Appareillage de mesure de densité au 1/10 000e Application à l'étude des défauts dans le sélénure de plomb

C. Belin, R. Pellegrin

► To cite this version:

C. Belin, R. Pellegrin. Appareillage de mesure de densité au 1/10 000e Application à l'étude des défauts dans le sélénure de plomb. *Revue de Physique Appliquée*, 1971, 6 (3), pp.415-418. 10.1051/rphysap:0197100603041500 . jpa-00243564

HAL Id: jpa-00243564

<https://hal.science/jpa-00243564>

Submitted on 1 Jan 1971

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

APPAREILLAGE DE MESURE DE DENSITÉ AU 1/10 000^e APPLICATION A L'ÉTUDE DES DÉFAUTS DANS LE SÉLÉNIURE DE PLOMB

C. BELIN et R. PELLEGRIN

Laboratoire de Magnétisme et de Physique des Solides, C. N. R. S., 92, Meudon-Bellevue

(Reçu le 11 juillet 1971)

Résumé. — Un appareillage de mesure de densité des solides, utilisant les pesées hydrostatiques, a été mis au point. La régulation de température du liquide d'immersion permet d'obtenir une précision de $\pm 3 \times 10^{-3}$ °C. La méthode a été appliquée à l'étude des défauts de PbSe et a permis de conclure à l'existence de lacunes de Pb dans les échantillons de type *p*.

Abstract. — An apparatus for making density measurements of solids by hydrostatic weighing is described. The temperature of the immersion liquid can be regulated to within $\pm 3 \times 10^{-3}$ °C. This method was used to study the defects of PbSe and the presence of Pb vacancies in *p*-type samples was ascertained.

1. Introduction. — De nombreux composés binaires présentent des écarts à la stœchiométrie qui peuvent être très importants : par exemple jusqu'à 20 % dans FeO [1]. Les mesures de densité sont un des moyens possibles pour étudier ces écarts et caractériser les défauts ponctuels qu'ils impliquent à l'échelle atomique (cf. par exemple [2]). Dans les semiconducteurs, en particulier, des concentrations mêmes faibles (10^{14} à 10^{21} cm⁻³) de ces défauts peuvent influencer les propriétés électriques et optiques : d'où le besoin de mesures de densité d'une précision au moins égale à 10^{-5} en valeur relative. Une comparaison critique des méthodes existantes nous a conduits à adopter celle qui fait appel aux pesées hydrostatiques [3].

Après avoir décrit l'appareillage que nous avons construit, nous donnerons les résultats de mesures sur le sélénure de plomb contenant un excès de sélénium, ce qui permettra de discuter concrètement la précision qu'il est possible d'atteindre avec nos conditions expérimentales.

2. Description de l'appareillage de mesure.

2.1 LA MICROBALANCE. — Nous avons utilisé une microbalance Mettler M-5 de portée 20 g, dont la précision peut être de ± 1 µg. Afin de disposer, pour effectuer les pesées, d'un espace plus vaste que celui prévu généralement à cet effet, nous avons placé la balance sur un trépied d'une vingtaine de centimètres de hauteur et percé le fond d'un orifice de petit diamètre qui permet le passage d'une tige métallique, solidaire du plateau de pesée et terminée par un crochet (Fig. 1a). L'ensemble repose, par l'intermédiaire d'une dalle en béton et de quatre amortisseurs, sur un châssis fixé au sol et dont les montants traversent, sans contact, une table sur laquelle est placée une boîte à gants protégeant la balance de courants d'air éventuels.

La pièce dans laquelle est installé ce montage est

FIG. 1a. — Schéma du dispositif support de balance et balance.

climatisée de telle sorte que les variations de la température soient de ± 1 °C à 25 °C. Dans la boîte à gants qui, tout à la fois, isole la balance de l'extérieur et joue le rôle d'écran thermique, ces fluctuations n'excèdent pas le demi-degré.

2.2 DISPOSITIF DE RÉGULATION DE LA TEMPÉRATURE DU LIQUIDE D'IMMERSION. — Les variations importantes de la densité de l'eau en fonction de la température nous ont conduits à utiliser une enceinte thermostatée permettant d'opérer à température constante.

a) Description de l'enceinte. — Cette enceinte, construite par la Société Alcatel (Fig. 1b), est constituée par un récipient en cuivre, revêtu intérieurement

Les modules thermoélectriques que nous avons utilisés et qui se révèlent d'un emploi très aisé contribuent pour beaucoup à la qualité de la régulation, notamment en ce qui concerne les temps d'établissement de l'équilibre.

Il est à noter également que cette enceinte fonctionne depuis près de deux ans sans avoir jamais présenté la moindre défaillance.

3. Principe des mesures et processus expérimental. — Le principe de la méthode de détermination des densités par pesées hydrostatiques est relativement simple, puisqu'il suffit de deux pesées effectuées dans deux fluides de densités différentes pour obtenir la masse et le volume d'un échantillon. La première se pratiquera dans l'air et la seconde dans un liquide, par exemple dans l'eau.

Si nous appelons M la masse de l'échantillon, V son volume et M' et M'' ses masses apparentes dans l'air, et dans l'eau, nous aurons successivement :

- dans l'air : $M' = M - Vd_{\text{air}}$ (d_{air} est la densité de l'air) ;
- dans l'eau : $M'' = M - Vd_{\text{eau}}$ (d_{eau} est la densité de l'eau), et par suite la densité d de l'échantillon est égale à :

$$d = \frac{M' d_{\text{eau}} - M'' d_{\text{air}}}{M' - M''}.$$

Les pesées dans l'air, effectuées à l'intérieur de la boîte à gants, n'ont pas soulevé de difficultés, contrairement à celles qui ont été réalisées dans l'eau. En effet, si les variations de la température du liquide, ont pu être réduites par l'utilisation de l'enceinte décrite précédemment, nous nous sommes heurtés aux inconvénients provenant des effets de la tension superficielle sur le fil soutenant l'échantillon.

En raison de la présence d'inhomogénéités locales, la surface du fil et celle de l'eau ne se raccordent pas de façon identique d'une pesée à l'autre. Un nettoyage au mélange sulfo-chromique bouillant s'étant avéré inefficace, nous avons utilisé le fait qu'un liquide peut mouiller parfaitement un solide si celui-ci présente à sa surface des aspérités microscopiques. Pour cela, nous avons réalisé un dépôt électrolytique de platine qui nous a permis d'obtenir une surface poreuse parfaitement homogène. Si des observations, faites à l'aide d'une lunette binoculaire, nous confirmèrent que la surface du liquide venait se raccorder tangentiellement à celle du fil, la reproductibilité des

mesures ne s'en trouva que faiblement améliorée. Finalement, ce n'est qu'en utilisant un agent tensio-actif, le sulfate-lauryl de sodium, que nous avons pu obtenir des résultats reproductibles.

Le remplacement de l'eau par un liquide organique lourd pourrait en principe conduire à une meilleure précision. Cependant nous n'avons pu éviter, avec un tel liquide, divers inconvénients : émission de vapeurs corrosives, lente décomposition faisant évoluer la densité dans le temps, forte tension superficielle. L'immersion dans l'eau s'est avérée suffisante pour étudier les défauts de réseau de PbSe.

Compte tenu du processus expérimental adopté, les mesures de densité sont obtenues avec une précision relative de 2×10^{-4} g/cm³ [3].

4. Etude des défauts dans PbSe. — Nous avons utilisé, pour nos mesures de densité, des échantillons monocristallins ou parfois bicristallins, d'environ 1 cm³ et convenablement décapés.

Nos premières mesures ont porté sur deux séries d'échantillons, les uns de type p , les autres de type n , tous possédant une forte concentration de défauts, obtenus par des traitements de recuit appropriés [4].

Nous avons obtenu les résultats suivants :

- PbSe type p : $p = 7 \times 10^{18}$ cm⁻³ ;
 $d = 8,308\,5 \pm 2 \times 10^{-4}$ g/cm³ .
- PbSe type n : $n = 4 \times 10^{18}$ cm⁻³ ;
 $d = 8,312\,5 \pm 2 \times 10^{-4}$ g/cm³ .

Ces deux seules valeurs ne nous permettent pas de conclure quant à la nature des défauts présents. Elles laissent cependant prévoir, du fait de leur écart relativement important, que des mesures effectuées sur des échantillons d'un type unique, mais présentant des concentrations en porteurs variables, nous le permettront. Nous avons utilisé pour ces mesures des cristaux recuits en ampoule scellée sous tension de vapeur contrôlée [5].

Nous avons porté sur un même graphique, d'une part la courbe représentative de la variation de la densité expérimentale en fonction de la concentration en porteurs, et d'autre part, les courbes des variations de la densité théorique, calculées dans l'hypothèse des différents types de défauts, supposés une fois ionisés (Fig. 5). Nous pouvons constater que la pente de la courbe expérimentale s'ajuste à celle de la courbe théorique tracée dans l'hypothèse où les lacunes de plomb prédominent.

Echantillon de PbSe	T (°K) de l'ampoule		Pression de Se ₂ (mm de Hg)	Concentration de trous (cm ⁻³)	d (g/cm ⁻³)
	échantillon	point froid			
n° 1	1 000	630	1	$3,8 \times 10^{18}$	8,308 9
n° 2	1 000	710	10	$7,6 \times 10^{18}$	8,307 4
n° 3	1 000	790	100	$1,4 \times 10^{19}$	8,306 0
n° 4	1 000	890	320	$2,9 \times 10^{19}$	8,305 1

FIG. 5. — Courbes théorique et expérimentale de la densité de PbSe contenant un excès de sélénium.

Nous pouvons donc conclure que les défauts provenant d'un excès de sélénium dans les cristaux de sélénure de plomb de type p sont des lacunes de plomb ; ce résultat est en accord avec celui de H. Gobrecht et A. Richter [6].

Des mesures fines de paramètre de réseau, réalisées sur des échantillons des deux types, viennent confirmer ce résultat. Ces déterminations ont été effectuées par diffraction X selon la méthode de Debye-Scherrer, en utilisant le rayonnement $K_{\alpha 1}$ du cuivre, dont la longueur d'onde est : $\lambda = 1,540\,562 \pm 8 \times 10^{-6} \text{ \AA}$ [7]. Sur le diagramme complet de diffraction, nous avons ainsi une raie particulière, toujours la même pour tous les échantillons étudiés. Dans le cas de l'échantillon de type n, nous constatons qu'il lui correspond l'angle $2\theta = 140,36^\circ$. Par contre, quel que soit celui de type p, cet angle a pour valeur : $2\theta = 140,39^\circ$. Nous pouvons donc constater que les lacunes de plomb ne perturbent pas sensiblement le réseau.

Ceci justifie l'hypothèse faite dans le calcul de variation de la densité théorique, que le volume de la lacune de plomb est sensiblement égal au volume ionique du plomb.

Une détermination plus exacte, effectuée de 1/100 de degré en 1/100 de degré à partir de la valeur $2\theta = 140^\circ$, nous a donné les valeurs suivantes :

$$\text{PbSe type } p : 2\theta = 140,390^\circ \pm 0,005^\circ$$

$$\text{PbSe type } n : 2\theta = 140,367^\circ \pm 0,005^\circ$$

Les distances réticulaires d_{hkl} et les paramètres a correspondants sont :

$$\text{PbSe type } p : d_{hkl} = 0,818\,707 \text{ \AA} \quad a_p = 6,126\,6 \text{ \AA}$$

$$\text{PbSe type } n : d_{hkl} = 0,818\,768 \text{ \AA} \quad a_n = 6,127\,1 \text{ \AA}$$

L'erreur sur le paramètre s'exprime par :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} + \frac{\Delta \theta (\text{rad})}{\tan \theta}$$

ce qui donne :

$$\Delta a \simeq 2 \times 10^{-4} \text{ \AA}$$

La différence des paramètres de réseau de PbSe de type p et n est donc faible, mais significative. Le fait que le paramètre de réseau et la densité des échantillons de type n aient des valeurs supérieures à celles obtenues pour le type p tendrait à prouver, en accord avec différents auteurs qui ont étudié la diffusion du ^{210}Pb et du ^{75}Se [8] que l'excès de Pb dans ces échantillons se traduit par l'existence d'atomes interstitiels de plomb.

5. Conclusion. — Nous avons réalisé un appareillage destiné à la mesure des densités par une méthode de pesées hydrostatiques et permettant de déterminer la nature de certains défauts simples existant au sein d'un réseau cristallin. A la limite de sensibilité de l'appareillage, il est possible d'apprécier des différences de concentration de défauts ponctuels inférieures à 10^{18} cm^{-3} , pour un poids atomique égal à celui du plomb, et de l'ordre de $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour le sélénium.

Remerciements. — Nous exprimons notre gratitude à Mme H. Rodot qui nous a donné ce sujet de recherches et qui nous a fait profiter de son expérience ; nous remercions aussi J. Rioux à qui nous devons les mesures radiocristallographiques.

Bibliographie

- [1] BENARD (J.), *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, D 109.
- [2] HUBER (M.), *J. Physique*, 1963, **24**, 438.
- [3] BELIN (C.), Thèse de 3^e Cycle, Paris, 1969.
- [4] BREBRICK (R.), GUBNER (E.), *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 170.
- [5] OHASHI (N.), IGAKI (K.), *Bull. Univ. Osaka Prefecture* 1962, **A 11**, n° 1, 89.
- [6] GOBRECHT (H.), RICHTER (A.), *J. Physique*, 1965, **26**, 1839.
- [7] BEARDEN (J. A.), U. S. Energy Commission Division of Technical Informations Extension Oakridge, Tennessee, 1964.
- [8] SELTZER (M. S.), WAGNER (J. B.), *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 130 ;
BOLTAKS (B. I.), MOKHOV (I.), *Soviet Phys. Techn. Phys.*, 1959, **3**, 5.