

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>

Propriétés thermoélectriques du sélénium liquide pur et dopé à i'lode

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

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

To cite this Article Labib, H. , Fornasero, J. and Mesnard, G.(1977) 'Propriétés thermoélectriques du sélénium liquide pur et dopé à i'lode', *Physics and Chemistry of Liquids*, 6: 2, 99 – 104

To link to this Article: DOI: 10.1080/00319107708084132

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00319107708084132>

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.

Propriétés Thermoélectriques 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 le pouvoir thermoélectrique du sélénium en fonction de la température pour des échantillons de puretés diverses et dopés ayant subi divers cycles thermiques. Il varie beaucoup, passant d'un signe à l'autre; le dopage à l'iode tend à donner une conductibilité de type p.

Thermoelectric power of selenium vs temperature has been studied for samples of variable purity or doped having undergone various thermal treatments. Large variations appear, with either sign; doping with iodine favours p-type conduction.

1 INTRODUCTION

Diverses études du pouvoir thermoélectrique du sélénium liquide ont déjà été faites (cf. notamment¹). Les résultats sont très variables et il apparaît que les impuretés présentes dans le sélénium jouent un rôle important. Même le signe du pouvoir thermoélectrique trouvé n'est pas toujours le même. C'est pourquoi nous avons envisagé de mesurer le pouvoir thermoélectrique pour des échantillons de sélénium de différentes puretés dans la gamme des puretés habituelles et aussi pour du sélénium dopé; le cas du sélénium ultra-pur a été envisagé par Dutchak *et al.*² On a étudié essentiellement le dopage à l'iode; ce cas est intéressant car on sait que les halogènes agissent sur la structure polymérique en chaînes du sélénium liquide en provoquant des ruptures de chaînes.

2 APPAREILLAGE ET MESURES

L'appareillage utilisé est pour l'essentiel celui que nous avons déjà employé dans l'étude de la conductivité du sélénium liquide.³ Les mesures sont faites sous pression d'argon, à une température réglable par un four. Le four est ici composé de deux parties indépendantes afin de créer un gradient de température entre les électrodes de graphite, dont chacune est munie d'un thermocouple. On peut ainsi déterminer la différence des températures et la température moyenne.

La f.é.m. thermoélectrique donnée par le sélénium est mesurée par une méthode potentiométrique, comme sont déterminées les températures des deux thermocouples. Le coefficient de Seebeck mesuré est un coefficient relatif; on en a déduit le coefficient absolu S .

3 RESULTATS: SELENIUM PUR

Diverses courbes de variation de S en fonction de la température sont données sur la figure 1, avec en abscisse $1/T$. S positif correspond à une conductibilité de type p , S négatif à une conductibilité de type n .

Courbe 1) Elle a été obtenue avec du sélénium 99,999% Fluka en opérant par températures croissantes. S est positif dans l'état solide, change de signe à la fusion, puis redevient positif au-dessus d'une certaine température (voisine de 520°C). On peut schématiser la courbe par des portions de droites faisant intervenir deux points anguleux aux températures T_1 et T_2 .

Courbe 2) Cette courbe a été obtenue en opérant avec des précautions extrêmes de propreté. L'allure est en gros la même. On a d'abord opéré par températures croissantes à partir de l'état fondu, puis par températures décroissantes. Il y a des différences du point de vue quantitatif lorsqu'on revient vers les basses températures; il y a une certaine dispersion des résultats là où S a une valeur très négative et le signe de S est resté négatif pour le sélénium surfondu.

Courbe 3) Cette courbe correspond à du sélénium 99,9% Merck; on voit que l'allure est la même.

Courbe 4) Elle correspond à du sélénium à 99%; en outre les électrodes étaient en platine au lieu de graphite. Les résultats sont très voisins des précédents.

4 RESULTATS: SELENIUM DOPÉ

On a particulièrement étudié l'influence du dopage à l'iode. Puisque l'iode agit sur les longueurs des chaînes dans le sélénium liquide, on peut envisager

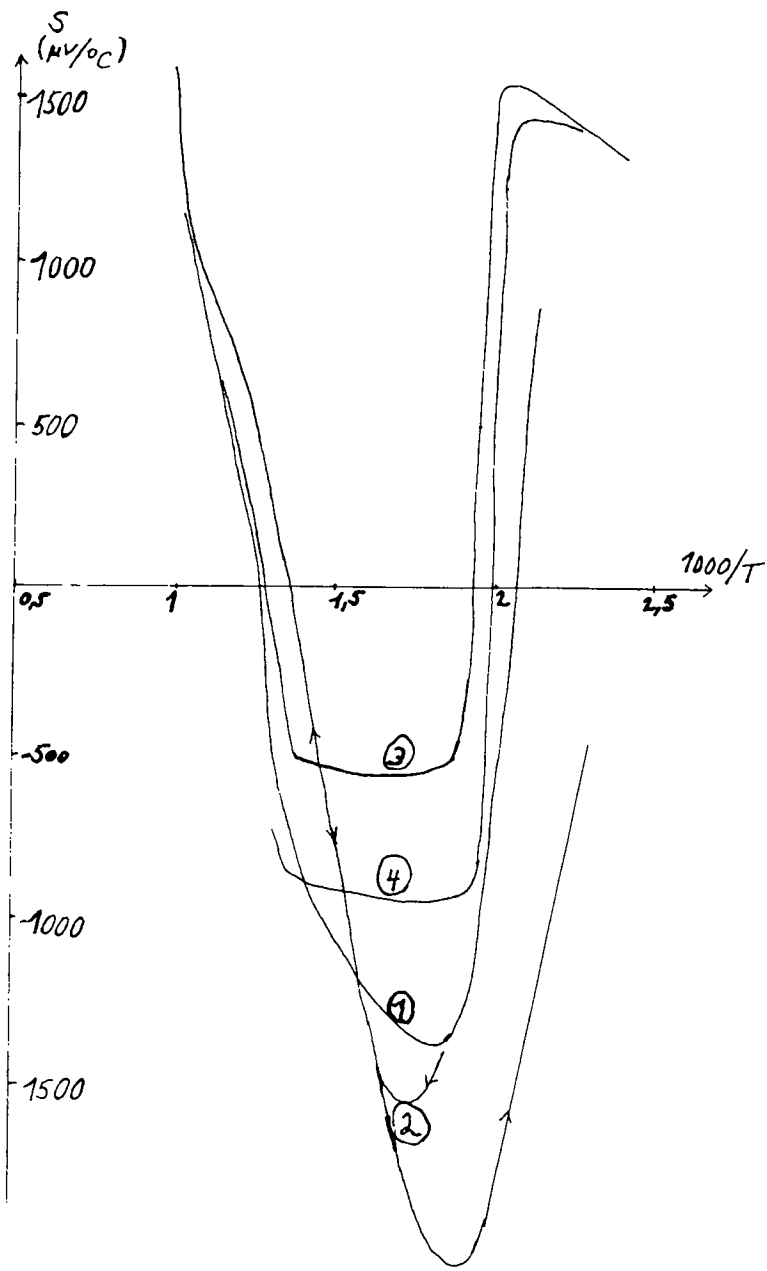


FIGURE 1

une modification de S . On a fait le dopage en partant de sélénium 99,999% Fluka et en évitant la sublimation de l'iode pendant l'opération de dopage. Il y a effectivement une grande modification puisque, en particulier, S reste positif dans la gamme des mesures. La figure 2 donne quelques courbes.

Courbe 5) Cette courbe correspond à 80 ppm d'iode. On voit que le pouvoir thermoélectrique passe par un maximum à une certaine température T_1 tandis qu'une anomalie apparaît pour une température T_2 .

Courbe 6) Le dopage correspond à 500 ppm d'iode; le comportement est très voisin du précédent.

Courbe 7) Avec ce dernier échantillon on a étudié l'influence du vieillissement. Après avoir laissé le sélénium se refroidir jusqu'à la température ordinaire en 24 heures, on a fait les nouvelles mesures conduisant à cette courbe en opérant par températures croissantes; il y a un décalage par rapport à la courbe antérieure qui doit correspondre à une évolution structurale.

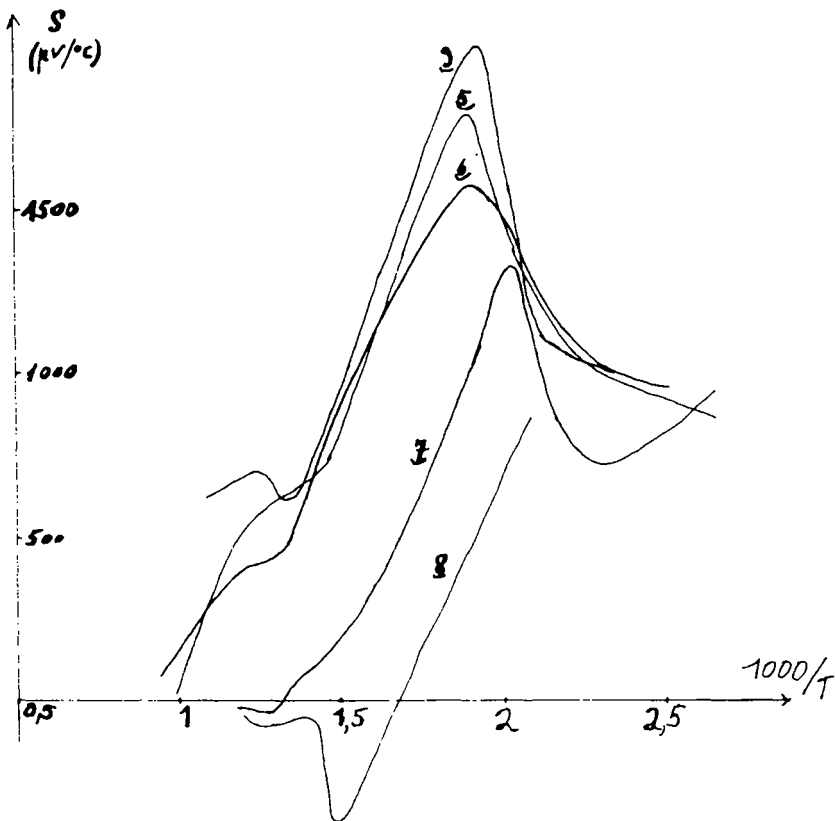


FIGURE 2

Courbe 8) On a ensuite continué les mesures précédentes sur le même échantillon en diminuant la température. On voit que l'évolution s'est poursuivie; d'ailleurs des valeurs négatives de S sont observées alors aux températures les plus élevées.

Courbe 9) Il ne s'agit plus ici d'un dopage à l'iode, mais d'un mélange de Se avec 1000 ppm de SeO_2 . La courbe rappelle celles que donne le dopage à l'iode.

5 DISCUSSION

Si l'on compare ces résultats avec les résultats les plus usuels, il y a un désaccord. Mais des essais récents² ont montré la grande variabilité du pouvoir thermoélectrique sous l'influence d'impuretés en proportions variables; il peut changer de signe plusieurs fois lorsque la concentration en impuretés varie. Toutefois nos essais ont permis de mettre en évidence deux types de comportement bien définis et usuels puisque nous les avons obtenus dans de nombreux cas.

6 ETUDE DU SELENIUM TREMPÉ

Devant le comportement complexe obtenu pour le sélénium non dopé en fonction de la température, on peut se demander s'il est dû à la variation de la structure accompagnant le changement de température ou simplement à l'influence de la température sans changement de structure; on sait en effet que le sélénium liquide comporte des chaînes dont la longueur moyenne varie avec la température.

Pour préciser, on peut essayer de figer la structure obtenue pour le liquide à diverses températures, en réalisant une trempe à partir de la température considérée. Ceci est très différent du refroidissement lent conduisant à du sélénium vitreux, dont les propriétés sont en continuité avec celles du liquide. Il est intéressant d'étudier le pouvoir thermoélectrique à la température ordinaire en fonction de la température de trempe.

Compte tenu de la résistivité des échantillons à la température ordinaire, les mesures doivent être faites par une méthode électrométrique directe et non par une méthode d'opposition. Les mesures sont également rendues peu précises par le fait qu'il est difficile d'obtenir par trempe une bonne plaquette à faces planes et parallèles; on doit se borner à des température de trempe assez basses (on n'a pas dépassé 315°C).

On a obtenu des valeurs de S plus fortes que dans l'état liquide, pouvant être positives ou négatives suivant les conditions de trempe; il semble que les

valeurs soient négatives si la température de trempage dépasse peu le point de fusion, positive si elle est plus élevée.

CONCLUSION

On ne peut interpréter l'effet thermoélectrique sans une interprétation de la conductivité. Nous avons signalé précédemment³ que la conductivité dans le sélénium nous paraissait avoir une origine essentiellement intrinsèque. Dans ces conditions il y a des électrons et des trous en nombre sensiblement égal et il faut interpréter les variations de S en faisant intervenir des variations dans les mobilités des électrons et des trous. La conductibilité par trous donnant une valeur de S positive et la conductibilité par électrons une valeur négative, on peut dire que le dopage à l'iode ou une élévation suffisante de la température pour le sélénium pur favorisent la conduction par trous, ceux-ci étant plus mobiles que les électrons, alors que c'est l'inverse pour le sélénium pur à une température peu supérieure au point de fusion.

Or ce dernier cas se caractérise par la présence de longues chaînes. On peut considérer alors que les extrémités de chaînes tendent à limiter la mobilité et interviennent davantage pour les électrons que pour les trous. Ceci est en accord avec des observations faites dans l'état solide.⁴ Pour ce qui est de la variabilité des résultats obtenus en présence d'iode lorsqu'on laisse évoluer le liquide, on peut la rattacher à des expériences qui ont montré que l'iode pouvait être lié de façons variées au sélénium⁵, avec une grosse influence de la température. Le fait qu'une même impureté puisse conduire à S positif ou négatif suivant la concentration peut également être dû à des modifications dans la nature des liaisons; mais il y a de toutes façons dans le sélénium liquide divers mécanismes qui limitent la mobilité et ce que l'on observe est une résultante, qui peut varier de façon complexe.

Références

1. H. W. Henkels et J. Maczuk, *J. Appl. Phys.*, **24**, 1056 (1953).
G. B. Abdellaev, G. M. Aliev, Kh. G. Barkinkhoev, Ch. M. Askerov et L. S. Larionkina, *Sov. Phys.-Solid State*, **6**, 786 (1964).
E. Z. Meilikhov, *Soviet Phys.-Sol. State*, **7**, 1407 (1965).
H. Gobrecht, F. Madjuri et D. Gawlik, *J. Phys. C (G.B.)*, **4**, 2247 (1971).
2. Ya. I. Dutchak, I. P. Klyus et V. Ya. Prokhorenko, *Phys. Stat. Solidi*, **31**, 25 (1969).
3. H. Labib, J. Fornazéro et G. Mesnard, *Phys. Chem. Liq.*, **6** (1977).
4. J. Schottmiller, M. Tabak, G. Lucovsky et A. Ward, *J. non-cryst. Solids*, **4**, 80 (1970).
5. I. Chen, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3536 (1966).
G. B. Abdullayev, N. I. Ibragimov et Sh. V. Mamedov, *The Physics of Se and Te*, ed. W. C. Cooper, Pergamon Pr., Oxford, 321 (1969).