

Détermination des Modèles D'Imperfections de Différentes Variétés Allotropiques du sulfure cuivreux (Digénite Cubique, Chalcocite Hexagonale "Haute et Basse Température", Chalcocite Orthorhombique)

ALAIN DUMON*, ET ALBERT LICHANOT

Laboratoire de Chimie Physique, Institut Universitaire de Recherche Scientifique, Université de Pau, Avenue Philippon, 64010 PAU

ET SIMON GROMB

Laboratoire de Chimie Physique, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cedex

Received October 14, 1976; in revised form, December 26, 1976

L'étude de la pile solide Cu/CuBr/Cu_{2-x}S/C dans les domaines d'existence de la digénite cubique et de la chalcocite hexagonale "haute température" permet d'établir une loi de variation de la déviation de stoechiométrie et de la concentration en trous avec la pression de soufre à l'équilibre: lois de la forme $\delta = Ap_{S_2}^{1/4}$ et $p = Bp_{S_2}^{1/4}$. Le modèle électronique correspondant à la formation d'associations ($V_{Cu}^{\times}V_{Cu}^{\times}$) en présence éventuellement des lacunes neutres V_{Cu}° permet d'interpréter ces lois de variations. Dans la région des basses températures (domaine de la chalcocite hexagonale basse température et de la chalcocite orthorhombique) l'étude des variations thermiques du coefficient de Hall conduit à proposer respectivement les modèles suivants: (a) la déviation de stoechiométrie de la chalcocite hexagonale "basse température" est due à la seule présence de lacunes de cuivre simplement ionisées V_{Cu}^{\cdot} ; (b) la déviation de stoechiométrie de la chalcocite orthorhombique est due à la présence de lacunes V_{Cu}^{\cdot} et d'associations ($V_{Cu}^{\times}V_{Cu}^{\times}$).

From the study of the Cu-CuBr-Cu_{2-x}S-C solid cell in the range of cubic digenite and "high temperature" hexagonal chalcocite we have deduced the laws of variation of the deviation from stoichiometry and the holes concentration with the equilibrium partial pressure of sulfur (δ and p are found to be proportional to $p_{S_2}^{1/4}$). The electronic model corresponding to the formation of associations ($V_{Cu}^{\times}V_{Cu}^{\times}$) in the presence of neutral vacancies V_{Cu}° allows one to explain these laws. In the low temperature range (range of "low temperature" hexagonal chalcocite and orthorhombic chalcocite) the study of thermal variations of Hall coefficient permits us to propose the following models: (a) the deviation from stoichiometry of the "low temperature" hexagonal chalcocite is due to the simple ionized vacancies V_{Cu}^{\cdot} ; (b) the deviation from stoichiometry of the orthorhombic chalcocite is due to the vacancies V_{Cu}^{\cdot} and to the associations ($V_{Cu}^{\times}V_{Cu}^{\times}$).

Introduction

Dans une étude précédente, le tracé du diagramme des phases du système cuivre soufre pour les compositions proches de la stoechiométrie a permis de préciser la position des domaines d'existence des variétés allotropiques du sulfure cuivreux (1). Parmi les vari-

étés allotropiques existantes, seule la digénite cubique a été étudiée d'un point de vue modèle électronique par Rau (2-4) et Weiss (5).

Nous nous sommes proposés d'établir les modèles électroniques de différentes variétés allotropiques de Cu₂S (digénite cubique, chalcocite hexagonale "haute température," chalcocite orthorhombique) au voisinage de la composition stoechiométrique. Toutefois

* Auteur à qui la correspondance doit être adressée.

il convient de remarquer que la façon de procéder est différente de celle qui a été utilisée lors de l'étude des composés PbS (6), SnS (7), Bi₂S₃ (8), Bi₂Se₃ (9) et SnSe (10). En effet, ces derniers composés ne présentant pas de transition de phase entre les hautes et les basses températures, il a été possible de proposer un modèle électronique en étudiant, aux basses températures, les propriétés électroniques d'échantillons préparés sous atmosphère contrôlée à hautes températures puis trempés à 0°C. Dans le cas du sulfure cuivreux, les différentes variétés allotropiques n'étant pas conservées par la trempe, les modèles électroniques ont été déterminés à partir de l'étude des propriétés électroniques à la température même de l'équilibre.

Dans le domaine de la chalcocite hexagonale "haute température" et de la digénite cubique (350°C < T < 470°C) le coefficient de Hall n'est pas mesurable: la propriété du sulfure cuivreux d'être un conducteur mixte a été utilisée grâce à l'étude de la pile Cu/CuBr/Cu_{2-ε}S/C; les variations de sa force électromotrice et de la conductibilité électronique de Cu₂S avec le composition ont été interprétées par le formalisme quasi-chimique de formation et d'interaction de défauts ponctuels.

Dans le domaine de la chalcocite hexagonale "basse température" et de la chalcocite orthorhombique (T < 300°C) les variations thermiques du coefficient de Hall ont pu être tracées et ont servi à proposer pour ces deux variétés un modèle d'imperfections.

A. Détermination des Modèles Electroniques de la Chalcocite Hexagonale "Haute température" et de la Digénite Cubique à l'Aide de la Pile Cu/CuBr/Cu_{2-ε}S/C

I. Résultats Experimentaux

1. Variation Isotherme de la Déviation de Stoechiométrie avec la Pression de Soufre

Lors du tracé du diagramme des phases (1), l'étude de la pile à électrolyte solide Cu/CuBr/Cu_{2-ε}S/C a permis de tracer les courbes $E = f(\epsilon)$ à 360°C et 450°C représentées sur la Fig. 1. La croissance continue de ces courbes prouve que le domaine de composition exploré

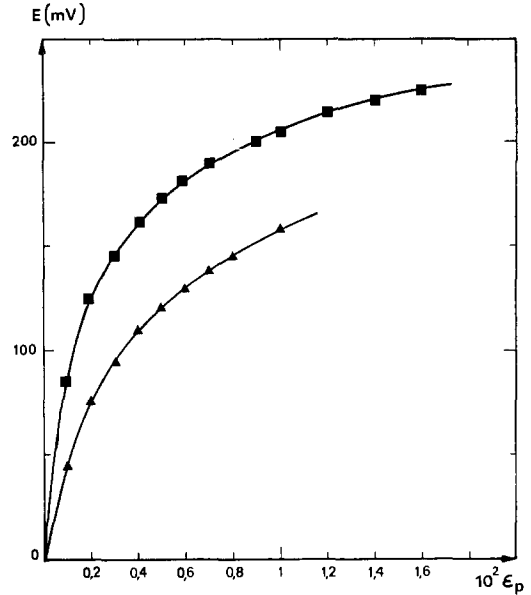


FIG. 1. Variations isothermes de la f.e.m.E de la pile Cu/CuBr/Cu_{2-ε}S/C en fonction de la déviation de stoechiométrie ϵ_p . ▲: 450°C (phase cubique); ■: 360°C (phase hexagonale).

correspond à un domaine d'homogénéité: celui de la chalcocite hexagonale à 360°C, celui de la digénite cubique à 450°C (1). L'établissement du modèle électronique à partir de la considération des équilibres quasi-chimiques relatifs à la formation et à l'ionisation des lacunes (11, 12) nécessite l'utilisation de la variable P_{S_2} , pression de soufre à l'équilibre. La relation entre la pression de soufre et la force électromotrice de la pile E découle de la considération du potentiel chimique du sulfure cuivreux μ_{Cu_2S} (10, 13).

Dans la mesure où la déviation de stoechiométrie est faible, on peut faire l'hypothèse

$$\mu_{Cu_2S} = \mu'_{Cu_2S}, \quad (1)$$

μ'_{Cu_2S} représente le potentiel chimique du sulfure cuivreux dont la composition correspond à la bordure riche en cuivre du domaine d'existence. En exprimant μ_{Cu_2S} et μ'_{Cu_2S} en fonction des potentiels chimiques des éléments constituant le cristal et en tenant compte de l'expression $\mu_{Cu} - \mu'_{Cu} = -EF$ (14), on obtient:

$$\mu'_S - \mu_S = 2(\mu_{Cu} - \mu'_{Cu}) = -2EF, \quad (2)$$

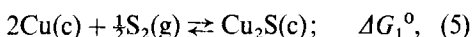
Le potentiel chimique du soufre dans le sulfure cuivreux en équilibre avec une phase gazeuse contenant des molécules S_2 s'écrit :

$$\mu_s(Cu_2S) = \frac{1}{2}g_{S_2}^0 + RT \ln p_{S_2}'^{1/2}, \quad (3)$$

L'équation (2) s'écrit alors :

$$-2EF = \frac{1}{2}RT \ln \frac{p_{S_2}'}{p_{S_2}}, \quad (4)$$

où p_{S_2}' représente la pression de soufre au-dessus de l'échantillon Cu_2S "bordure riche en cuivre," c'est-à-dire en équilibre avec du cuivre métallique, équilibre qui peut être schématisé par :



où

$$p_{S_2}' = \exp \frac{2\Delta G_1^0}{RT}. \quad (6)$$

La combinaison des relations (4) et (6) permet d'écrire :

$$p_{S_2} = \exp \frac{2\Delta G_1^0}{RT} \exp \frac{4EF}{RT}, \quad (7)$$

où ΔG_1^0 est calculée à partir des tables de

constantes thermodynamiques (15).

$$(\Delta G_1^0(\text{cal}) = -31138 + 32.30T - 2.68 \ln T) \quad (8)$$

A partir des résultats expérimentaux de la Fig. 1 et des relations (7) et (8), les courbes $\log \varepsilon = f(\log p_{S_2})$ ont été tracées à 360 et 450°C (Fig. 2).

Sur ce diagramme ont également été reportées à titre comparatif, les courbes déduites des résultats de Wehefritz (16), obtenues à 443°C par la même technique, et des résultats de Peronne *et al.* (17) et de Rau (2) obtenus à diverses températures à l'aide de techniques différentes.

Quelle que soit la variété allotropique considérée, toutes les courbes sont des droites de pente $\frac{1}{4}$, la loi de variation de la déviation de stoechiométrie avec la pression de soufre est donc de la forme :

$$\varepsilon = Ap_{S_2}^{1/4}. \quad (9)$$

Il convient de remarquer que pour une température donnée, il existe un décalage entre nos résultats et les courbes obtenues par les

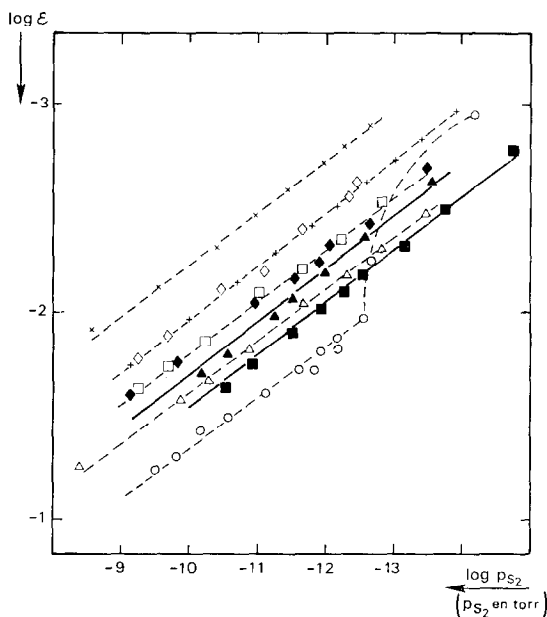


FIG. 2. Variations isothermes de la déviation de stoechiométrie ε en fonction de la pression partielle en soufre. \blacktriangle , \blacksquare : nos résultats à 450 et 360°C; \blacklozenge : Wehefritz 443°C; \circ , \triangle , \square , \diamond : Peronne 408, 446, 484, 518°C; $+$ \times : Rau 516, 575°C.

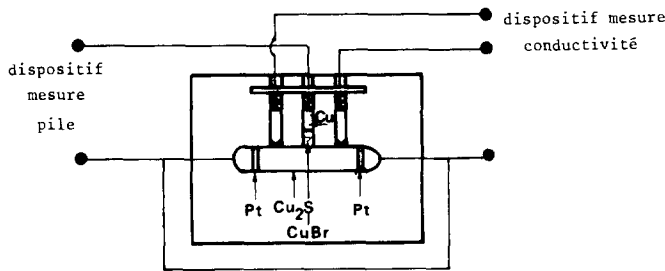


FIG. 3. Schéma du porte échantillon.

autres auteurs. Ce décalage peut trouver son origine dans la différence de technique utilisée en ce qui concerne la détermination des pressions de soufre et également dans la détermination de la composition origine. La faible différence entre nos résultats et ceux de Wehefritz (16) issus de la même méthode, peut s'expliquer par la façon différente dont est déterminée la valeur de E pour une déviation de stoechiométrie donnée.

2. Variations Isothermes de la Concentration en Trous avec la Pression de Soufre

L'effet Hall n'étant pas mesurable dans ce domaine de température, l'établissement de la loi de variation de la concentration en trous p en fonction de la pression de soufre s'effectue à partir de la mesure de la conductibilité électronique. Des mesures de pouvoir thermo-électrique (18, 19) ont montré que la digénite cubique et la chalcocite hexagonale "haute température" possédaient une semiconductibilité de type p .

Technique expérimentale et résultats. L'étude de la variation des conductibilités électronique et ionique en fonction de la f.e.m. de la pile a été effectuée à l'aide du dispositif expérimental suivant, mis au point par Bonnacaze (20), qui dérive de ceux utilisés par Miyatami (21) pour l'étude de Ag_2S et par Wehefritz (16) et Weiss (5) pour l'étude de Cu_2S .

La pile solide $Cu/CuBr/Cu_{2-x}S/Pt^1$ est réalisée à l'intérieur d'un porte échantillon en quartz identique à celui utilisé lors de la mesure de l'effet Hall (10), les sondes de Hall étant retirées. Elle est obtenue en comprimant par l'intermédiaire d'un ressort et d'une élec-

trode de cuivre, une plaquette de $CuBr$ sur le composé Cu_2S (Fig. 3); le conducteur électronique qui est ici le platine est placé aux deux extrémités de l'échantillon.

Le contrôle de la non stoechiométrie (1, 10) s'effectue en faisant passer un courant continu entre l'électrode de cuivre et les deux électrodes de platine, ce qui permet d'obtenir une bonne homogénéité de composition. Dans un premier temps, on fixe la composition de l'échantillon sur la bordure riche en cuivre. On fait ensuite varier la f.e.m. de la pile et, pour une f.e.m. donnée, la conductibilité totale σ_t est mesurée lorsqu'un courant alternatif de 10 mA environ traverse l'échantillon, la conductibilité électronique σ_e est ensuite déterminée lorsqu'un courant continu de 0.03 mA environ traverse l'échantillon.

Cette étude a été effectuée à 380, 400, 420, et 445°C dans le domaine de la chalcocite hexagonale et à 460°C dans le domaine de la digénite cubique. Les résultats obtenus sont reportés dans le diagramme $\log \sigma_e = f(E)$ de la Fig. 4.

Domaine de la chalcocite hexagonale. Les courbes obtenues sont, dans tout le domaine de f.e.m. correspondant à la chalcocite hexagonale, des droites dont la pente correspond assez bien à la valeur théorique F/RT .² On peut alors en accord avec Wehefritz (16) paramétrer les isothermes 380, 400, 420, et 445°C sous la forme:

$$\sigma_{e,T} = \sigma_{e,T}^0 \exp EF/RT. \quad (10)$$

$$\sigma_{e,T=380^\circ C}^0 = 0.11 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad \text{pour } E < 120 \text{ mV},$$

¹ Le platine remplace le carbone comme conducteur électronique pour des raisons de commodités expérimentales.

² L'écart à la linéarité observé aux fortes valeurs de E correspond pour chaque isotherme à la transition chalcocite hexagonale \rightarrow digénite cubique (1).

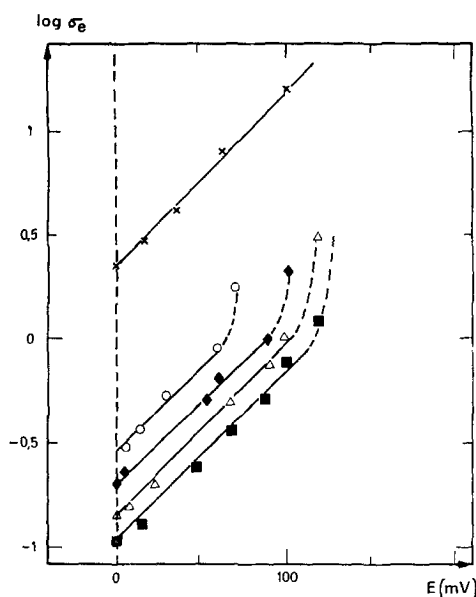


FIG. 4. Variations isothermes de la conductibilité électronique σ_e avec la f.e.m.E de la pile Cu/CuBr/Cu_{2-x}S/Pt; x: 460°C; O: 445°C; ◆: 420°C; △: 400°C; ■: 380°C.

$$\sigma_{e, T=400^\circ\text{C}}^0 = 0.14 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad \text{pour } E < 110 \text{ mV,}$$

$$\sigma_{e, T=420^\circ\text{C}}^0 = 0.20 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad \text{pour } E < 90 \text{ mV,}$$

$$\sigma_{e, T=445^\circ\text{C}}^0 = 0.29 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad \text{pour } E < 50 \text{ mV.}$$

Dans ce domaine de température et de composition, la conductibilité ionique, obtenue par différence entre les conductibilités totale et électronique, ne dépend pas de la composition et conduit aux résultats suivants:

$$\sigma_{i, T=380^\circ\text{C}} = (1.9 \pm 0.1) \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\sigma_{i, T=400^\circ\text{C}} = (2.3 \pm 0.2) \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\sigma_{i, T=420^\circ\text{C}} = (2.5 \pm 0.1) \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\sigma_{i, T=445^\circ\text{C}} = (2.9 \pm 0.1) \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

Domaine de la digénite cubique. Seul l'isotherme 460°C a pu être tracé car d'une part aux températures supérieures le bromure cuivreux se sublime et d'autre part les mesures effectuées dans le domaine de la digénite cubique aux températures inférieures, après

la transition chalcocite hexagonale \rightarrow digénite, conduisent à des résultats non reproductibles. A 460°C, la courbe obtenue est également une droite dont la pente représente la valeur F/RT : résultat en bon accord avec celui proposé par Wehefritz à 400°C (16) et par Weiss (5) à 440 et 460°C. L'isotherme 460°C peut donc être paramétré sous la forme

$$\sigma_{e, T=460^\circ\text{C}} = 2.2 \exp EF/RT. \quad (11)$$

La conductibilité ionique est constante et a pour valeur $\sigma_i = (3.5 \pm 0.3) \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, résultat assez supérieur à ceux de Wehefritz (16) et Weiss (5): $\sigma_i \approx 2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

La relation entre la conductibilité électronique et la concentration en trous est donnée par la relation

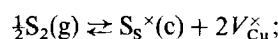
$$p = \sigma_e / \mu_p \cdot e, \quad (12)$$

μ_p représente la mobilité des trous, e la charge de l'électron libre. Dans la mesure où la déviation de stoechiométrie est peu élevée, on peut considérer que la mobilité est indépendante de la composition: c'est la mobilité de réseau (22) qui est caractéristique du composé. Cette hypothèse qui a été vérifiée expérimentalement par Weiss (23) conduit à considérer que la variation de la conductibilité électronique représente aussi la variation de la concentration en trous. La loi de variation de la concentration en trous peut alors s'écrire en tenant compte des relations (10), (11) et (7):

$$p = C \exp EF/RT = C \cdot \exp - \frac{\Delta G_1^0}{2RT} \cdot p_{S_2}^{1/4}. \quad (13)$$

II. Interprétation des Résultats

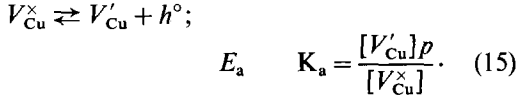
Le sulfure cuivreux est un composé non stoechiométrique qui présente toujours un déficit en cuivre (2, 14, 16, 24) que l'on peut attribuer à la présence de lacunes de cuivre. La formation de ces lacunes peut être schématisée par l'équilibre quasi-chimique suivant:



$$H_v \quad K_v = \frac{[V_{Cu}^\times]^2}{p_{S_2}^{1/2}}, \quad (14)$$

et la semi conductibilité de type p observée

expérimentalement est attribuée à leur ionisation suivant l'équation :



La déviation de stoechiométrie δ exprimée en nombre d'atomes de cuivre en défaut par cm^3 est alors donnée par la relation

$$\delta = [V_{\text{Cu}}^{\times}] + [V'_{\text{Cu}}], \quad (16)$$

et l'équation d'électroneutralité du cristal s'écrit :

$$P = [V'_{\text{Cu}}]. \quad (17)$$

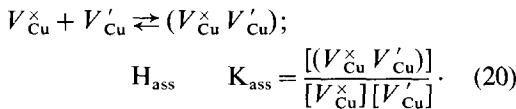
La combinaison des équations (14)–(17) conduit aux lois de variation de δ et de p avec la pression de soufre

$$\delta = K_v^{1/2} p_{\text{S}_2}^{1/4} + K_a^{1/2} K_v^{1/4} p_{\text{S}_2}^{1/8}, \quad (18)$$

$$p = K_a^{1/2} K_v^{1/4} p_{\text{S}_2}^{1/8}, \quad (19)$$

La considération de ce modèle électronique (présence seulement des lacunes de cuivre neutres et ionisées) ne permet pas de rendre compte des variations observées expérimentalement [équation 9³ (Fig. 2) et équation 13 (Fig. 3)].

La semiconductibilité de type p peut également être interprétée en considérant la formation d'associations ($V_{\text{Cu}}^{\times} V'_{\text{Cu}}$), comme l'a proposé Rau (2), selon l'équilibre



Dans la mesure où on a $[V'_{\text{Cu}}] \ll [(V_{\text{Cu}}^{\times} V'_{\text{Cu}})]$ et compte tenu des relations (14), (15), et (20), les expressions de δ et de p s'écrivent :

$$\delta = [V_{\text{Cu}}^{\times}] + 2[(V_{\text{Cu}}^{\times} V'_{\text{Cu}})]$$

$$= K_v^{1/2} [1 + 2(K_{\text{ass}} K_a)^{1/2}] p_{\text{S}_2}^{1/4}. \quad (21)$$

$$p = [(V_{\text{Cu}}^{\times} V'_{\text{Cu}})] = (K_{\text{ass}} K_a K_v)^{1/2} p_{\text{S}_2}^{1/4}. \quad (22)$$

L'expression (21) se simplifiant suivant

$$\delta = 2[(V_{\text{Cu}}^{\times} V'_{\text{Cu}})] = 2(K_{\text{ass}} K_a K_v)^{1/2} p_{\text{S}_2}^{1/4}, \quad (23)$$

³ δ est relié à ε par la relation $\varepsilon = \delta M / N_A d$ où M représente la masse molaire du composé, d sa masse volumique et N_A le nombre d'Avogadro.

lorsque la concentration en associations est prépondérante.

Dans ces expressions H_v , E_a et H_{ass} représentent respectivement l'énergie de formation de la lacune V_{Cu}^{\times} , son énergie d'ionisation et l'enthalpie de formation de l'association ($V_{\text{Cu}}^{\times} V'_{\text{Cu}}$).

Le modèle électronique qui consiste à décrire la déviation de stoechiométrie et la conductibilité de type p par la présence d'associations ($V_{\text{Cu}}^{\times} V'_{\text{Cu}}$), éventuellement en présence des lacunes neutres (V_{Cu}^{\times}), permet donc de rendre compte des résultats expérimentaux, aussi bien dans le domaine de la digénite cubique que de la chalcocite hexagonale.

Détermination du produit $K_{\text{ass}} K_a K_v$. En identifiant les relations (22) et (13) on a :

$$C = (K_{\text{ass}} K_a K_v)^{1/2} \exp \frac{\Delta G_1^{\circ}}{2RT}. \quad (24)$$

En tenant compte des expressions des constantes

$$K_a = K_a^{\circ} T^{3/2} \exp -E_a/kT, \quad (25)$$

$$K_v = K_v^{\circ} T^{7/4} \exp -H_v/kT, \quad (26)$$

$$K_{\text{ass}} = K_{\text{ass}}^{\circ} \exp -H_{\text{ass}}/kT. \quad (27)$$

où on suppose que K_{ass}° ne dépend pas de la température, on peut écrire, pour la chalcocite hexagonale par exemple, à deux températures T_1 et T_2 :

$$\log \frac{C_{T_1}}{C_{T_2}} = \frac{1}{8} \log \frac{T_1}{T_2} - \frac{(H_{\text{ass}} + E_a + H_v)}{4.6k}$$

$$\times \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] + \frac{\Delta G_1^{\circ T_1}}{4.6RT_1} - \frac{\Delta G_1^{\circ T_2}}{4.6RT_2}. \quad (28)$$

A partir des relations (12) et (13), la constante C s'exprime en fonction de la conductibilité sous la forme :

$$C_T = \frac{\sigma_T^{\circ}}{\mu_p \cdot e} \exp -\frac{EF}{RT}. \quad (29)$$

Le calcul du rapport C_{T_1}/C_{T_2} ne peut être assimilé au rapport $\sigma_{T_1}^{\circ}/\sigma_{T_2}^{\circ}$, pour une force électromotrice nulle, que dans l'hypothèse où la mobilité des trous est peu différente pour ces deux températures. La valeur moyenne de l'énergie ainsi obtenue est

$$(H_{\text{ass}} + E_a + H_v) = -(0.4 \pm 0.2) \text{ eV}$$

Dans la mesure où on adopte pour la mobilité des trous la valeur $\mu_p = 0.9 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ proposée par Wehefritz (16), en accord avec le résultat de Miyatani *et al.* (μ allant de 0.4 à 0.8 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$) (21), la valeur de c peut être calculée, ce qui permet d'en déduire le produit ($K_{\text{ass}}^0 K_a^0 K_v^0$) exprimé en $\text{cm}^{-6} \text{K}^{-13/4} \text{Torr}^{-1/2}$ tel que $\log (K_{\text{ass}}^0 K_a^0 K_v^0) = 32.7 \pm 0.2$.

La détermination de ces grandeurs relatives à la digénite cubique n'est pas possible car d'une part un seul isotherme a pu être tracé et d'autre part les valeurs concernant la mobilité des trous tirées de la littérature sont très disparates: (6 ± 2) $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ (Weiss, 23); 1.7 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ (Wehefritz, 16); 200 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ (Rau, 2).

Comparaison du modèle avec les modèles proposés dans la littérature. Récemment Rau (3) a interprété la variation expérimentale de la déviation de stoechiométrie avec la pression de soufre $\{\delta \text{ prop. à } p_{\text{S}_2}^{1/4}\}$ en considérant que le composé nonstoechiométrique $\text{Cu}_{2-\epsilon}\text{S}$ est constitué par une solution solide de CuS dans la matrice de Cu_2S . Pour les faibles déviations de stoechiométrie les molécules CuS sont isolées, alors que pour les déviations de stoechiométrie plus importantes, elles s'assemblent pour former des défauts complexes et donnent naissance à une structure CuS dans la maille Cu_2S (4).

Le modèle de défauts que nous venons de proposer (Eqs. 21 et 22) en considérant la digénite cubique et la chalcocite hexagonale haute température comme des composés faiblement nonstoechiométriques pourrait se rapprocher du modèle de Rau moyennant l'interprétation suivante que nous proposons. La présence de CuS dans la maille de Cu_2S adoptée par Rau se traduirait par l'existence d'ions Cu^{2+} . Un ion Cu^{2+} remplaçant deux ions Cu^+ ou se substituant à trois ions Cu^+ voisins conduirait respectivement à une lacune neutre V_{Cu}^\times ou à un défaut complexe ($V_{\text{Cu}}^\times V_{\text{Cu}}'$) (2).

Un autre modèle électronique a été proposé par Weiss (5): il décrit la déviation de stoechiométrie dans Cu_2S par la présence simultanée de lacunes de cuivre neutres et ionisées et d'atomes de cuivre interstitiels neutres et ionisés. Ce modèle ne paraît pas satisfaisant car

il ne permet pas d'interpréter la variation de δ en $p_{\text{S}_2}^{1/4}$ à moins de négliger la concentration en cuivres interstitiels devant la concentration en lacunes de cuivre: ce qui revient à considérer notre première proposition de modèle. De plus, il est basé sur une structure de la digénite cubique différente de celle généralement admise.

B. Détermination des Modèles Electroniques de la Chalcocite Orthorhombique et de la Chalcocite Hexagonale "Basse Température" à Partir de L'étude des Variations Thermiques du Coefficient de Hall

Dans les domaines de la chalcocite orthorhombique et de la chalcocite hexagonale "basse température" ($T < 220^\circ\text{C}$), la pile solide $\text{Cu}/\text{CuBr}/\text{Cu}_{2-\epsilon}\text{S}/\text{Pt}$ ne peut être utilisée; seules les propriétés électroniques sont accessibles à l'expérience et peuvent être prises en considération pour la détermination des modèles électroniques.

I. Résultats Expérimentaux—Interprétation

Les variations thermiques du coefficient de Hall de sept échantillons ont été étudiées entre -70 et 300°C environ.⁴ Les compositions des échantillons *A* ("bordure Cu"), *B* ($\text{Cu}_{1.998}\text{S}$), *C* ($\text{Cu}_{1.996}\text{S}$), *D* ($\text{Cu}_{1.994}\text{S}$) *E* ($\text{Cu}_{1.992}\text{S}$) ont été obtenues à 400°C à l'aide de la pile $\text{Cu}/\text{CuBr}/\text{Cu}_{2-\epsilon}\text{S}/\text{C}$ (1); la composition des deux échantillons *F* et *G* a été fixée à 400°C et 600°C sur la bordure riche en cuivre à l'aide de la technique de retraitement sous pression de soufre contrôlée mise au point par Brebrick et Allgaier (25).

Ces variations thermiques ont été effectuées à l'aide du porte échantillon précédemment décrit (12). Le choix d'un courant alternatif de fréquence 80 Hz est dicté par le fait que l'obtention d'un effet Hall mesurable nécessite l'utilisation d'intensités assez fortes qui entraîneraient, en courant continu et pour des températures supérieures à 60°C , l'électrolyse des échantillons par suite de la grande mobilité des ions cuivre. Les résultats obtenus ont été reportés dans les diagrammes $\log R = f(1/T)$ des Figs. 5a et 5b.

⁴ Pour les températures supérieures à 300°C , l'effet Hall n'est pas mesurable.

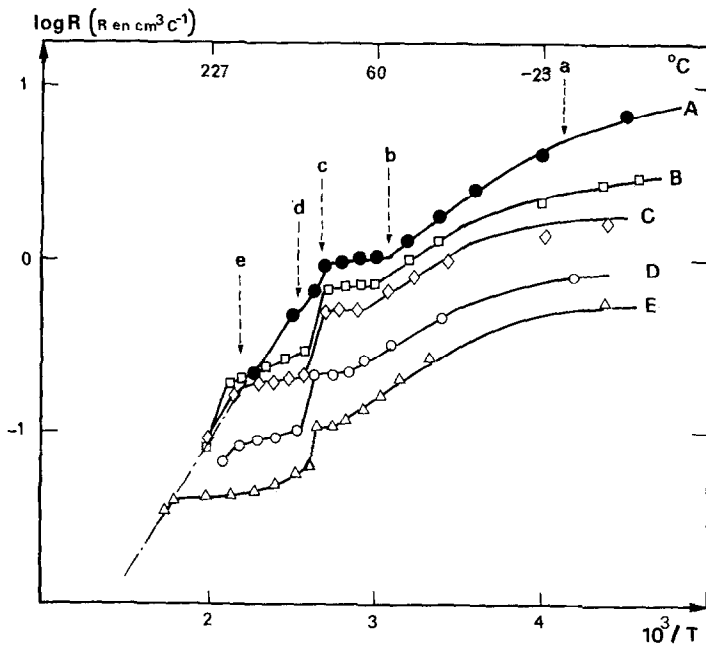


FIG. 5A. Variations thermiques du coefficient de Hall de 5 échantillons préparés à 400°C à l'aide de la pile Cu/CuBr/Cu_{2-x}S/C. ● A: (bordure Cu); □ B: (Cu_{1,998}S); ◇ C: (Cu_{1,996}S); ○ D: (Cu_{1,994}S); △ E: (Cu_{1,992}S).

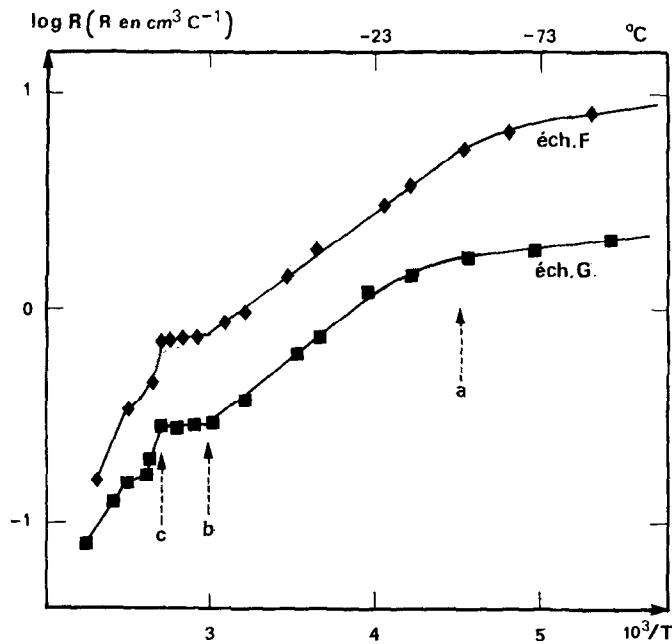


FIG. 5B. Variations thermiques du coefficient de Hall de deux échantillons préparés sur la bordure riche en cuivre. ◆ F: $T = 400^\circ\text{C}$; ■ G: $T = 600^\circ\text{C}$.

L'examen de ces courbes permet de noter :
 que le coefficient de Hall est toujours positif ; la conductibilité est donc de type p ,
 que les courbes relatives aux échantillons "bordure 400°C" préparés par les deux méthodes sont superposables,
 enfin, que les courbes peuvent être décrites par des réchauffements et refroidissements successifs dans tout le domaine de température étudié.

Interprétation des résultats expérimentaux.
 Les courbes de variations thermiques du coefficient de Hall de tous les échantillons présentent une allure identique dont l'interprétation est liée à la considération du diagramme des phases précédemment publiés (1). La trempe des échantillons préparés à hautes températures dans les domaines de la chalcocite hexagonale "haute température" ou de la digénite cubique conduit, à température ambiante, à des échantillons hétérogènes (chalcocite orthorhombique + djurléite + phase quadratique). Lors de la montée en température, ces échantillons dont la déviation de stoechiométrie est faible décrivent successivement les domaines d'homogénéité de la chalcocite orthorhombique puis de la chalcocite hexagonale (1). L'allure des variations thermiques dans ces domaines sera exploitée pour proposer les modèles électroniques correspondants.

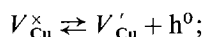
1. Domaine des Basses Températures ($T < 103^\circ\text{C}$)

Dans le domaine des basses températures, les courbes de la Fig. 5 présentent trois accidents "a", "b", "c". Pour les compositions étudiées, les températures T_b et T_c des extrémités des paliers correspondent, aux

erreurs expérimentales près, aux températures limites du domaine d'existence de la chalcocite orthorhombique (tableau I). Ce résultat permet d'attribuer le palier obtenu dans l'intervalle $T_b - T_c$ à la variation thermique du coefficient de Hall dans le domaine d'existence de la chalcocite orthorhombique.

Dans ce domaine d'existence, le modèle électronique déduit des valeurs du coefficient de Hall doit permettre de retrouver la déviation de stoechiométrie obtenue lors de la préparation de l'échantillon à hautes températures à l'aide de la pile solide. Les travaux de Nagamori *et al.* (26) à partir de mesures de densité à température ambiante montrent que la déviation de stoechiométrie est attribuable à la présence de lacunes de cuivre. L'obtention d'un coefficient de Hall pratiquement constant implique que l'énergie d'ionisation des lacunes est quasiment nulle et que pratiquement toutes les lacunes sont ionisées.

Le considération de l'équilibre d'ionisation⁵ des lacunes de cuivre



$$E_a \quad K_a = \frac{p[V'_{\text{Cu}}]}{[V_{\text{Cu}}^{\times}]}, \quad (30)$$

de l'équation d'électronneutralité

$$p = [V'_{\text{Cu}}], \quad (31)$$

et de l'expression de la déviation de stoechiométrie

$$\delta = [V_{\text{Cu}}^{\times}] + [V'_{\text{Cu}}], \quad (32)$$

permet de déterminer δ à partir de la valeur constante du coefficient de Hall. En effet,

⁵ Le cuivre étant monovalent dans Cu_2S on se limitera au phénomène de première ionisation.

TABLEAU I

Composition des échantillons	Températures de début de palier	Températures de fin de palier ($^\circ\text{C}$)	Températures extrêmes du domaine de la chalcocite ortho (1)	
$\text{Cu}_{1,9995}\text{S}$	55	105	—	103
$\text{Cu}_{1,998}\text{S}$	80	105	87	101
$\text{Cu}_{1,996}\text{S}$	80	104	90	99
$\text{Cu}_{1,994}\text{S}$	85	103	92	97
$\text{Cu}_{1,992}\text{S}$	93	103	93	95

toutes les lacunes étant ionisées entre T_b et T_c , on a :

$$\delta \approx [V'_{Cu}] = p_{T_c} = \frac{3\pi}{8} \frac{1}{R_{T_c} \cdot e} \quad (33)$$

où p_{T_c} représente la concentration en trous entre T_b et T_c .

Pour les échantillons *A*, *B*, *C*, *D*, *E* préparés à 400°C,⁶ les valeurs de la déviation de stoechiométrie ε exprimée en nombre de moles d'atomes de cuivre en défaut par rapport à la composition stoechiométrique $\varepsilon = \delta M / N_A d = 4.556 \cdot 10^{-23} \delta$ ont été reportées dans le tableau II (δ est donnée par l'expression (33), M représente la masse molaire de Cu_2S , d sa masse volumique et N_A le nombre d'Avogadro).

La déviation de stoechiométrie calculée par effet Hall étant nettement inférieure pour tous les échantillons à la déviation de stoechiométrie imposée lors de la préparation par la méthode des piles, le modèle des seules lacunes de cuivre ionisées ne peut donc convenir.

Etant donné que les échantillons étudiés sont préparés dans le domaine de la chalcocite hexagonale haute température qui contient des associations ($V'_{Cu} V'_{Cu}$) (cf. Section A), la différence ε (pile) - $\varepsilon(R_{T_c})$ peut être expliquée par la présence d'associations ($V'_{Cu} V'_{Cu}$) neutres: celles-ci résulteraient de la recombinaison des trous sur les associations ($V'_{Cu} V'_{Cu}$) gelées lors de la trempe. Dans ces conditions, l'allure des variations thermiques du coefficient de Hall doit être rapprochée de celle

⁶ Pour des échantillons préparés à des températures différentes les valeurs du coefficient de Hall seraient différentes (10).

TABLEAU II

ETUDE COMPARATIVE DES ÉCARTS À LA STOECHIMÉTRIE OBTENUS À PARTIR DES PILES ET CALCULÉS À PARTIR DE L'ÉQUATION (33)

Echantillons	ε (pile)	R_{T_c}	$\varepsilon(R_{T_c})$
A	$5 \cdot 10^{-4}$	0.935	$3.6 \cdot 10^{-4}$
B	$2 \cdot 10^{-3}$	0.692	$0.5 \cdot 10^{-3}$
C	$4 \cdot 10^{-3}$	0.502	$0.7 \cdot 10^{-3}$
D	$6 \cdot 10^{-3}$	0.219	$1.5 \cdot 10^{-3}$
E	$8 \cdot 10^{-3}$	0.102	$3.3 \cdot 10^{-3}$

observée dans le cas de Bi_2Se_3 (9) et $SnSe$ (10) où l'énergie d'ionisation des lacunes est supposée ne pas être modifiée par la présence de telles associations. La déviation de stoechiométrie des échantillons de chalcocite orthorhombique est alors donnée à la température T_c par la relation

$$\delta = [V'_{Cu}]_{T_c} + 2[(V'_{Cu} V'_{Cu})]_{T_c}, \quad (34)$$

et la condition d'électronneutralité du cristal s'écrit:

$$p_{T_c} = [V'_{Cu}]_{T_c}. \quad (35)$$

De plus, si la trempe permet de geler les associations ($V'_{Cu} V'_{Cu}$) présentes dans ces mêmes échantillons préparés à hautes températures T dans le domaine de la chalcocite hexagonale "haute température", on a

$$[(V'_{Cu} V'_{Cu})]_{T_c} = [(V'_{Cu} V'_{Cu})]_T = p_T. \quad (36)$$

Des expressions (34), (35) et (36) on tire

$$\delta = p_{T_c} + 2p_T, \quad (37)$$

où p_T est donnée par la relation (22): $p_T = (K_{ass} K_a K_v)^{1/2} p_{S_2}^{1/4}$, le produit ($K_{ass} K_a K_v$) est connu (cf. section A) et la pression de soufre pour une composition donnée est déduite des courbes de la Fig. 2.

La comparaison des valeurs de la déviation de stoechiométrie obtenues d'une part à l'aide de la pile solide $Cu/CuBr/Cu_2S/C$ lors de la préparation de l'échantillon et d'autre part à l'aide de l'Eq. (37) montre un accord satisfaisant (tableau III). La présence de lacunes de cuivre ionisées V'_{Cu} et d'associations neutres ($V'_{Cu} V'_{Cu}$) constitue donc un modèle électronique possible pour la chalcocite orthorhombique.

Les courbes des Figs. 5a et 5b dans le domaine des températures inférieures à T_b correspondent alors aux variations thermiques du coefficient de Hall d'échantillons hétérogènes (cf. diagramme des phases, I). Cependant, dans le cas où les échantillons sont préparés sur la bordure riche en cuivre de la chalcocite hexagonale haute température (Ech. A et F) ou de la digénite cubique (Ech. G), la partie de la courbe comprise entre T_a et T_b pourrait se rapporter également à un échantillon de chalcocite orthorhombique

TABLEAU III

ETUDE COMPARATIVE DES ÉCARTS À LA STOECHIMÉTRIE OBTENUS À PARTIR DES PILES ET CALCULÉS À L'AIDE DE L'ÉQUATION (37)

Echantillon	ε (pile)	p_{T_c} (cm ⁻³)	p_T (cm ⁻³)	ε (calculée)
A	$5 \cdot 10^{-4}$	$0.795 \cdot 10^{19}$	$0.166 \cdot 10^{19}$	$5.1 \cdot 10^{-4}$
B	$2 \cdot 10^{-3}$	$1.07 \cdot 10^{19}$	$1.12 \cdot 10^{19}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$
C	$4 \cdot 10^{-3}$	$1.48 \cdot 10^{19}$	$2.20 \cdot 10^{19}$	$3 \cdot 10^{-3}$
D	$6 \cdot 10^{-3}$	$3.40 \cdot 10^{19}$	$3.44 \cdot 10^{19}$	$5 \cdot 10^{-3}$
E	$8 \cdot 10^{-3}$	$7.80 \cdot 10^{19}$	$4.48 \cdot 10^{19}$	$7.3 \cdot 10^{-3}$

homogène dans la mesure où la bordure riche en cuivre du domaine d'existence de la chalcocite orthorhombique est plus éloignée de la composition idéale $\text{Cu}_{2.000}\text{S}$ que les bordures correspondantes des domaines de la chalcocite hexagonale ou de la digénite cubique (cf. diagramme): de tels échantillons sont situés, à température ambiante après trempe, dans le domaine homogène de la chalcocite orthorhombique.

L'allure des courbes de variations thermiques des échantillons A, F et G peut alors être interprétée de la manière suivante.

L'intervalle $T_b - T_c$ correspond comme précédemment au domaine où les lacunes V_{Cu}^{\times} en présence des associations ($V_{\text{Cu}}^{\times} V_{\text{Cu}}^{\times}$) sont ionisées à l'état de V_{Cu}^{\times} .

Le domaine $T_a - T_b$ correspondrait à l'ionisation progressive des lacunes neutres et confirmerait ainsi l'hypothèse déjà formulée par différents auteurs (19, 27, 28).

Le domaine $T < T_a$ serait alors attribué à l'existence d'une nouvelle variété allotropique. En effet, l'attribuer à la présence d'une deuxième énergie d'ionisation comme le fait Guastavino (19) nécessite la présence de lacunes doublement ionisées et l'accord entre ε (pile) et $\varepsilon (R_{T_c})$ ne serait plus satisfaisant.

Dans cette hypothèse, il est possible de déterminer la valeur de l'énergie d'ionisation E_a des lacunes de cuivre. En effet, en tenant compte de ce que la concentration en associations ($V_{\text{Cu}}^{\times} V_{\text{Cu}}^{\times}$) est constante dans tout le domaine de température, l'expression de δ dans cette région s'écrit :

$$\delta = [V_{\text{Cu}}^{\cdot}] + [V_{\text{Cu}}^{\times}] + 2[(V_{\text{Cu}}^{\times} V_{\text{Cu}}^{\times})], \quad (38)$$

et la combinaison des relations (30), (31), (33), (37), et (38) conduit à l'équation :

$$\frac{p^2}{(p_{T_c} - p)} = 4 \left(\frac{2\pi m_h k}{h^2} \right)^{3/2} T^{3/2} \exp - E_a/kT. \quad (39)$$

Les courbes $\log \{p^2/(p_s - p)\} - \frac{3}{2} \log T = f(1/T)$, obtenues à partir des valeurs de p issues de l'intervalle $T_a - T_b$ des courbes de variations thermiques de la Fig. 5a, sont des droites dont la pente permet de calculer $E_a = 0.25$ eV: valeur différente des résultats connus de la littérature 0.08 eV (19) et 0.063 eV (28) qui sont seulement approchés car ils sont simplement déterminés à partir des pentes des variations du coefficient de Hall ou de la conductivité avec la température.

Enfin, on peut noter que l'allure des courbes dans la partie $T_a - T_b$ relatives aux échantillons hétérogènes (B-C-D-E) est identique à celle correspondant aux échantillons "bordure" homogène. Ce résultat pourrait signifier que tant que la déviation de stoechiométrie est faible, les propriétés électroniques de la chalcocite orthorhombique sont prépondérantes et semblent ne pas être modifiées par la présence des autres phases (djurléite et phase quadratique).

2. Domaine des Hautes Températures ($T > 103^\circ\text{C}$)

Aux températures supérieures à T_c une brusque augmentation de la concentration en porteurs se produit dans le domaine hétérogène $T_c - T_d$ (chalcocite orthorhombique + chalcocite hexagonale "basse température").

TABLEAU IV

Echantillon	Composition	Températures aux extrémités des paliers (°C)		Températures limites chalcocite hexagonale (<i>I</i>)	
<i>B</i>	Cu _{1.998} S	104	200	105	200
<i>C</i>	Cu _{1.996} S	104	182	105	180
<i>D</i>	Cu _{1.994} S	104	180	104	160
<i>E</i>	Cu _{1.992} S	104	282	103	145

Cette augmentation est suivie, sauf pour l'échantillon bordure, d'un palier $T_d - T_e$. Les températures T_d et T_e des extrémités des paliers correspondent assez bien aux températures limites du domaine d'existence de la chalcocite hexagonale "basse température" (tableau IV), sauf pour l'échantillon *E* dont le palier se poursuit dans le domaine hétérogène (chalcocite hexagonale + digénite cubique + phase quadratique).

Dans le domaine homogène de la chalcocite hexagonale basse température, où la concentration en trous est pratiquement constante, l'énergie d'ionisation des lacunes est quasiment nulle et la déviation de stoechiométrie peut alors être calculée par la relation $\delta = [V'_{Cu}] = p_s(T_d)$. Dans le tableau V ont été reportées les valeurs de la déviation de stoechiométrie ε ainsi calculées et celles imposées par la pile solide. La bonne concordance entre ces valeurs, compte tenu de l'incertitude expérimentale, conduit à considérer que toutes les lacunes sont ionisées sous la forme (V'_{Cu}) dans le domaine de la chalcocite hexagonale "basse température". Ce résultat peut être interprété en considérant que les associations

($V'_{Cu}V'_{Cu}$) ont été détruites, soit par suite de l'augmentation de température, soit par suite de la transformation de la structure ordonnée de la chalcocite orthorhombique en une structure désordonnée de la chalcocite hexagonale.

Au delà de T_e , dans le domaine hétérogène constitué de chalcocite hexagonale, digénite cubique et phase quadratique, on observe une augmentation rapide de la concentration en trous qui semble commune à tous les échantillons.

Conclusion

La détermination des modèles d'imperfections relatifs aux différentes variétés allotropiques du sulfure cuivreux a été faite à partir de l'utilisation de deux techniques différentes suivant le domaine de température considéré:

la pile solide Cu/CuBr/Cu_{2-x}S/C aux hautes températures,

les propriétés électroniques (conductivité aux hautes températures, effet Hall aux basses températures).

Dans la région des hautes températures ($T > 350^\circ\text{C}$) correspondant aux domaines d'existence de la chalcocite hexagonale "haute température" et de la digénite cubique, les études des variations de la déviation de stoechiométrie et de la conductibilité électronique en fonction de la pression partielle en soufre ont été réalisées. Les résultats obtenus permettent de proposer, aussi bien dans le domaine d'existence de la chalcocite hexagonale "haute température" que dans le domaine d'existence de la digénite cubique, un modèle de défauts constitué par des associations ($V'_{Cu}V'_{Cu}$) en présence éventuelle-

TABLEAU V

ETUDE COMPARATIVE DES ÉCARTS À LA STOECHIMÉTRIE OBTENUS À PARTIR DES PILES ET CALCULÉS À L'AIDE DE L'ÉQUATION (33)

Echantillons	ε (pile)	p (palier) (cm ⁻³)	ε (R_s)
<i>B</i>	$2 \cdot 10^{-3}$	19.59	$1.8 \cdot 10^{-3}$
<i>C</i>	$4 \cdot 10^{-3}$	19.62	$2 \cdot 10^{-3}$
<i>D</i>	$6 \cdot 10^{-3}$	19.97	$4.5 \cdot 10^{-3}$
<i>E</i>	$8 \cdot 10^{-3}$	10.25	$8.1 \cdot 10^{-3}$

ment des lacunes neutres V_{Cu}^{\times} . Ce modèle de défauts permet également d'interpréter les résultats obtenus par différents auteurs aussi bien à partir de méthodes thermodynamiques (2, 17) que de mesures de propriétés électroniques (5, 16).

Dans la région des basses températures ($T < 250^{\circ}\text{C}$), seules les variations thermiques du coefficient de Hall peuvent être utilisées. Les modèles de défauts possibles qui en découlent sont :

dans le domaine de la chalcocite orthorhombique des lacunes simplement ionisées V'_{Cu} en présence d'associations neutres ($V_{Cu}^{\times} V'_{Cu}$),

dans le domaine de la chalcocite hexagonale "basse température" des lacunes simplement ionisées V'_{Cu} .

References

1. A. DUMON, A. LICHANOT, ET S. GROMB, *J. Chim. Phys.* **3**, 407 (1974).
2. H. RAU, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 903 (1967).
3. H. RAU, *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 1415 (1974).
4. H. RAU, *Solid State Comm.* **16**, 1041 (1975).
5. K. WEISS, *Ber. Bunsenges. Phys. Chemie* **73**, 338 (1969).
6. A. LICHANOT ET S. GROMB, *J. Chim. Phys.* **68**, 891 (1971).
7. A. LICHANOT ET S. GROMB, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1947 (1971).
8. A. DUMON, A. LICHANOT, ET S. GROMB, *J. Chim. Phys.* **2**, 205 (1973).
9. A. DUMON, A. LICHANOT, ET S. GROMB, *J. Chim. Phys.* **10**, 1546 (1973).
10. A. DUMON, Thèse d'Etat, Pau (1975).
11. F. A. KRÖGER, "Chemistry of Imperfect Crystals", North-Holland, Amsterdam, 1964.
12. A. LICHANOT, Thèse d'Etat, Pau (1971).
13. H. RICKERT, "Condensation, Évaporation Solids," Proceedings of The International Symposium at Dayton Ohio, 201 (1962).
14. J. B. WAGNER ET C. WAGNER, *J. Chem. Phys.* **26**, 1602 (1957).
15. J.A.N.A.F. Thermochemical tables, Second Ed.; N.S.R.D.S., N.B. S37 (Juin 1971), U.S. Dep. of Commerce; K. K. KELLEY, Contributions to the data on theoretical metallurgie Bureau of Mines, **584** (1960).
16. V. WEHEFRITZ, *Zeit. Phys. Chem.* **26**, 339 (1960).
17. R. PERONNE, D. BALESDENT, ET J. RILLING, *Bull. Soc. Chim.* **2**, 457 (1972).
18. R. ROUTIE, Thèse d'Etat, Toulouse (1970).
19. F. GUASTAVINO, Thèse d'Etat, Montpellier (1974).
20. G. BONNECAZE, Thèse de 3ème Cycle, Pau (1971).
21. S. MIYATANI, *J. Phys. Soc. Japan* **10**, 786 (1955).
22. M. RODOT, "Les Matériaux Semiconducteurs," Dunod, Paris, 1965.
23. K. WEISS, *Ber. Bunsenges. Phys. Chemie* **73**, 344 (1969).
24. W. R. COOK, JR, Thèse Phylo. Doc. Case, Western University (1971).
25. R. F. BREBRICK ET R. S. ALLGAIER, *J. Chem. Phys.* **32**, 1826 (1960).
26. N. NAGAMORI ET T. R. INGRAHAM, *Metal. Trans.* **2**, 1501 (1971).
27. E. HIRAHARA, *J. Phys. Soc. Japan* **6**, 422 (1951); et **6**, 428 (1951).
28. G. B. ABDULLAEV, Z. A. ALIYAROVA, E. M. ZAMANOVA, ET G. A. ASADOV, *Phys. Status Solidi* **26**, 65 (1968).