

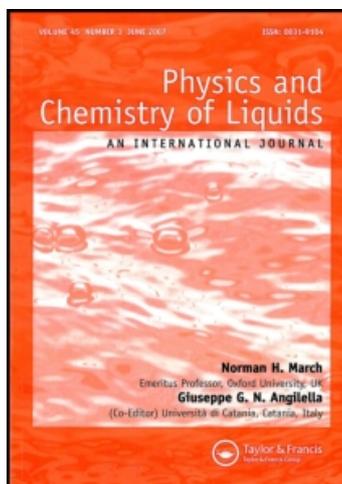
This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Physics and Chemistry of Liquids

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713646857>

Conductibilité électrique du sélénium liquide pur et dopé à l'lode

H. Labib^a; J. Fornazdero^a; G. Mesnard^a

^a Laboratoire d'Electronique et de Physique du Solide Université Claude Bernard de Lyon,

To cite this Article Labib, H. , Fornazdero, J. and Mesnard, G.(1977) 'Conductibilité électrique du sélénium liquide pur et dopé à l'lode', *Physics and Chemistry of Liquids*, 6: 2, 105 – 112

To link to this Article: DOI: 10.1080/00319107708084133

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00319107708084133>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Conductibilité Electrique du Sélénium Liquide Pur et Dopé à l'Iode

H. LABIB, J. FORNAZERO

et

G. MESNARD

*Laboratoire d'Electronique et de Physique du Solide
Université Claude Bernard de Lyon*

(Received May 30, 1976)

On a étudié la variation de la conductivité du sélénium en continu en fonction de la température pour des échantillons de puretés diverses et dopés ayant subi divers cycles thermiques. Les résultats sont voisins dans l'état liquide, ce qui conduit à conclure que la conduction est essentiellement intrinsèque.

Variations of d.c. conductivity of selenium vs temperature have been studied for samples of variable purity or doped having undergone various thermal treatments. Results are approximately the same, indicating that probably intrinsic conduction occurs.

1 INTRODUCTION

Des mesures de la conductivité électrique du sélénium liquide ont déjà été faites depuis longtemps (cf. notamment 1). S'il y a en gros accord entre les diverses mesures, il existe de larges divergences dans l'interprétation des résultats. En vue de préciser les phénomènes, nous avons fait des mesures d'une part avec des échantillons de sélénium de puretés diverses, d'autre part avec du sélénium dopé, notamment avec de l'iode, qui a la propriété d'agir très largement sur la structure polymérique du sélénium liquide, en provoquant des ruptures de chaînes.² Ces mesures de conductivité ont été faites en régime continu.

2 APPAREILLAGE

Le sélénium doit être chauffé dans une atmosphère inerte, par exemple d'argon; il faut donc utiliser une enceinte étanche. On a opéré sous une pression d'argon de 50 atmosphères pour limiter la volatilisation du sélénium. L'enceinte utilisée était en acier creusé dans la masse; c'est un cylindre de 180 mm de hauteur et 100 mm de diamètre intérieur, muni de deux couvercles avec joints toriques. Les parois ont une épaisseur de 10 mm, ce qui a permis de percer des trous taraudés pour des vis de serrage; l'argon est introduit par un tube spécial.

A l'intérieur se trouve le four, composé d'un tube de quartz sur lequel est enroulé un élément chauffant en nickel-chrome isolé à l'alumine. On limite les pertes par un isolement à l'amiante; en outre le four est monté sur un anneau de céramique, avec une faible surface de contact pour limiter les pertes par conduction. Le sélénium fondu se trouve dans un récipient en quartz comportant deux tubes de même axe situés en face l'un de l'autre qui servent de supports aux deux électrodes. Celles-ci sont des cylindres de graphite pur de quelques mm de diamètre dont les faces terminales planes et parallèles sont distantes d'environ 0,5 mm (aux températures pas trop élevées, on peut aussi utiliser des électrodes en platine).

Les électrodes de graphite sont creuses; on a introduit à l'intérieur deux thermocouples munis d'une gaine en quartz. Les passages électriques, étanches, sont isolés au nylon; les écrous de serrage sont munis de rondelles en époxy. Les passages pour thermocouples ont été rendus étanches par l'emploi d'une soudure faite avec un alliage d'argent. L'ensemble de l'appareil est schématisé sur la figure 1.

3 MESURES

Il n'y a pas de phénomènes d'électrodes avec le graphite. En l'absence d'effets de contacts, la mesure de la résistance des échantillons était donc faite d'après le courant et la différence de potentiel aux bornes; celle-ci était mesurée sans débit grâce à l'emploi d'un montage potentiométrique.

Les indications données par les thermocouples étaient également déterminées par une méthode potentiométrique. La température était régulée de la façon suivante: une tension de référence, correspondant à la f.é.m. thermoélectrique pour la température désirée, est introduite; la tension d'erreur, écart entre la référence et la tension fournie par le thermocouple, contrôle, après amplification, un générateur d'impulsions à transistor unijonction; sa sortie agit sur le courant de chauffage du four par l'intermédiaire d'un triac.

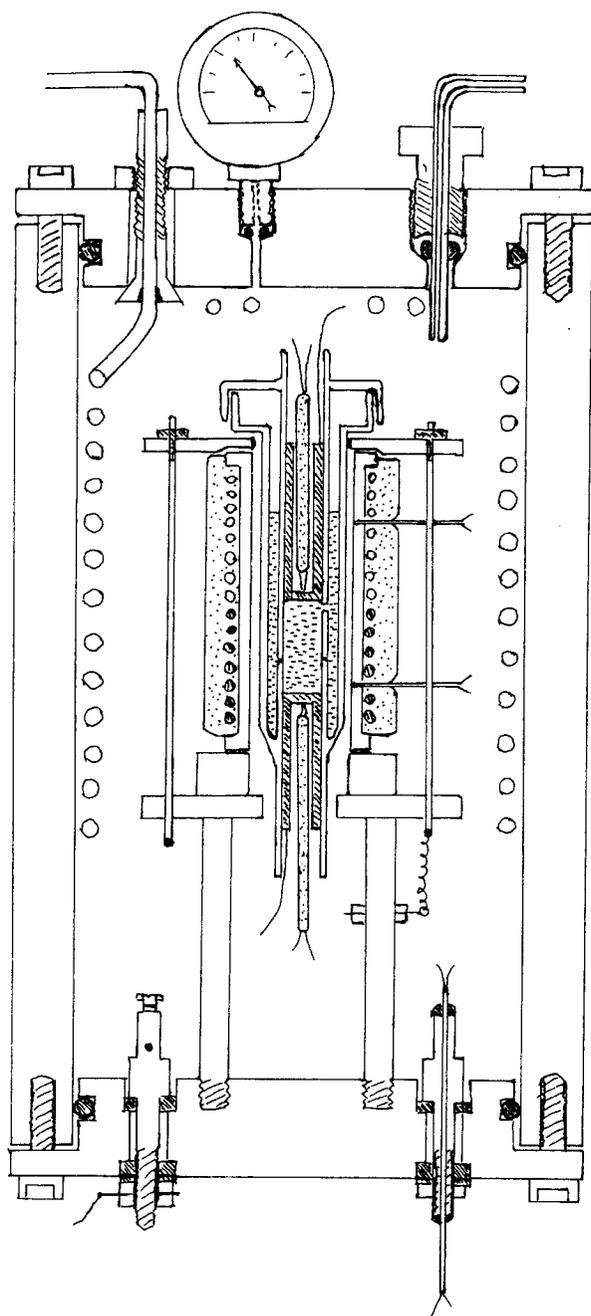


FIGURE 1

4 RESULTATS: SELENIUM NON DOPE

On a expérimenté avec plusieurs qualités de sélénium, dont les puretés variaient de 99 à 99,999%. Les résultats ont été très voisins. Nous présentons des courbes obtenues avec du sélénium à 99,999% Fluka. Nous englobons des mesures faites à des températures inférieures à la température de fusion; il y a dans cette gamme des différences très importantes suivant les cycles thermiques antérieurs, car l'état structural du sélénium peut alors être très variable.

La figure 2 donne quatre courbes de variations de la conductivité en fonction de la température dans la représentation $\log \sigma = f(1/T)$. Elles ont été obtenues dans les conditions suivantes:

Courbe 1) On a chargé le récipient avec du sélénium en granules, que l'on a ensuite fait fondre; on a abaissé alors la température à 100°C, ce qui a donné du sélénium vitreux, et on a fait ensuite les mesures par températures croissantes. On note qu'à la température de fusion il n'y a aucun accident, tel que discontinuité ou point anguleux, ce qui traduit le fait que le sélénium vitreux a la même structure que le sélénium liquide.³ La courbe est en gros rectiligne; toutefois, de façon plus précise, on peut la schématiser avec trois segments de droites, ce qui conduit à introduire deux températures particulières, T_1 et T_2 , correspondant aux points anguleux.

Courbe 2) On a chargé avec du sélénium qui avait été préalablement fondu à part.

Courbe 3) Le sélénium a d'abord été porté à haute température, puis les mesures ont été faites par températures décroissantes en opérant très lentement.

Courbe 4) Après le tracé de la courbe 3, on a maintenu le sélénium à 200°C pendant 3 heures pour obtenir la cristallisation.⁴ On a alors fait une mesure à cette température, puis étudié l'évolution pour des températures croissantes. On note une très forte discontinuité à la fusion, correspondant au changement de structure.

A part cette discontinuité, qui est normale, on voit que les différentes courbes sont assez voisines dans la phase liquide; les différences paraissent dues plutôt à la dispersion, logique compte tenu des conditions de mesure, qu'à l'influence de l'état du sélénium. D'autres situations ont aussi conduit à des résultats très analogues. L'énergie d'activation de la conductivité est, en moyenne, pour la gamme considérée, un peu inférieure à 1 eV. Dans la mesure où on approxime la courbe par trois segments de droites, le deuxième donne une valeur d'énergie d'activation plus basse tandis qu'aux fortes températures la valeur est plus élevée.

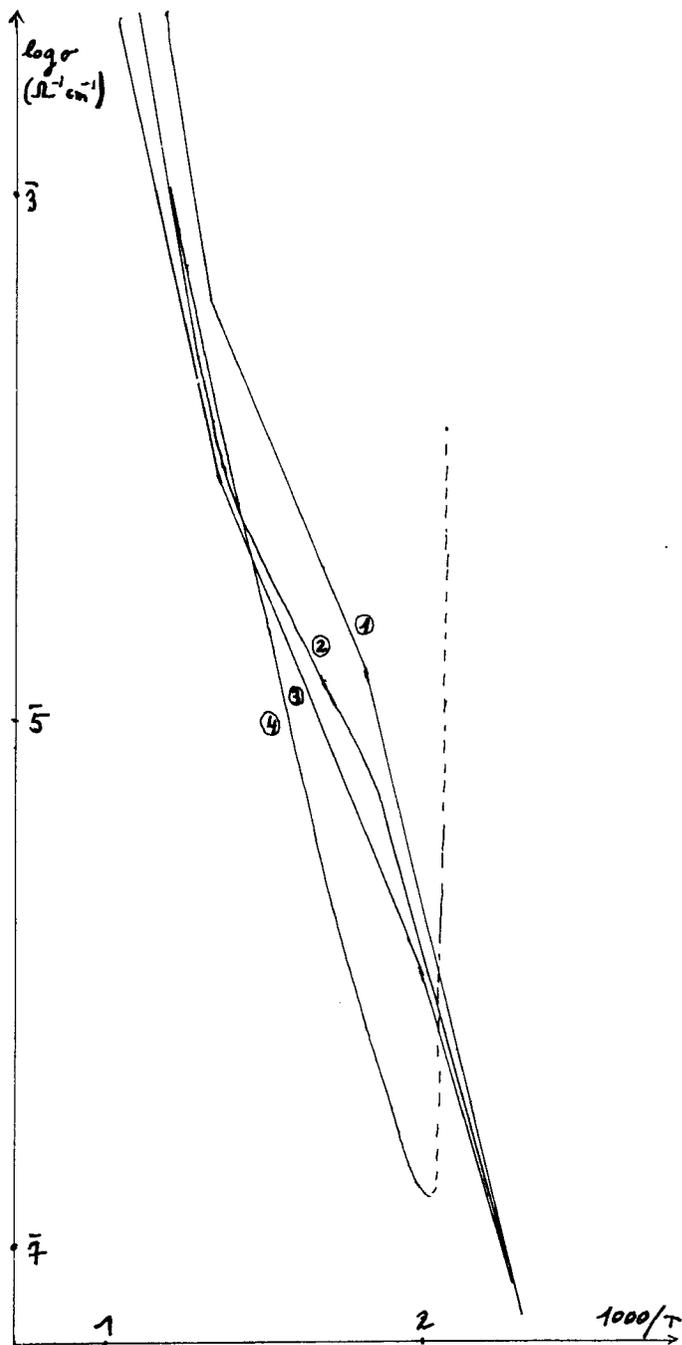


FIGURE 2

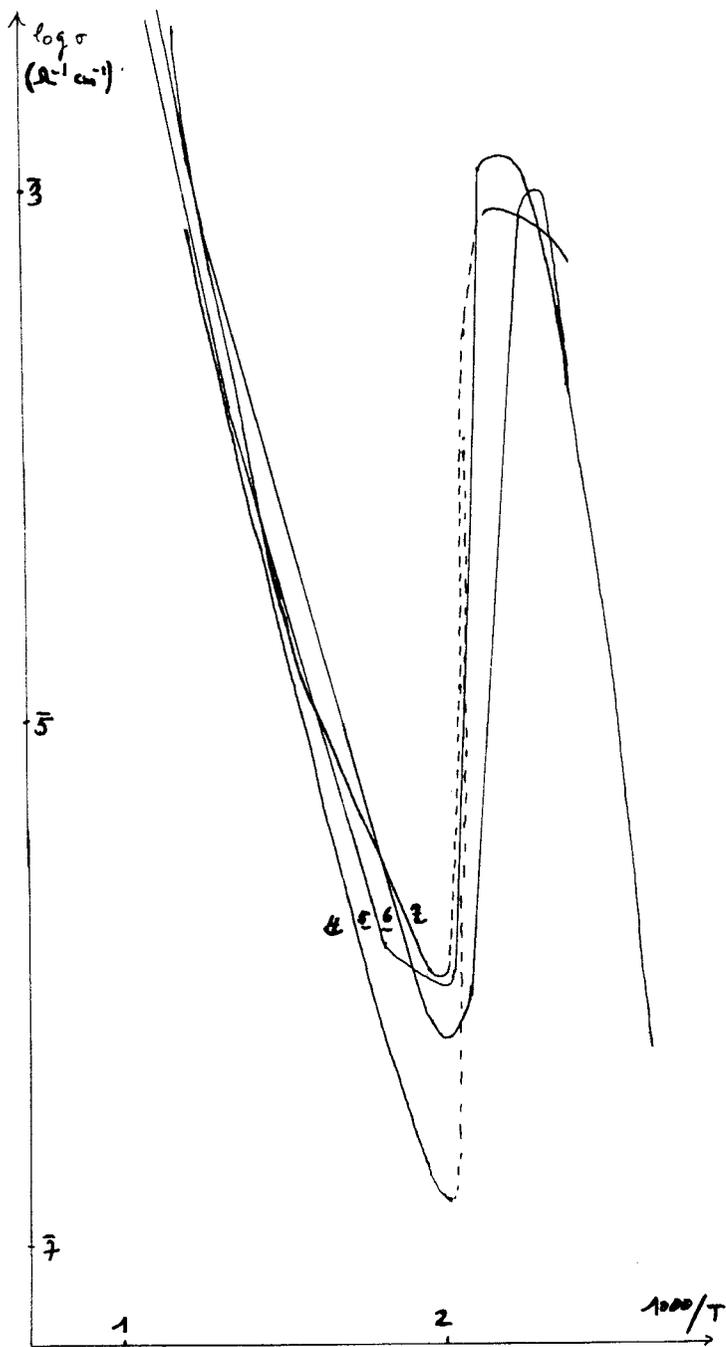


FIGURE 3

5 RESULTATS: SELENIUM DOPÉ

Sur la figure 3, qui donne quelques courbes, on a d'abord mis la courbe 4 précédente du sélénium pur à titre de comparaison. On a surtout étudié en détail l'influence du dopage à l'iode, déjà envisagée antérieurement de façon sommaire. La préparation des échantillons dopés à l'iode doit être faite avec soin, afin d'éviter la sublimation de l'iode avant son mélange avec le sélénium.

Courbe 5) Elle concerne du sélénium dopé à 80 ppm d'iode, les mesures étant faites par températures croissantes à partir de l'état solide. Avant la fusion, σ croît rapidement; ceci est dû à la cristallisation rapide, car on sait que l'iode favorise la cristallisation.² A la fusion on retrouve la discontinuité déjà observée sur la courbe 4. Dans l'état liquide, on voit que le comportement est très voisin de celui du sélénium non dopé.

Courbe 6) Elle correspond à un dopage à 500 ppm d'iode; les mesures ont été faites par températures croissantes. Avant les mesures on avait fondu l'échantillon; il y a eu à nouveau cristallisation rapide pendant l'échauffement dans l'état solide. Au total le comportement est pratiquement le même que pour le dopage à 80 ppm.

Courbe 7) Il ne s'agit plus d'un échantillon dopé à l'iode, mais de sélénium auquel on a mélangé 1000 ppm de SeO_2 , ce qu'on peut considérer comme un dopage du sélénium avec de l'oxygène. Après fusion du mélange, on a fait les mesures par températures croissantes. Les résultats sont très voisins des précédents.

6 DISCUSSION

Le premier problème, dans l'interprétation des propriétés de conductivité obtenues pour le sélénium liquide, est de savoir si elle est intrinsèque ou non. A notre avis, alors que l'iode a une nette influence sur la structure du liquide, le fait que son influence soit faible sur la conductivité signifie que le sélénium se comporte en gros comme un semi-conducteur intrinsèque. Il peut y avoir une influence des dopants, notamment sur la mobilité, mais cette influence est largement masquée par la grande variation de la concentration des porteurs avec la température. L'énergie d'activation de la conductivité du sélénium liquide que nous avons obtenue est d'ailleurs en gros égale à la moitié de la bande interdite, telle qu'elle résulte des évaluations faites en raisonnant sur les chaînes individuelles.⁵ Une analyse plus détaillée exige d'autres mesures sur les propriétés de transport.

Références

1. G. Borelius, F. Pihlstrand, L. Anderson et K. Gullberg, *Ar. Mat. Astr. Och. Fysik*, **30A**, 1 (1944).
H. W. Henkels, *J. Appl. Phys.*, **21**, 725 (1950).
H. W. Henkels et J. Maczuk, *J. Appl. Phys.*, **24**, 1056 (1953).
B. Lizell, *J. Chem. Phys.*, **20**, 672 (1952).
H. Gobrecht, F. Mahdjuri et D. Gawlik, *J. Phys. C (G.-B.)*, **4**, 2247 (1971).
G. C. Vezzoli, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **55**, 65 (1972).
2. R. C. Keezer et J. W. Moody, *Appl. Phys. Lett.*, **8**, 233 (1966).
R. C. Keezer, *The Physics of Selenium and Tellurium*, ed. Cooper, Pergamon Press, Oxford, 103 (1969).
3. F. Eckhart, *Ann. Phys. Lpz*, **14**, 233 (1954).
4. K. Tanaka, *Mem. Sci. Kyoto Univ.*, **17A**, 77 (1934).
E. Z. Meilikhov, *Soviet Physics-Solid State*, **7**, 1407 (1965).
5. I. Chen, *Phys. Rev. B*, **7**, 3672 (1973).