

Nonstoéchiométrie dans les phases β -NiSe et γ -CoSe: Répartition du Déficit des Electrons d

O. CERCLIER

Laboratoire de Chimie des Matériaux, Université de Provence, 3, Place Victor Hugo, 13331 Marseille Cedex 3, France

Received April 4, 1977; in revised form June 22, 1977

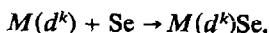
Considering as a hypothesis a single type of defect, metallic vacancies, two models of the d -electron deficit have been proposed in nonstoichiometric β -NiSe and γ -CoSe compounds. Trial according to partial molar free enthalpy, measured with an electrochemical method, indicates that only the model in which the d -electron deficit is distributed on special metal atoms can be applied, provided the vacancy concentration is large enough to allow the other kinds of defects to be neglected, and provided the vacancies are not too numerous to interact with each other.

Avec l'hypothèse d'un seul type de défauts, les lacunes métalliques, deux modèles de répartition du déficit des électrons d du métal de transition dans les phases nonstoéchiométriques β -NiSe et γ -CoSe sont proposés et testés à partir des valeurs d'enthalpies libres partielles, mesurées par méthode électrochimique. Seul le modèle où le déficit des électrons d se répartissant sur certains atomes métalliques particuliers peut s'appliquer, dans la mesure où la concentration en lacunes est suffisamment grande pour négliger l'existence des autres types de défauts, et quand les lacunes ne sont pas en nombre trop important pour interagir entres-elles.

Introduction

Les phases β -NiSe et γ -CoSe qui cristallisent toutes les deux dans le système hexagonal NiAs, possèdent un large domaine de nonstoéchiométrie dû à des lacunes de métal, comme l'ont montré Bøhm *et al.* (1) et Grønvold (2); les limites de leur domaine de stabilité, variables avec la température, se situent pour 600°C aux environs de $M_{0,98}Se$ du côté riche en métal, et aux environs de $M_{0,73}Se$ du côté riche en chalcogène.

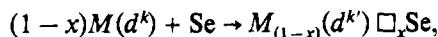
La réaction de formation du composé stoéchiométrique MX peut s'écrire



où k représente le nombre d'électrons d du métal de transition.

Puisque la nonstoéchiométrie est due à des

lacunes de métal, il en résulte un déficit d'électrons d qui, dans l'hypothèse d'une répartition sur l'ensemble des atomes métalliques, permet d'écrire



où \square représente un site métallique inoccupé.

Le nombre total d'électrons d du premier membre est conservé dans le deuxième membre et k' nombre moyen d'électrons d par atome est relié à k par la relation

$$k' = k - 2x/(1-x).$$

En effet on dispose du même nombre de sites métalliques que dans le cas du composé stoéchiométrique, mais seuls $(1-x)$ de ces sites sont occupés; la relation est obtenue en écrivant que le nombre moyen d'électrons d , $k'(1-x)$, est égal au nombre d'électrons d

disponibles, $k(1-x)$, diminué de la perte de charge résultant des x lacunes, $2x$.

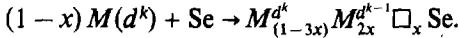
Afin de combler une lacune par un atome de métal extérieur au cristal, il s'avère nécessaire de réaliser la réaction suivante



où en adoptant la notation de Kröger (3), V_M représente un site métallique inoccupé et M_M un atome de métal occupant un site métallique normal dans le réseau.

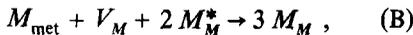
A cette réaction correspondra l'enthalpie libre partielle $\Delta\bar{G}_M(\text{A})$ si un atome de métal est introduit dans une grande quantité de chalcogène $M_{1-x}\text{Se}$.

Dans l'hypothèse où le déficit d'électrons d , au lieu de se répartir statistiquement sur l'ensemble des atomes métalliques, s'établit sur certains atomes particuliers, pour respecter la conservation du nombre total des électrons d , il devient nécessaire d'écrire la réaction de formation du composé nonstoéchiométrique sous la forme



Ceci revient à associer à chaque lacune de métal deux atomes métalliques ayant chacun perdu un électron d .

Inversement, l'occupation d'une lacune par l'apport d'un atome de métal extérieur au cristal, implique la réaction suivante



où M_M^* représente un atome métallique ayant perdu un électron d et M_M un atome métallique normal, occupant chacun un site métallique du réseau.

A cette relation correspondra l'enthalpie libre partielle $\Delta\bar{G}_M(\text{B})$.

Relations entre $\Delta\bar{G}_M$ et l'écart à la stoechiométrie

Dans le composé nonstoéchiométrique $M_{(1-x)}\text{Se}$, en ne tenant compte que du sous réseau des atomes métalliques, et en considérant la lacune comme un des constituants de ce sous réseau, il devient possible d'établir la

relation qui lie l'enthalpie libre partielle $\Delta\bar{G}_M$ à l'écart à la stoechiométrie x , pour chacun des deux modèles envisagés précédemment.

(a) Modèle à répartition statistique du déficit des électrons d

Avec ce modèle, l'occupation d'une lacune de métal par un atome métallique extérieur au cristal peut se traduire par l'équation (A). A cette réaction est associée la variation d'enthalpie libre $\Delta\bar{G}_M(\text{A})$. En supposant idéale la solution solide "métal lacune", il est possible de déterminer $\Delta\bar{G}_M$ à partir des potentiels chimiques $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \{i\}$.

$$\Delta\bar{G}_M(\text{A}) = \mu_{M_M} - \mu_{\text{met}} - \mu_{V_M}. \quad (1)$$

En prenant le métal pur comme état de référence et en différentiant l'expression (1) il vient

$$d\Delta\bar{G}_M(\text{A}) = RT(d \ln \{M_M\} - d \ln \{V_M\}). \quad (2)$$

Soient N , N_{V_M} et N_{M_M} respectivement le nombre total de sites métalliques disponibles, le nombre de lacunes de métal sur site métallique et le nombre de sites métalliques effectivement occupés par un atome de métal, en excluant tout autre type de défaut, il est possible d'écrire que

$$N = N_{V_M} + N_{M_M}, \quad \{V_M\} = \frac{N_{V_M}}{N}$$

et $\{M_M\} = \frac{N_{M_M}}{N} = \frac{N - N_{V_M}}{N}.$

$$(3)$$

En définissant l'écart à la stoechiométrie x par le rapport $x = N_{V_M}/N$, il résulte d'après - (3) que

$$\{V_M\} = x \text{ et } \{M_M\} = 1 - x.$$

En remplaçant dans (2) $\{V_M\}$ et $\{M_M\}$ par leur expression en fonction de x et en ordonnant, il vient

$$d \frac{\Delta\bar{G}_M(\text{A})}{RT} = d \ln \frac{1-x}{x} \quad (4)$$

dont l'intégration donne

$$\Delta\bar{G}_M(\text{A}) = RT \ln \frac{1-x}{x} + C^{ie}. \quad (5)$$

(b) *Modèle à site particulier présentant un déficit d'électron d*

En introduisant comme précédemment les potentiels chimiques dans l'équation B, il en résulte que

$$\Delta\bar{G}_M(B) = 3\mu_{M_M} - 2\mu_{M_M}^* - \mu_{\text{met}} \quad (6)$$

En prenant comme état de référence le métal pur et en différenciant, il vient

$$d\Delta\bar{G}_M(B) = RT(3 d \ln \{M_M\} - 2 d \ln \{M_M^*\} - d \ln \{V_M\}). \quad (7)$$

Le nombre total de sites possibles pour le métal peut se décomposer en une somme de termes

$$N = N_{V_M} + N_{M_M}^* + N_{M_M}$$

où N_{V_M} est le nombre de lacunes, $N_{M_M}^*$ le nombre d'atomes métalliques ayant perdu un électron d et N_{M_M} le nombre d'atomes métalliques normaux.

Si l'écart à la stoechiométrie x se définit toujours par le rapport $x = N_{V_M}/N$ alors

$$\{M_M^*\} = \frac{N_{M_M}^*}{N} = 2x, \quad \{M_M\} = \frac{N_{M_M}}{N} = 1 - 3x.$$

En reportant ces valeurs dans (7) et en effectuant, il en découle que

$$d\Delta\bar{G}_M(B) = -3RT \frac{dx}{x(1-3x)}. \quad (8)$$

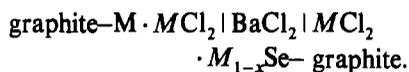
L'intégration de (8) donne la relation qui lie l'enthalpie libre partielle à l'écart à la stoechiométrie

$$\Delta\bar{G}_M(B) = 3RT \ln \frac{1-3x}{x} + C^{\text{te}}. \quad (9)$$

Partie expérimentale

Afin de mesurer l'enthalpie libre partielle $\Delta\bar{G}_M$ correspondant aux équations (A) ou (B), nous avons eu recours à la méthode électrochimique que nous avons utilisée avec succès dans le cas du système γ -CoSe (4-6); le principe de la méthode, la préparation des échantillons et le montage expérimental ont été discutés par ailleurs (4).

La schéma de la pile électrochimique est le suivant:



L'électrode de référence est constituée par le couple $M \cdot MCl_2$, tandis que le couple $MCl_2 \cdot M_{1-x}Se$ constitue l'électrode de travail.

La force électromotrice E de la pile est liée à l'enthalpie libre partielle du métal $\Delta\bar{G}_M$ par la relation classique

$$\Delta\bar{G}_M = -2E\mathcal{F}$$

où \mathcal{F} représente la constante de Faraday.

Le domaine de température exploré s'étend de 350°C à 600°C, région pour laquelle le chlorure de baryum présente une conductivité ionique notable (7).

Pour les températures inférieures à 450°C où la résistance de la pile reste grande, la force électromotrice E est mesurée à l'aide d'un amplificateur à condensateur vibrant de marque SAIP; tandis qu'au dessus de 450°C, un potentiomètre de laboratoire de type P12 de marque AOIP s'avère suffisant.

La pile étant montée avec un échantillon de composition $M_{1-x}Se$, on mesure la force électromotrice E pour différentes températures; on répète cette opération pour chaque échantillon dont les compositions varient de 2% en 2%. On obtient ainsi une série de courbes qui nous permet d'obtenir la variation de la force électromotrice en fonction de la composition. Sur la figure 1 nous avons représenté la variation de la force électromotrice E en fonction de la composition, pour la température de 400°C, relative au système β -NiSe.

Jusqu'à $x = 0.02$ l'on constate qu'il n'y a pas de variation de la force électromotrice E , ce qui correspond à la région biphasée $Ni_{1-x}Se-Ni_{21}Se_{20}$; à partir de $x = 0.02$, la force électromotrice varie jusqu'à la composition $x = 0.23$; au delà, elle est de nouveau constante quand la composition varie, ce qui correspond à la région biphasée $Ni_{1-x}Se-NiSe_2$. Les limites de la phase nonstoechiométrique que nous trouvons ainsi sont en bon accord avec celles de Grønvold et Jacobsen (2), qui donnent pour la limite riche en nickel

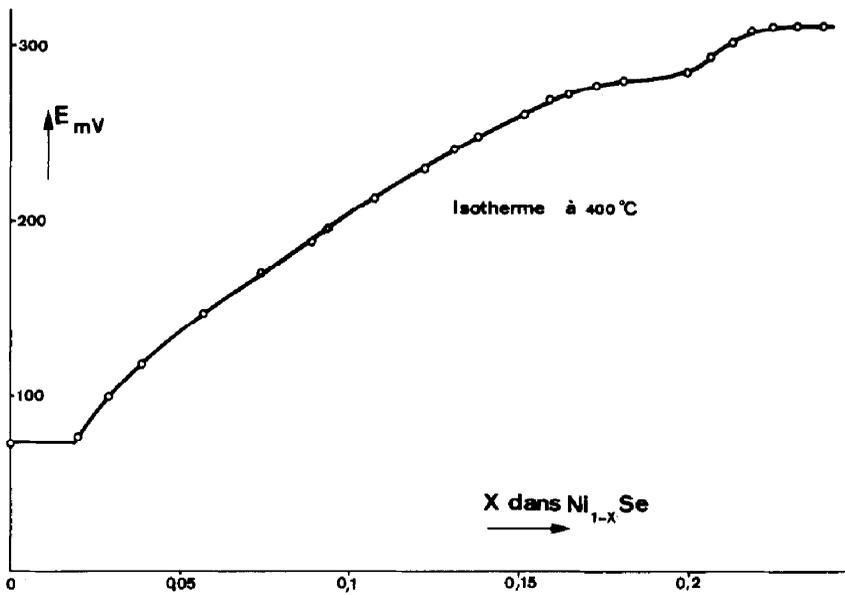


FIG. 1. Variation de la force électromotrice E en fonction de l'écart à la stoechiométrie x pour la température de 400°C , relative au système $\beta\text{-NiSe}$.

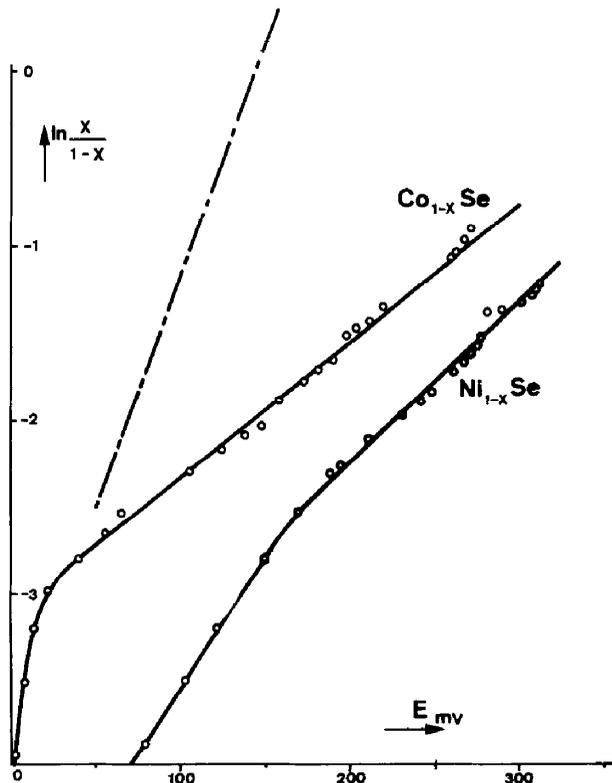


FIG. 2. Variation de $\ln[x/(1-x)]$ en fonction de la force électromotrice E pour les systèmes $\beta\text{-NiSe}$ (400°C) et $\gamma\text{-CoSe}$ (600°C).

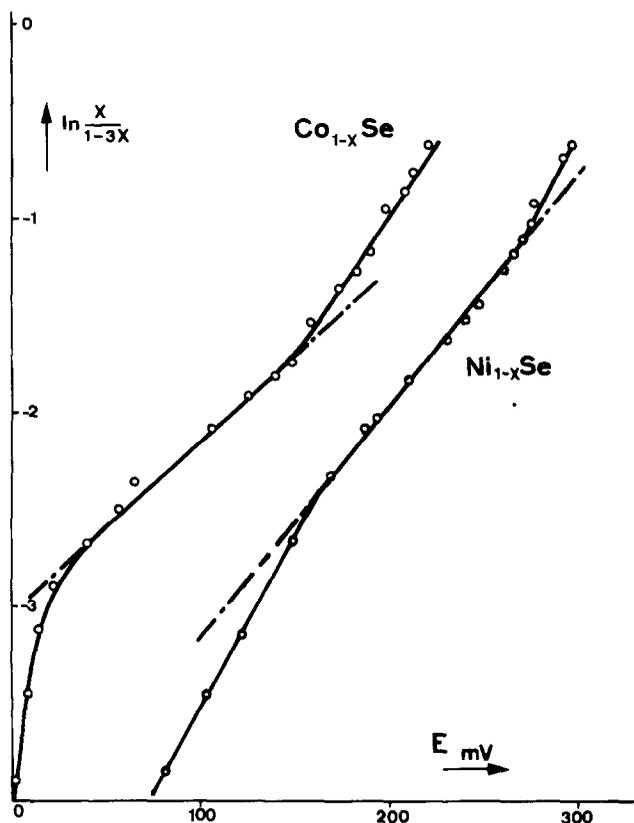


FIG. 3. Variation de $\ln[x/(1-3x)]$ en fonction de la force électromotrice E pour les systèmes β -NiSe (400°C) et γ -CoSe (600°C).

$\text{Ni}_{0.98}\text{Se}$, et pour la limite riche en sélénium $\text{Ni}_{0.77}\text{Se}$.

Afin de tester le modèle de répartition statistique du déficit des électrons d , nous avons représenté sur la figure 2, les variations de $\ln[(1-x)/x]$ en fonction de la force électromotrice E pour les systèmes γ -CoSe et β -NiSe. Les valeurs relatives au système γ -CoSe sont celles correspondant à la température de 600°C, car comme nous l'avons montré (4) il existe en dessous de 530°C une lacune de miscibilité entre les deux domaines monophasés γ et γ' . La droite en trait mixte représente la pente théorique qu'aurait dû admettre la courbe relative au système γ -CoSe pour que le modèle soit correct. Cette pente est obtenue en combinant les équations (5) et (10), qui donnent la relation entre $\ln[(1-x)/x]$ et la force électromotrice E

$$\ln \frac{x}{1-x} = \frac{2\mathcal{F}}{RT} E + C^{te}. \quad (11)$$

Le modèle, suivant lequel certains sites particuliers présenteraient un déficit d'électrons d , est testé à la figure 3, où sont rassemblées les variations de $\ln[x/(1-3x)]$ en fonction de la force électromotrice E , pour les systèmes β -NiSe (400°C) et γ -CoSe (600°C). En combinant les équations (9) et (10) il vient

$$\ln \frac{x}{1-3x} = \frac{2\mathcal{F}}{3RT} E + C^{te}. \quad (12)$$

Pour que le modèle à site particulier présentant un déficit d'électrons d soit correct, il faut que les pentes des courbes expérimentales soient égales à $2\mathcal{F}/3RT$, c'est ce que nous constatons pour les deux courbes de la figure 3, dans la partie limitée par les traits

mixtes; en faisant la correspondance entre la force électromotrice et l'écart à la stoechiométrie, le modèle s'applique dans l'intervalle de composition s'étendant de $\text{Co}_{0,94}\text{Se}$ à $\text{Co}_{0,88}\text{Se}$ soit de 6 à 12% en lacunes pour le système $\gamma\text{-CoSe}$; par contre pour le système $\beta\text{-NiSe}$, l'intervalle de composition s'étend de $\text{Ni}_{0,91}\text{Se}$ à $\text{Ni}_{0,83}\text{Se}$, soit de 9 à 17% en lacunes.

Discussion

Par hypothèse nous avons supposé l'existence d'un seul type de défaut, les lacunes de métal; or l'écart entre les densités théoriques calculées à partir des paramètres cristallographiques et les densités mesurées par la méthode pycnométrique (1, 2) ne peut s'expliquer, comme l'a montré Van Gool (8), que par l'existence de défauts de Schottky, c'est-à-dire par la présence simultanée de lacunes de métal et de lacunes de sélénium. Il s'ensuit que notre hypothèse n'est valable que dans la mesure où la concentration en lacunes de métal est telle que celle des autres types de défauts est négligeable. Ceci explique pourquoi, pour des concentrations faibles en lacunes, notre modèle n'est pas vérifié,

Par ailleurs, au fur et à mesure que le nombre de lacunes augmente, certains plans (001) du cristal $M\text{Se}$ se vident en alternance avec des plans qui restent intacts (9-11); il en résulte, comme l'a montré Chevreton (12), que la structure hexagonale $P6_3/mmc$ subit une déformation continue pour atteindre la structure monoclinique $C2/m$, pour la composition $M_3\text{Se}_4$. Dans un plan lacunaire, lorsque la concentration en lacunes augmente, celles-ci tendent à interagir les unes sur les autres, et notre modèle n'en ayant pas tenu compte, il est normal qu'il ne s'applique plus lorsque la concentration en lacunes devient importante.

Conclusion

Nous avons montré que dans les phases $\beta\text{-NiSe}$ et $\gamma\text{-CoSe}$ qui présentent un large domaine de nonstoechiométrie dû à des lacunes de métal, le déficit d'électrons d du métal de transition ne se répartissait pas statistiquement sur l'ensemble des atomes métalliques, mais s'établissait sur certains atomes particuliers.

Avec l'hypothèse d'une solution solide entre les atomes de métal et les lacunes métalliques, il en résulte que pour des concentrations faibles en lacunes où les défauts de type Schottky ne sont pas négligeables et pour des concentrations élevées en lacunes où l'on admet l'existence d'interactions, notre modèle devient inopérant.

References

1. F. BØHM, F. GRØNVOLD, H. HARALDSEN, ET H. PRYDZ, *Acta Chem. Scand.* **9**, 1510 (1955).
2. F. GRØNVOLD ET E. JACOBSEN, *Acta Chem. Scand.* **10**, 1440 (1956).
3. F. A. KRÖGER, "The Chemistry of Imperfect Crystals," North-Holland, Amsterdam (1964).
4. M. LAFFITTE ET O. CERCLIER, *High Temp. High Pressure* **1**, 449 (1969).
5. O. CERCLIER ET M. LAFFITTE, *C.R. Acad. Sci. Paris* **272**, 819 (1971).
6. O. CERCLIER, Thèse, Marseille (1971).
7. D. E. GRAY, "American Institute of Physics Handbook," 2nd ed., Vol. 9, McGraw-Hill, New York (1957).
8. W. VAN GOOL, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 581 (1966).
9. E. F. BERTAUT, *Acta Crystallogr.* **6**, 557 (1953).
10. F. JELLINEK, *Acta Crystallogr.* **10**, 620 (1957).
11. M. WESTRUM, E. F. BERTAUT, ET S. BRUNIN, *Bull. Soc. Sci. Bretagne* **39**, 77 (1964).
12. M. CHEVRETON, Thèse, Lyon (1964).