-GONTIER, ET F. CABANE-BROUTY, *Phys. Status Solidi (a)* **1**, 101 (1970).
19. J. BERNARDINI ET J. CABANE, *Acta Metal.* **21**, 1561 (1973).