

# Liaison chimique dans quelques semiconducteurs chalcogénures non conventionnels

Josette Olivier-Fourcade

## Pourquoi semiconducteurs non conventionnels ?

Cette expression est utilisée aussi bien pour les différencier des semiconducteurs tétraédriques bien connus, Si, Ge, combinaisons binaires III-V et II - VI que pour souligner l'originalité de leurs comportements. Il s'agit de chalcogénures d'éléments Sn et Sb qui adoptent la configuration  $4d^{10}5s^2$  lorsqu'ils n'engagent que leurs électrons p de valence dans des liaisons covalentes. Ces éléments sont dits alors à "paire libre", car leurs électrons  $5s^2$  ont un comportement diversifié et particulier selon l'édifice atomique dans lequel ils sont engagés. En effet, sans pouvoir conclure s'il s'agit de la cause ou de la conséquence, on constate que la densité s au noyau est modifiée en fonction du type d'engagement des électrons p dans les liaisons. En optant pour une représentation triangulaire de la liaison ionique-covalente-métallique [1], on peut schématiser ces trois cas extrêmes de la façon suivante (tableau I).

Le cas où ces éléments engagent également leurs électrons s dans des liaisons relativement courtes est une situation extrême qui génère un changement d'état de valence et entraîne des états de valences mixtes rencontrés dans les chalcogénures d'étain.

Il en résulte une grande diversité structurale associée à des modifications importantes dans les propriétés (isolants, semiconducteurs, semimétaux).

Cette famille de chalcogénures non conventionnels présente donc un double intérêt :

- elle ouvre un vaste champ d'investigation pour la recherche prospective de nouveaux matériaux à propriétés optoélectroniques, qu'ils soient de structure ou de fonction (transparence, émission, détection, stockage),

- elle met en évidence un grand nombre de phases dans lesquelles les causes de la modification des propriétés sont intéressantes à analyser dans leurs différences.

Ces dernières peuvent provenir de changements importants dans la structure atomique provoqués par de faibles modifications de certaines densités électroniques (activité de la paire) ou bien de modifications très importantes dans la répartition électronique sans perturbation de l'empilement atomique (valences mixtes). C'est l'existence de ces particularités qui nous a conduits à entreprendre la mise au point d'une méthode d'étude pour les matériaux à structure complexe en ayant pour objectif d'établir le lien structure atomique-structure électronique-propriétés.

La démarche est pluridisciplinaire, car elle nécessite la complémentarité d'un grand nombre de techniques, qu'elles soient de laboratoire (diffraction X, Mössbauer, RMN, IR, Raman) ou

TABLEAU I.

Eléments lourds à "paire électronique non liée" Sn $\{Kr\}4d^{10}5s^25p^2$ ou Sb $\{Kr\}4d^{10}5s^25p^3$		
cède ses électrons p	partage ses électrons p	
• liaisons ioniques	- liaisons	
	• covalentes (S, Se)	• métalliques (Te)
• états localisés	• états hybridés	
• la paire E est "inactive" et la densité s sphérique est maximale sur le noyau	• la paire E "active" est impliquée dans les motifs*	• la paire E "inactive" est répartie dans les liaisons**
* la densité s est anisotrope et maximale dans une direction de liaison où existe une liaison très longue.		
** la densité s n'est pas maximale sur le noyau mais reste isotrope.		

développées sur les sites des grands instruments (absorption X, diffraction des neutrons).

Pour étudier la nature des liaisons, nous avons choisi une série de composés de l'antimoine dans les systèmes  $Sb_2X_3 - SbI_3$ ,  $Sb_2Se_3 - Sb_2Te_3$ ,  $Tl_2X - Sb_2X_3$ ,  $SnX - SbI_3$  (X = S, Se, Te.) [2]. Leur diversité structurale permet de faire varier le taux de covalence et de le caractériser. S'il est important, nous décrivons les structures à partir d'une ossature anionique plus ou moins complexe, les cations occupant les sites vacants. On observe toujours une unité de valence ( $Sb^{III}$ ), mais une diversité dans les motifs de coordination (figure 1). Ces motifs sont plus ou moins reliés entre eux et constituent ainsi des entités anioniques allant du sous réseau anionique tridimensionnel au polyanion. Dans cet ensemble, les modifications de gap observées proviennent de la modification de la nature des liaisons donc de la bande de valence. Elles concernent toutes les propriétés liées aux transitions

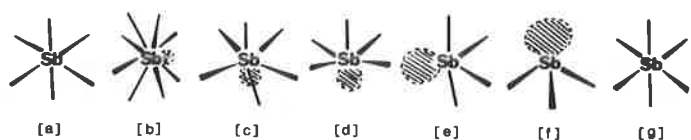


FIGURE 1. - Evolution de l'environnement de l'antimoine avec l'augmentation (b à f) de l'activité stéréochimique de E représentée par une orbitale hachurée.

électroniques bande de valence-bande de conduction telles que la photoconductivité ou les domaines de transparence.

C'est sur une série de chalcogénures d'indium substitué successivement par l'étain, le cuivre ou le fer que nous avons étudié les transferts électroniques au niveau des atomes. Le composé de base  $\text{In}_2\text{S}_3$  cubique est de structure spinelle lacunaire représentée par la formule développée  $(\text{In}_{5,33}\square_{2,66})[\text{In}_{16}]\text{S}_{32}$ . Il est intéressant de montrer que la substitution de l'indium (III) par des atomes dans des états d'oxydation différents, (I, II ou IV) en proportions variables peut se faire grâce à la fluctuation du taux de lacunes dans les sites tétraédriques. Cette particularité confère au système une grande souplesse [3]. L'étain occupe le site octaédrique et adopte la valence II ou IV en proportions variables selon la nature plus ou moins oxydante du milieu réactionnel. Le domaine de solution solide à valence mixte est d'autant plus étendu que la proportion d'étain IV est importante. Dans le même réseau de base, le cuivre se substitue préférentiellement à l'indium tétraédrique avec ses degrés d'oxydation I et II. Pour certaines compositions, le cuivre II occupe également le site octaédrique [4]. Par contre, le fer occupe préférentiellement le site octaédrique et on observe que, dans certaines conditions de synthèse, il change de valence ou de site ( $\text{Fe}^{\text{II}}$  tétraédrique ou  $\text{Fe}^{\text{III}}$  octaédrique) [5]. Pour cet ensemble, on observe un caractère ionique majoritaire de la liaison qui permet de décrire le réseau à partir d'empilements compacts d'anions. On perd alors l'unité de valence observée dans la série précédente, mais on conserve l'unité structurale de l'arrangement anionique. L'existence de valences mixtes et de lacunes crée des états dans le gap susceptibles de modifier les propriétés électroniques. Ces structures sont particulièrement recherchées pour des propriétés mettant en jeu les transferts électroniques intervenant dans les systèmes électrochromes ou les matériaux de cathodes. Le tableau II résume ces différences.

TABEAU II - Caractéristiques générales relatives à ces matériaux chalcogénures non conventionnels

Sb	Sn ou (Fe, Cu)
$\text{Sb}_2\text{X}_3$ - $\text{SbI}_3$ , $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , $\text{Tl}_2\text{X}$ - $\text{Sb}_2\text{X}_3$ , $\text{SnX}$ - $\text{SbI}_3$ (X = S, Se, Te)	$\text{In}_2\text{S}_3$ - $\text{SnS}$ , $\text{Cu}_2\text{S}$ , $\text{FeS}$ - $\text{SnS}_2$ , $\text{CuS}$ , $\text{FeS}_2$
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Déplacements électroniques au niveau des liaisons</li> <li>• covalence</li> <li>• macromolécules anioniques</li> <li>• unité de valence</li> <li>• diversité des motifs</li> <li>• modulation du gap (BV)</li> <li>• transitions électroniques (BV <math>\rightarrow</math> BC)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• transferts électroniques au niveau des atomes</li> <li>• ionicité</li> <li>• empilement compact d'anions</li> <li>• valences mixtes</li> <li>• unité structurale</li> <li>• états intermédiaires dans le gap</li> <li>• transferts électroniques</li> </ul>
Photoconductivité, Transparence	Systèmes électrochromes, Matériaux de cathode

Cette analyse montre l'importance de relier l'ordre atomique, qu'il soit local ou à longue distance, aux états électroniques. L'intérêt de la complémentarité des techniques prend alors toute sa signification.

## Par quelles techniques d'étude ?

Les paramètres de réseau et les positions atomiques sont déterminés par diffraction des rayons X ou des neutrons. On en déduit les motifs de répétition, la géométrie du polyèdre de première coordination et la nature des liaisons à partir de leurs longueurs. Les distorsions d'empilement rendent compte de l'activité stéréochimique de la paire E [2]. Enfin, ces positions atomiques permettent le calcul complet des structures de bande [6-9] contrôlé par les mesures physiques de gap et de conductivité.

Pour caractériser directement l'ordre local, nous utilisons des techniques d'absorption électronique (X, IR, UV) ou nucléaires résonnantes (Mössbauer, RMN). L'EXAFS et la spectrométrie Mössbauer [10] nous permettent de caractériser la nature du site occupé et donc d'atteindre les motifs de coordination et les longueurs de liaisons et de mettre en évidence la valence de l'élément occupant le site.

Cette approche est particulièrement importante quand les matériaux sont mal cristallisés (verres) ou quand le même site est occupé par le même élément dans des états de valence différents (solutions solides spinelles).

XANES et spectrométrie Mössbauer [11] montrent une complémentarité spectaculaire au niveau de l'identification des états électroniques. En effet, la perte de densité  $s$  au noyau observée en Mössbauer, quand la paire E est stéréochimiquement active et donc impliquée dans le motif de coordination comme une liaison longue, est directement en relation avec l'augmentation de l'intensité de la transition  $2p \rightarrow 5s \sigma^*$  qui traduit la présence de ces électrons  $s$  dans les niveaux antiliants de la bande de conduction (figure 2).

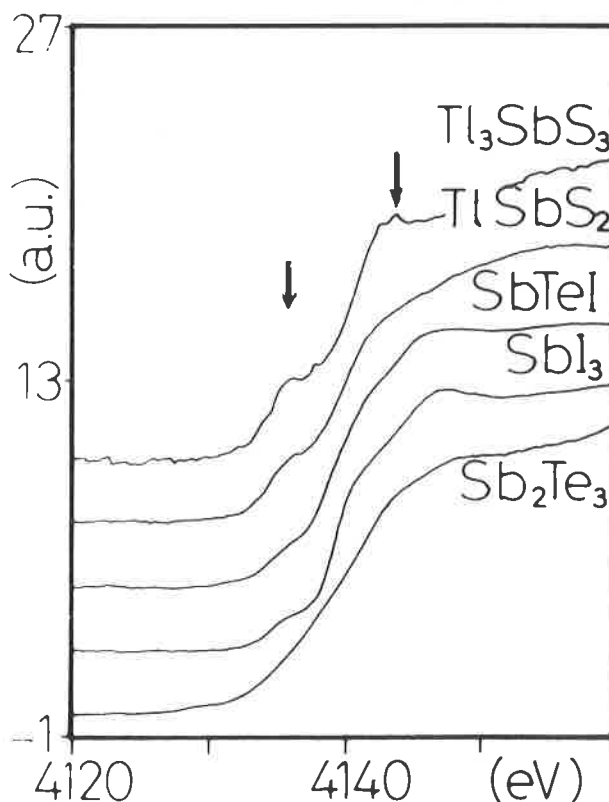


FIGURE 2. - Absorption X au seuil  $L_{\text{III}}$  de l'antimoine.

La relation établie entre les mesures de conductivité en fonction de la température (avec le calcul des énergies d'activation), les mesures de gaps optiques, la détermination des caractéristiques thermiques ( $T_g$ ,  $T_c$ , températures de transitions de phases) et les calculs théoriques permettent de corrélérer l'ordre local à l'ordre ou au désordre global, qu'il soit atomique (cristallisés et vitreux) ou électronique (mise en jeu de valences mixtes, ordre du transfert d'électrons).

## Avec quelle démarche ?

### I. Mise au point de la méthode

La mise au point de cette méthode a été réalisée sur les systèmes mettant en jeu l'antimoine. Quelques données expérimentales relatives aux cinq composés le plus caractéristiques de cette série sont répertoriées dans le *tableau III*.

La combinaison des concepts activité de la paire, nature des liaisons et propriétés apparaît comme une bonne synthèse représentative de l'ensemble des résultats expérimentaux relatifs aux différentes techniques. Nous avons adopté une représentation triangulaire qui permet de tenir compte d'une certaine proportion de caractère ionique, covalent ou métallique de la liaison (*figure 3*).

Horizontalement, l'augmentation du caractère covalent s'accompagne de l'augmentation de l'activité stéréochimique de E et d'une diminution de la taille des motifs de première coordination. L'augmentation de l'éclatement quadripolaire Mössbauer  $\Delta$  traduit la distorsion du site et l'augmentation du déplacement isomérique  $\delta$  la perte de densité  $s$  au noyau.

Verticalement, le caractère métallique entraîne une diminution du gap  $E_g$  et une augmentation de la conductivité  $\sigma$ . L'activité de la paire diminue et l'éclatement quadripolaire  $\Delta$  devient négatif. Le déplacement isomérique  $\delta$  est intermédiaire (entre ionique et covalent), en accord avec les longueurs de ce type de liaison.

TABLEAU III - Caractéristiques structurales et physiques des phases utilisées en tant que références dans cette étude.

Phases		Sb-X (Å)	$^{121}\text{Sb}$ $\delta^*$	$\Delta$	$\sigma$ ( $\Omega\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>	$E_g$ (eV)
SbI <sub>3</sub>		3,10	-8,10	0	10 <sup>-9</sup>	2,30
SbTeI		3,04	-6,37	-8,5	3.10 <sup>-5</sup>	1,45
TlSbS <sub>2</sub>		2,44	-3,90	+15,5	10 <sup>-10</sup>	1,77
Tl <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>		2,43	-2,90	+10,6	10 <sup>-7</sup>	1,80
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>		3,08	-6,70	-4,2	4.10 <sup>3</sup>	0,20

\* relatif à InSb (mm/s)

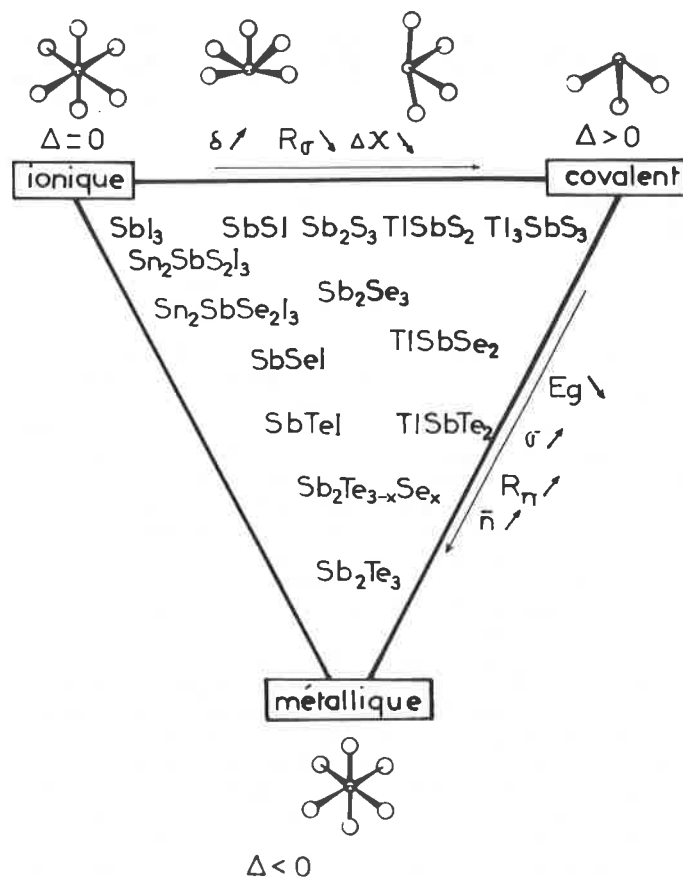


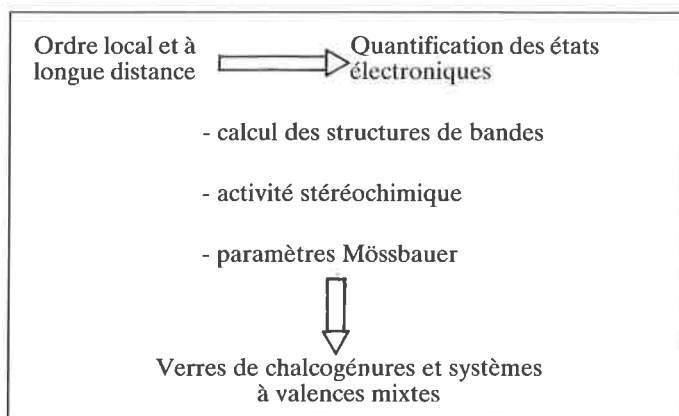
FIGURE 3. - Classification triangulaire des phases étudiées.

Dans tous les cas, cette représentation tient compte des résultats des calculs théoriques développés dans la conférence présentée par Isabelle Lefebvre.

On peut donc résumer cette mise au point par le schéma suivant (*tableau IV*).

L'analyse physicochimique relie ordre local-ordre à longue distance. Cet ensemble de données permet d'adapter la méthode de calcul théorique "liaisons fortes" à la détermination de la structure électronique des matériaux complexes. Les résultats permettent une représentation quantitative de l'activité stéréochimique de E et le calcul théorique du paramètre Mössbauer  $\delta$ . Le bon accord avec les données expérimentales constitue un test de validité pour la méthode.

TABLEAU IV.



## II. Application à des systèmes désordonnés

### A. Verres du système $Sb_2S_3-Tl_2S$ (désordre atomique)

Nous abordons l'étude structurale de systèmes vitreux en étudiant l'influence de certaines substitutions sur les propriétés physiques. Ceci nous permet d'attribuer les variations observées soit à l'ordre local, soit à l'ordre à moyenne distance et ainsi de relier chaque mesure physique à un type de longueur de liaison :

- courte constituant le polyèdre de première coordination,
- moyenne et faisant partie du groupement moléculaire constituant le motif de répétition de l'édifice,
- longue et assurant la cohésion plus ou moins organisée entre ces motifs.

Dans le système  $Sb_2S_3-Tl_2S$  [12], qui présente un large domaine de transparence dans l'infrarouge, nous avons donc étudié l'influence de la substitution oxygène-soufre sur la température de transition vitreuse  $T_g$ , l'influence de la substitution arsenic-antimoine [13] sur la température de cristallisation  $T_c$  et l'influence de la substitution tellure-antimoine [14] sur le domaine de transparence (figure 4).

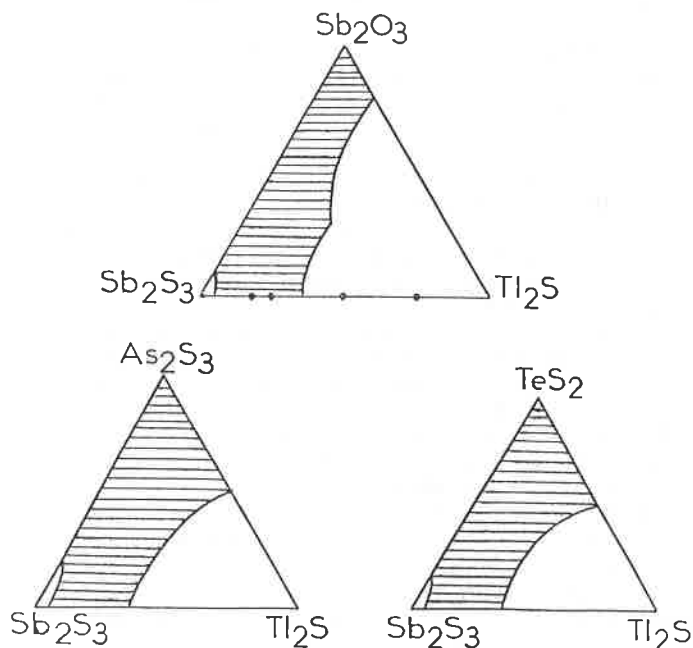
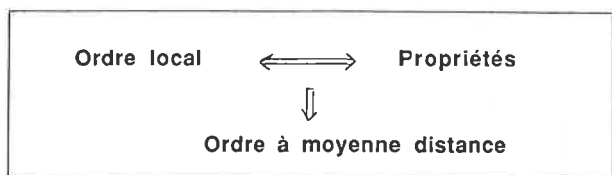


FIGURE 4. - Substitutions dans le système vitreux  $Sb_2S_3-Tl_2S$ .

Dans ce cas, c'est donc la relation ordre local  $\rightarrow$  propriétés [15] qui nous permet de proposer un modèle d'arrangement "moléculaire" pour ces systèmes vitreux à structures complexes.



### B. Systèmes à valences mixtes (désordres électroniques)

Dans ce cas, le but est de mettre en évidence et de caractériser les mouvements électroniques qui permettent de conserver le même arrangement atomique alors que la composition varie de façon importante. Pour cette étude, le système  $In_2S_3 - SnS - SnS_2$  [16] est intéressant par la diversité électronique et structurale de ses composés définis. En effet, il existe, dans ce ternaire, des phases tout étain II, tout étain IV et des phases à valences mixtes (figure 5).

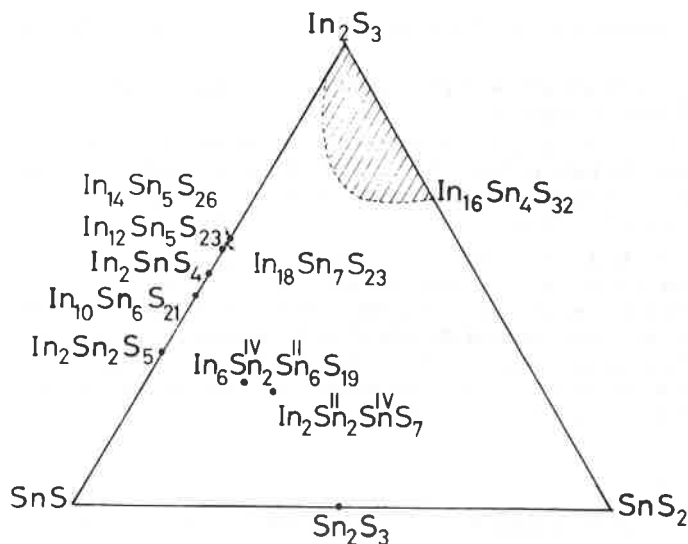


FIGURE 5. - Phases des systèmes  $In_2S_3 - SnS - SnS_2$ .

Les sulfures d'étain II sont à rapprocher de ceux de l'antimoine III avec des structures en couches et une paire électronique  $5s^2$  stéréochimiquement active. Par contre, le domaine de solution solide est basé sur la structure spinelle de  $In_2S_3 \alpha$ , dans laquelle l'indium occupe le site octaédrique 16d et une partie du site tétraédrique 8a dans l'empilement cubique faces centrées d'atomes de soufre (groupe d'espace  $Fd3m$ ) (figure 6).

L'introduction de l'étain se fait sur le site octaédrique. La solution solide couvre un large domaine allant de compositions tout étain II aux compositions tout étain IV en traversant une région à valence mixte dans laquelle  $Sn^{II}$  et  $Sn^{IV}$  occupent le même site sans distorsion du site ni déformation importante du réseau. La compensation de charge liée à la variation du rapport  $Sn^{II}/Sn^{IV}$  se fait grâce à la modification du taux de lacunes.

Les composés à valence mixte dans lesquels  $Sn^{II}$  et  $Sn^{IV}$  occupent des sites différents sont des cas intermédiaires où le réseau anionique macromoléculaire n'a pas totalement disparu.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au domaine spinelle car :

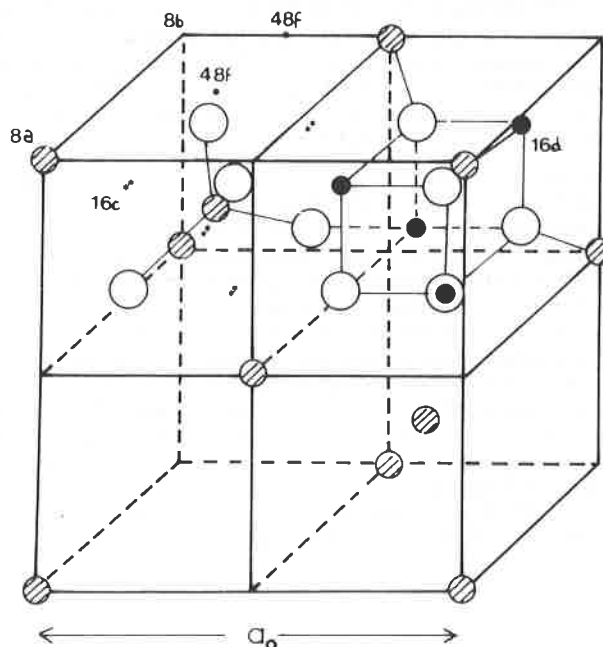


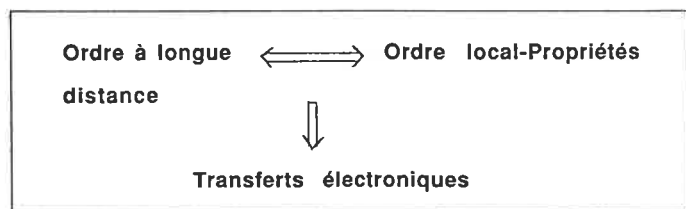
FIGURE 6. - Représentation de la structure spinelle d'après Goode-nough.

- l'occupation d'un même site octaédrique par l'étain II et l'étain IV,

- l'augmentation de la proportion d'étain II quand la proportion d'étain IV augmente,

- la variation de gap en fonction du rapport  $\text{Sn}^{\text{II}}/\text{Sn}^{\text{IV}}$  (1,5 - 2 eV) sont des facteurs favorables aux transferts électroniques et donc propices à l'insertion chimique de métaux alcalins de petite taille comme le lithium [18].

L'étude des mouvements atomiques et électroniques provoqués par la réaction d'insertion ainsi que l'étude en parallèle des substitutions indium - fer et indium - cuivre dans la même structure de base nous permet de relier l'ordre atomique global à l'état électronique local et de les corrélés à l'évolution des propriétés afin de caractériser les mécanismes de transfert électronique dans ce type de matériaux :



## Il s'agit d'une philosophie

Philosophie : étude rationnelle de la pensée humaine menée du double point de vue de la connaissance et de l'action (Petit Larousse).

Matériaux : matière + propriétés (J. Rouxel, *L'Actualité Chimique*, janvier 1983, p. 5).

Notre démarche peut être illustrée à partir de ces deux concepts. En effet, dans la relation structures  $\leftrightarrow$  propriétés, nous avons essayé d'atteindre les mécanismes mis en jeu. Une étude fine de ces mécanismes doit permettre, à partir de la structure, de prévoir la propriété ou, connaissant la propriété, de concevoir la structure. Dans cette famille de composés chalcogénures non conventionnels à propriétés optoélectroniques modulées (isolants, semiconducteurs, semimétaux), les mécanismes ont été analysés grâce à une bonne connaissance des structures atomiques et électroniques. Il était alors intéressant de reconstituer la répartition atomique ou électronique dans des systèmes plus désorganisés tels que les verres (désordre atomique) ou les composés à valence mixte (désordre électronique). On a ainsi retrouvé naturellement le double point de vue "connaissance" et "action", indispensable à une étude rationnelle des nouveaux matériaux à structures complexes.

**Remerciements :** Cette réflexion a été menée avec la participation de Jean-Claude Jumas, responsable du groupe "Chalcogénures", et les encouragements du professeur Maurice Maurin, directeur de l'URA D0407 CNRS. Elle découle du travail collectif de nombreux chercheurs évoluant dans ce groupe de recherche ou dans des laboratoires extérieurs nationaux et étrangers de disciplines différentes. Ces travaux de recherche fondamentale, cités tout au long de l'article, ont été soutenus financièrement et moralement par la Région Languedoc-Roussillon, le CNRS avec la mise en place d'un accord bilatéral franco-belge (CGIG) et la création d'une Action de Recherche Coordonnée (PIRMAT) entre les diverses équipes concernées, le ministère des Affaires étrangères par un accord bilatéral franco-allemand (PROCOPE) et le ministère de la Recherche et de la Technologie par la mise en place d'un Réseau Européen de Laboratoires.

## Références

- [1] J. Olivier-Fourcade, A. Ibanez, J.C. Jumas, M. Maurin, I. Lefebvre, P. Lippens, M. Lannoo, G. Allan - Chemical bonding and electronic properties in antimony chalcogenides, *J. Solid State Chem.*, **1990**, *87*, 366-377.
- [2] A. Ibanez, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, E. Philippot, M. Maurin - Relations structures propriétés physiques dans quelques semiconducteurs à paire électronique non liée, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1986**, *540-541*, 106-116.
- [3] C. Adenis - Etude du pseudo-ternaire  $\text{In}_2\text{S}_3$  -  $\text{SnS}$  -  $\text{SnS}_2$ , Doctorat, Montpellier, **1987**.
- [4] F. Py - Spinelle lacunaire à valence mixte dans le système  $\text{In}_2\text{S}_3$  -  $\text{Cu}_2\text{S}$  -  $\text{CuS}$ , Doctorat, Montpellier, **1990**.
- [5] M. Wömes - Spinelle lacunaire dans le système  $\text{In}_2\text{S}_3$  -  $\text{FeS}$  -  $\text{FeS}_2$ , Doctorat, Sarrebrück (en cours).
- [6] I. Lefebvre - Calcul de la structure électronique de matériaux mettant en jeu des éléments à paire non liée  $\text{Sn}^{\text{II}}$  et  $\text{Sb}^{\text{III}}$ , Doctorat, Lille, **1989**.
- [7] I. Lefebvre, M. Lannoo, G. Allan, A. Ibanez, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, E. Beaurepaire - Electronic properties of antimony chalcogenides, *Phys. Rev. Letters*, **1987**, *59*, 21, 2471-2474.
- [8] I. Lefebvre, G. Allan, M. Lannoo, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, M. Maurin - Electronic structure of unconventional antimony chalcogenides : Theoretical calculations and  $^{121}\text{Sb}$  Mössbauer spectroscopy, *Hyperfine Interactions*, **1990**, *53*, 351-354.
- [9] I. Lefebvre, M. Lannoo, G. Allan, L. Martinage - Theoretical Mössbauer isomer shift of antimony chalcogenides, *Phys. Rev. B*, **1988**, *38*, 8593-8598.
- [10] A. Bouaza, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, M. Maurin, H. Dexpert - Approche structurale de verres chalcogénures à propriétés optoélectroniques. Spectrométrie Mössbauer et EXAFS, *J. Chim. Phys.*, **1989**, *86*, 1579-1585.
- [11] J. Olivier-Fourcade, A. Ibanez, J.C. Jumas, H. Dexpert, C. Blancard, J.M. Esteve, R.C. Karnatak - Bonding in unconventional semiconducting chalcogenides, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1991**, *28*, 409-423.
- [12] N. Rey - Système  $\text{Tl}_2\text{S}$  -  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Aspect structural et propriétés électroniques de phases cristallisées et vitreuses. Thèse de spécialité, Montpellier, **1984**.
- [13] A. Bouaza - Approche structurale et propriétés physiques de verres chalcogénures d'éléments à paire électronique non liée, Doctorat, Montpellier, **1988**.
- [14] G. Zegbe - Approche structurale de verres chalcogénures à propriétés optoélectroniques. Doctorat, Montpellier, **1991**.
- [15] J. Olivier-Fourcade, A. Bouaza, J.C. Jumas, M. Maurin - Electrical and optical properties of chalcogenide glasses with non-tetrahedral coordination, *J. Non-Cryst. Solids*, **1989**, *111*, 277-284.
- [16] M.L. Elidrissi-Moubtassim - Spectrométrie Mössbauer et RMN appliquées à l'étude des transferts électroniques dans des sulfures à valence mixte d'indium et d'étain de structure spinelle, Doctorat, Montpellier, **1990**.
- [17] M.L. Elidrissi-Moubtassim, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, M. Maurin, Etude Mössbauer des formes  $\alpha$  et  $\beta$  de  $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$ , *J. Solid State Chem.*, **1990**, *87*, 274-282.
- [18] M.L. Elidrissi-Moubtassim, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas et J. Senegas - Etude de l'insertion de lithium dans  $\text{In}_{16}\text{Sn}_4\text{S}_{32}$  par RMN ( $^7\text{Li}$ ) et spectrométrie Mössbauer ( $^{119}\text{Sn}$ ). *J. Solid State Chem.*, **1990**, *87*, 1-9.