

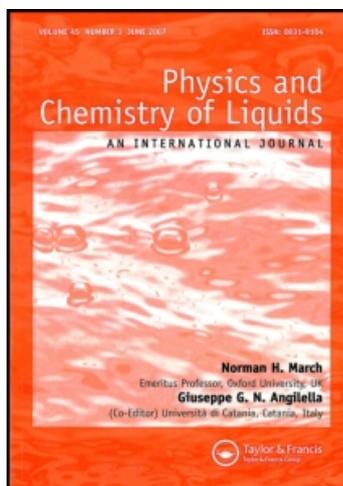
This article was downloaded by:

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>

Procesus Electroniques dans le Sélénium Liquide

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

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

To cite this Article Labib, H. , Fornazero, J. and Mesnard, G.(1979) 'Procesus Electroniques dans le Sélénium Liquide', *Physics and Chemistry of Liquids*, 8: 4, 209 – 221

To link to this Article: DOI: 10.1080/00319107908084753

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00319107908084753>

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.

Processus Electroniques dans le Sélénium Liquide

H. LABIB, J. FORNAZERO et G. MESNARD

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

(Received April 14, 1978)

Des mesures antérieures de la conductivité en régime continu et de l'effet thermoélectrique, en fonction de la température, pour du sélénium liquide pur et dopé à l'iode, sont ici complétées par des études faites en fonction de la fréquence ainsi que dans des conditions physiques et électriques spéciales. On interprète l'ensemble du comportement par un mécanisme de semi-conduction intrinsèque combiné à des effets dus au désordre de la structure et à de fortes variations des mobilités des électrons et des trous.

Previous measurements of dc conductivity and thermoelectric power vs. temperature, for liquid selenium pure and doped with iodine, are completed here by studies performed vs. frequency and also under special conditions of physical and electrical nature. The whole behaviour is explained by a mechanism of intrinsic semi-conduction associated with effects due to the disorder of the structure and to large variations of electrons and hole mobilities.

1 INTRODUCTION

Dans deux publications antérieures,^{1,2} nous avons présenté des résultats concernant la conductivité en régime continu et le pouvoir thermoélectrique du sélénium liquide. Pour préciser le comportement, nous avons étudié l'influence du dopage en introduisant de l'iode; le sélénium liquide a une structure en chaînes et l'iode tend à diminuer les longueurs de chaînes.

Nous présentons ici d'autres résultats, concernant notamment la conductivité en régime alternatif, en vue de compléter l'étude des propriétés électroniques. A partir de l'ensemble des résultats, nous pourrons ensuite préciser les processus électroniques qui interviennent dans le sélénium liquide pur et dopé.

2 CONDUCTIVITE EN BASSE FREQUENCE

Pour des corps non cristallins, souvent le caractère désordonné conduit à une conductivité variable avec la fréquence. Ceci résulte en particulier, pour les semi-conducteurs, de la présence d'états localisés dans la bande interdite et éventuellement près du niveau de Fermi, conduisant à des phénomènes de conduction par sauts.³ Il est intéressant d'étudier le sélénium liquide à une fréquence variable pour mettre éventuellement en évidence un comportement de ce type.

Les mesures ont été faites en faisant passer un courant alternatif dans le sélénium; on mesure ce courant ainsi que la tension qui en résulte aux bornes de l'échantillon. Toutes précautions ont été prises pour éviter les effets capacitifs parasites. On a utilisé pour l'étude en température l'appareillage décrit antérieurement.¹

a Sélénium pur

Les résultats obtenus avec le sélénium pur à 99,999 % sont donnés par la Figure 1; chaque courbe correspond à une fréquence donnée et a été tracée en opérant par températures décroissantes. On voit que la conductivité augmente avec la fréquence si la température n'est pas trop élevée; par contre, à haute température, on retrouve pratiquement les résultats obtenus en régime continu.

On peut schématiser en disant qu'il y a deux contributions à la conductivité, l'une qui correspond au régime continu et varie très vite avec la température, l'autre qui est pratiquement indépendante de la température et devient négligeable vis-à-vis de la première au-dessus d'une certaine température, qui dépend de la fréquence. Il est important de noter que les paliers associés au deuxième mécanisme se prolongent dans l'état amorphe.

b Sélénium dopé à l'iode

On a aussi expérimenté avec du sélénium dopé à 500 ppm d'iode; les résultats sont donnés par la Figure 2. On a opéré d'abord par températures croissantes puis par températures décroissantes; à chaque température on faisait les mesures à diverses fréquences. Au début, dans l'état solide, la conductivité, qui dépend peu de la fréquence, croît avec la température; ceci est très certainement dû à la cristallisation progressive du sélénium, qui est favorisée par l'iode.⁴ Au point de fusion la conductibilité s'abaisse, par suite du passage à la structure liquide désordonnée, et on retrouve sensiblement le comportement du sélénium pur, avec une forte influence de la fréquence lorsque la température n'est pas trop élevée. A la fin de l'étude le comportement, dans l'état amorphe, prolonge celui du liquide.

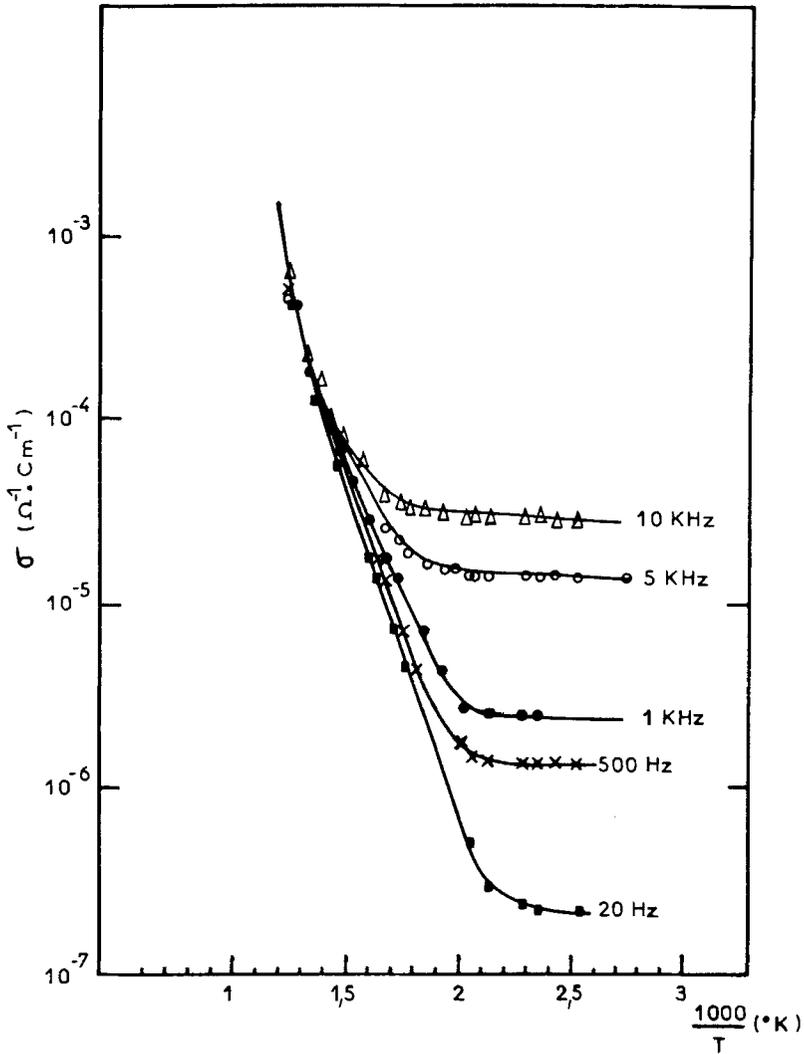


FIGURE 1 Variation avec la température de la conductivité du sélénium pur pour plusieurs fréquences.

Si on compare les valeurs des conductivités à une fréquence donnée obtenues sur les paliers, on constate qu'elles sont plus faibles pour le sélénium dopé que pour le sélénium pur, alors qu'elles se rejoignent aux températures élevées.

Si on trace les courbes donnant la variation de σ en fonction de la fréquence pour diverses températures, on trouve, aux fréquences assez élevées pour que

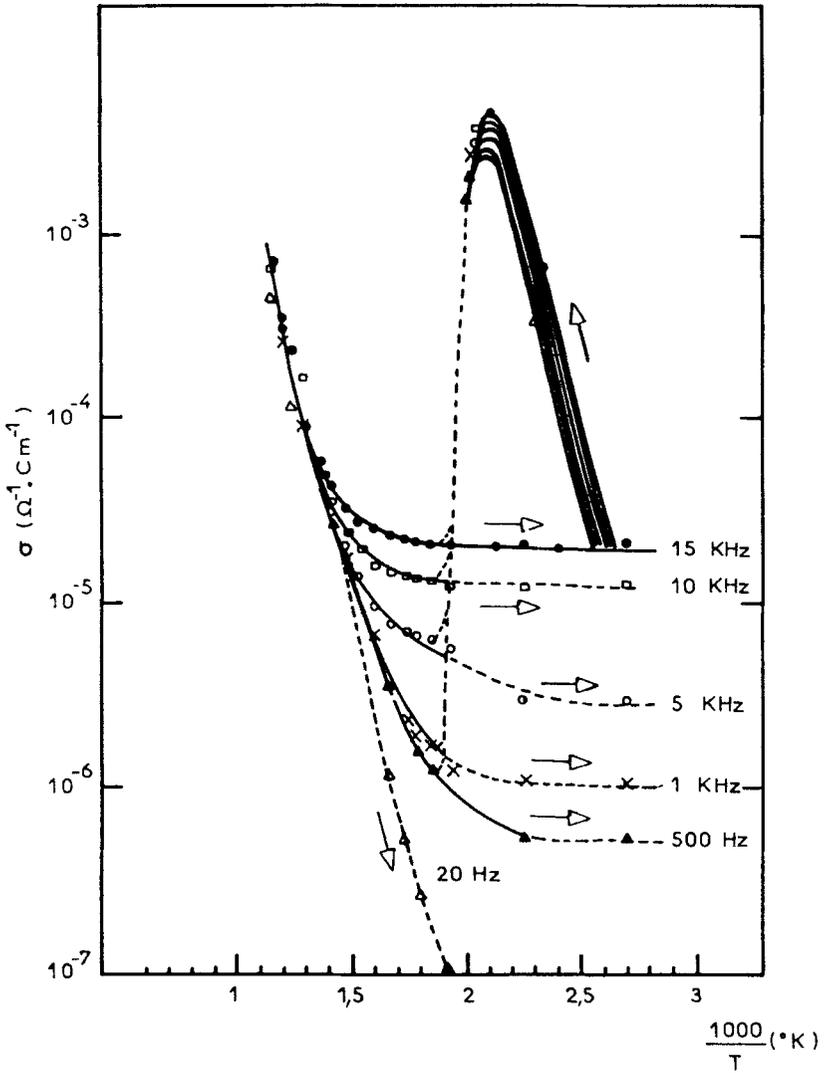


FIGURE 2 Variation avec la température de la conductivité du sélénium dopé à l'iode pour plusieurs fréquences.

la conductivité soit essentiellement due au deuxième mécanisme une loi voisine de la loi en $\omega^{0.8}$ classique pour la conduction par sauts.⁵

3 CAS DU SELENIUM TREMPE

Nous avons fait également des mesures en fonction de la fréquence sur du sélénium vitreux obtenu par trempe du sélénium liquide; on peut alors opérer jusqu'à des fréquences beaucoup plus élevées que dans le cas du sélénium liquide car, dans ce dernier cas, les fils de liaison nécessaires introduisent des impédances parasites non négligeables. La trempe permet en principe de figer la structure obtenue à la température qui précède immédiatement la trempe (température de trempe); les mesures sont ensuite faites à la température ordinaire.

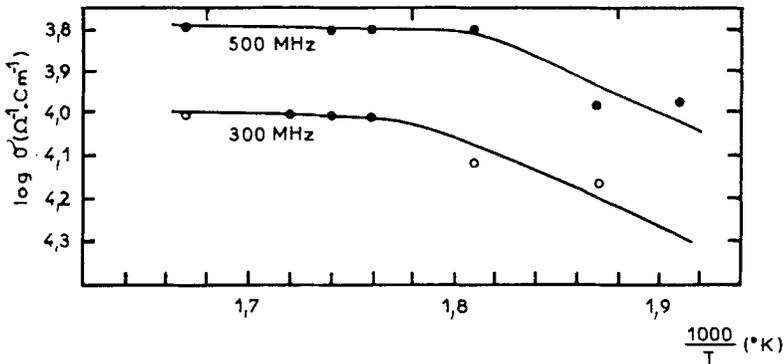


FIGURE 3 Variation de la conductivité du sélénium à la température ordinaire en fonction de la température de trempe, pour deux fréquences de mesure.

On a noté sur la Figure 3 l'influence de la température de trempe. En ce qui concerne l'influence de la fréquence on trouve toujours sensiblement une loi en $\omega^{0.8}$ (Figure 4). Il faut noter en outre que la constante diélectrique relative a une valeur de quelques unités, qui diminue quand la fréquence augmente (elle passe par exemple de 6 à 4 quand la fréquence passe de 30 MHz à 300 MHz).

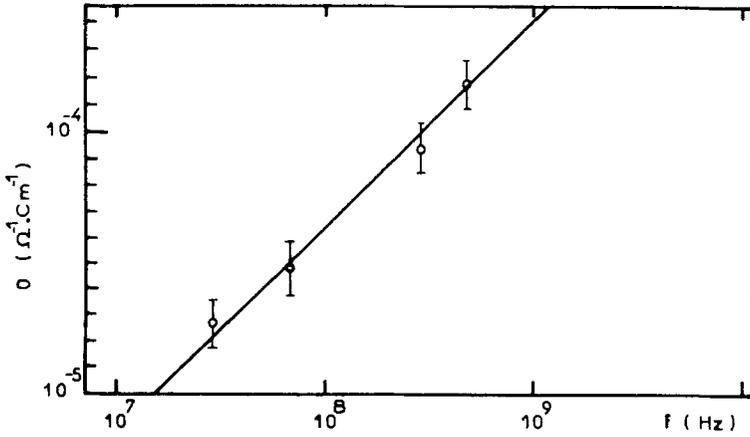


FIGURE 4 Variation avec la fréquence de la conductivité du sélénium trempé, à la température ordinaire.

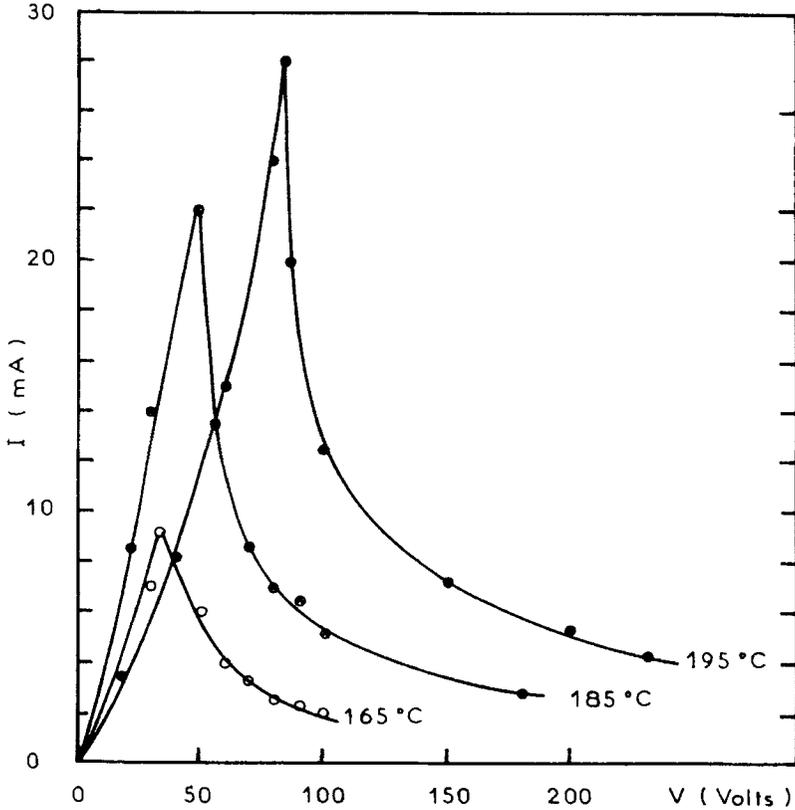


FIGURE 5 Caractéristique $I(V)$ avec résistance négative, obtenue avec du sélénium amorphe dopé par SeO_2 .

4 EFFETS DE RESISTANCE NEGATIVE ET DE COMMUTATION

Ce qui précède conduit donc à admettre l'existence d'une conduction par sauts dans le sélénium liquide. On peut penser que dans certaines conditions peuvent aussi apparaître des phénomènes non linéaires et des phénomènes de commutation. Nous avons effectivement obtenu des effets de résistance négative avec le sélénium amorphe dopé par SeO_2 ; la Figure 5 précise ce comportement que l'on n'obtient plus quand on dépasse la température de fusion.

Mais nous avons obtenu également des anomalies dans le sélénium fondu lors de mesures en continu à une température suffisamment élevée lorsque le champ est très élevé: le sélénium passe d'un état de haute résistance à un état de basse résistance, la commutation ayant lieu pour une tension qui dépend de la température de l'échantillon; après commutation le courant est contrôlé par la résistance extérieure. La Figure 6 précise le phénomène. De tels effets ont été observés aussi par Mahdjuri et Gobrecht.⁶

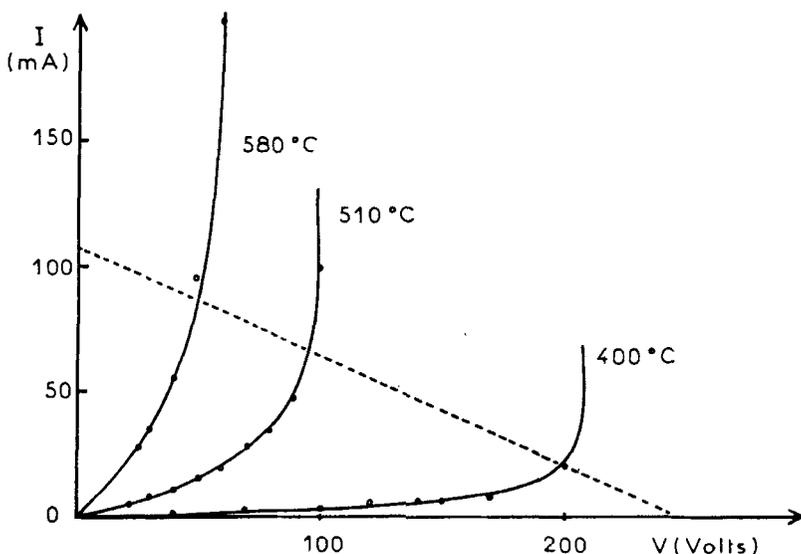


FIGURE 6 Caractéristique $I(V)$ du sélénium fondu.

5 INTERPRETATION DES MESURES DE CONDUCTIVITE

Nous avons déjà considéré¹ que la conduction en continu était intrinsèque par électrons et par trous dans les bandes de conduction et de valence. Les états correspondants sont non localisés. En alternatif interviennent en

plus des électrons ou trous situés dans des états localisés, états des queues de bandes ou états voisins du niveau de Fermi. L'existence de tels états localisés se conçoit, compte tenu de la structure du sélénium liquide. Les états localisés des queues de bande peuvent contribuer à la conductivité en continu aux températures modérées. Ces états ont été pris aussi en considération par Mahdjuri.⁷

L'interprétation précédente de la conductivité en continu a déjà été proposée,⁸ mais d'autres explications ont été données aussi; il est intéressant de les reprendre.

Ainsi il a été proposé qu'il y aurait un nombre de porteurs indépendant de la température; c'est la variation de la mobilité qui expliquerait l'influence de la température sur la conductivité.⁹ Une telle interprétation reposait sur des mesures d'effet Hall; mais celles-ci ont été faites dans une gamme réduite de températures et leur interprétation dans une structure désordonnée est délicate; les mesures sont elles-mêmes délicates. Il est d'ailleurs étonnant que la mobilité augmente aussi vite que la température, alors qu'en même temps les chaînes, dont est essentiellement formé le liquide, deviennent plus courtes; il est anormal aussi que l'iode n'ait qu'une faible influence alors qu'il agit beaucoup sur les longueurs de chaînes, ce qui devrait influencer la mobilité.

Meilikhov¹⁰ estime que, dans l'état liquide comme dans l'état solide cristallin, les conductivités sont faibles à cause des barrières de potentiel s'opposant au mouvement des porteurs. Aux fréquences élevées ces barrières seraient court-circuitées, d'où des conductivités plus fortes; c'est donc la mobilité effective qui varierait. Ce n'est pas l'explication que nous avons retenue pour l'influence de la fréquence, car la constance de σ avec la température en régime alternatif s'explique mieux par l'intervention d'états localisés voisins du niveau de Fermi.

Notons qu'il est normal que dans le solide cristallisé la conductivité soit plus forte, la mobilité étant plus élevée. Le comportement n'est d'ailleurs pas intrinsèque dans l'état solide; diverses études en ont été faites. La chute de σ à la fusion est donc logique et nous n'adoptons pas l'interprétation de Vezzoli,¹¹ d'après laquelle cette chute serait due à la formation d'anneaux.

On peut se poser la question de savoir si la croissance de σ avec la température dans l'état liquide ne serait pas due à l'augmentation progressive du nombre de chaînes, les extrémités des chaînes jouant le rôle d'impuretés et donnant une conduction extrinsèque. Le nombre de porteurs augmenterait avec la température par suite de l'augmentation à la fois de la densité des impuretés et de leur degré d'ionisation. Cette explication ne paraît pas compatible avec la faible influence de l'iode sur la conductivité, alors qu'il agit beaucoup sur les chaînes.

En vue de préciser l'influence des longueurs de chaînes, nous avons fait

des expériences en centrifugeant le sélénium liquide placé dans un tube de verre de faible diamètre, afin de provoquer une certaine séparation des chaînes suivant leur longueur par la force centrifuge. La conductivité était ensuite mesurée à la température ordinaire le long du barreau, après trempe et rupture de l'enveloppe de verre. On a trouvé une certaine diminution de la conductivité lorsqu'on s'éloigne de l'axe de la centrifugation.

L'hypothèse d'une conduction par des ions dans l'état liquide a été aussi avancée.¹² Cette explication ne nous paraît pas satisfaisante; d'ailleurs quand des ions peuvent conduire dans l'état liquide, la conductivité augmente généralement à la fusion.

6 ETUDE DE LA MOBILITE

Pour un semi-conducteur intrinsèque, on a

$$\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p = n_i e(\mu_n + \mu_p) = n_i e\mu_n(1 + b^{-1}),$$

en introduisant les mobilités μ_n et μ_p des électrons et des trous et en posant $b = \mu_n/\mu_p$. Adoptons pour n_i une expression de la forme classique

$$n_i = AT^{3/2} \exp - \frac{E_g}{2kT}$$

faisant intervenir l'étendue E_g de la bande interdite; on a $E_g = E_{g0} - \lambda T$, où λ est loin d'être négligeable, comme il résulte par exemple des études du seuil d'absorption optique faites par Siemsen et Fenton.¹³ L'énergie d'activation de n_i est donc sensiblement $E_{g0}/2$ si on néglige la variation de $T^{3/2}$; la prise en considération de ce facteur équivaut en gros à augmenter un peu l'énergie d'activation.

D'après les calculs théoriques, en raisonnant au niveau des chaînes individuelles, E_{g0} serait voisin de 2 eV (pour les anneaux la valeur est très voisine); l'énergie d'activation de n_i est donc de l'ordre de 1.05 eV. L'expérience pour σ donne une énergie d'activation moyenne qui est bien de cet ordre, quoique plutôt inférieure (voisine de 0.9 eV). On peut attribuer la différence à une large variation de la mobilité avec la température.

Les mesures antérieures du pouvoir thermoélectrique S nous apportent des renseignements très utiles à ce sujet. Rappelons que S , qui est négatif sans dopage à l'iode, devient positif après dopage, sans que la conductivité change beaucoup. Ceci confirme tout à fait le caractère intrinsèque de la conduction, avec passage, sans que le courant varie beaucoup, d'un signe à l'autre de S , par suite des variations de la mobilité: c'est en effet le rapport des mobilités des électrons et des trous qui donne le signe de l'effet thermoélectrique, et ce rapport peut varier largement.

Pour préciser quantitativement d'une façon approchée, on peut partir de la formule, toujours valable,

$$S = -\frac{k}{e} \int \sigma_E \frac{E - E_F}{kT} \frac{\partial f}{\partial E} dE \bigg/ \int \sigma_E \frac{\partial f}{\partial E} dE,$$

dans laquelle figure une conductivité σ_E associée aux porteurs d'énergie E . Nous supposons pour simplifier que les porteurs correspondent aux énergies discrètes E_c et E_v . On a alors

$$\sigma = - \int \sigma_E \frac{\partial f}{\partial E} dE = \sigma_n + \sigma_p$$

et

$$\int \sigma_E \frac{\partial f}{\partial E} \frac{E - E_F}{kT} dE = -\sigma_n \frac{E_c - E_F}{kT} - \sigma_p \frac{E_v - E_F}{kT},$$

ce qui s'écrit encore

$$-\frac{E_g}{2kT} (\sigma_n - \sigma_p)$$

en prenant pour simplifier

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2}.$$

Il vient alors

$$S = -\frac{k}{e} \frac{E_g}{2kT} \frac{\sigma_n - \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p},$$

soit ici

$$S = -\frac{k}{e} \frac{E_g}{2kT} \frac{b - 1}{b + 1}.$$

Ce calcul, basé sur des approximations de semi-conducteurs classiques, est valable dans la mesure où la chaîne est le milieu essentiel de propagation des porteurs; c'est un milieu "normal." Si S varie beaucoup sans que σ change beaucoup, c'est que μ_n et μ_p sont voisines et on conclut que, pour le sélénium pur, aux températures pas trop élevées, b est supérieur à 1, tandis qu'aux températures élevées il devient inférieur à 1. Par contre quand on dope à l'iode, b est toujours inférieur à 1; ceci est logique d'après nos connaissances actuelles, car on sait que les halogènes sont des pièges à électrons et peut-être p devient-il un peu supérieur à n .

Du point de vue physique, nous nous inspirons de considérations développées par d'autres auteurs pour admettre que c'est essentiellement le passage d'une chaîne à une autre qui contrôle la mobilité. Dans ce cas, une approximation de la variation de la mobilité en fonction de la température correspond à une loi de la forme $\mu = \mu_0 \exp -(E_\mu/kT)$ avec une énergie d'activation E_μ . Ceci est la loi correspondant à un état structural déterminé. Mais l'élévation de la température modifie la structure, avec diminution des longueurs de chaînes de façon sensiblement exponentielle en $1/T$. Le nombre de passages d'une chaîne à une autre par les extrémités de chaînes varie donc sensiblement en $\exp -(E_s/kT)$ et, pour de tels passages successifs en série, on est conduit à une mobilité finale en $\exp(E_s - E_\mu)/kT$. Toutefois on peut aussi envisager des passages "latéraux" d'une chaîne à une autre, qui conduisent à une mobilité non influencée par les longueurs de chaînes, en $\exp -(E_d/kT)$; ce mécanisme pourrait être prépondérant à haute température.

En définitive, en tenant compte du fait qu'il y a deux catégories de porteurs, des électrons et des trous, la mobilité peut être considérée comme résultant de quatre mécanismes, deux pour les électrons et deux pour les trous, et l'on aurait, en introduisant des énergies d'activation $E_{\mu n}$, $E_{\mu p}$, E_{dn} , E_{dp} ,

$$\begin{aligned} \mu = & \mu_{0n} \exp \frac{E_s - E_{\mu n}}{kT} + \mu_{0p} \exp \frac{E_s - E_{\mu p}}{kT} + \mu_{1n} \exp \frac{-E_{dn}}{kT} \\ & + \mu_{1p} \exp \frac{-E_{dp}}{kT} + \mu_{2n} + \mu_{2p}, \end{aligned}$$

en considérant que tous ces mécanismes interviennent en parallèle et en ajoutant encore deux termes relativement constants par rapport à la température pour tenir compte des mécanismes classiques de diffusion, pour lesquels l'influence de la température est plus faible.

On a ainsi une mobilité dépendant de 11 paramètres; à l'aide de cette expression on peut rendre compte des résultats expérimentaux. Il semble que pour $E_{\mu n}$ et $E_{\mu p}$ des valeurs comprises entre 0.1 et 0.3 eV soient raisonnables. Pour E_s il faut s'appuyer sur les résultats de mesures de viscosité et on est conduit à des valeurs plus élevées, de même que pour E_{dn} et E_{dp} . Il serait illusoire de chercher à optimiser de façon précise un nombre de paramètres aussi élevé.

On s'explique que les courbes de conductivité dans la représentation $\log \sigma$ en fonction de $1/T$ puissent être souvent assimilables à trois portions de droites. En moyenne l'énergie d'activation de la conductivité est plus faible que celle de n_i , ce qui semble indiquer que la mobilité diminue quand la température s'élève, en moyenne, mais, suivant la gamme de températures, les termes prépondérants de l'expression de μ peuvent changer.

En ce qui concerne le sélénium dopé à l'iode, on a trouvé que S variait avec les traitements thermiques; on sait que ceux-ci peuvent modifier les liaisons de l'iode avec le sélénium et on conçoit que ceci ait une influence sur les mobilités et par suite sur S .

Revenons enfin à l'étude de la conductivité en alternatif, où interviennent des états localisés voisins du niveau de Fermi; on doit considérer que ces états ne sont pas associés aux extrémités de chaînes, sinon il y aurait eu une influence de la température, qui modifie les longueurs de chaînes; d'ailleurs le dopage à l'iode n'a pas une influence considérable. Nous excluons par ailleurs l'intervention d'un effet Maxwell-Wagner dû aux extrémités de chaînes, comme cela se présente dans l'état solide.

7 CONCLUSION

Nous avons pu interpréter les propriétés du sélénium liquide en introduisant des considérations qui sont plus couramment introduites pour les semi-conducteurs amorphes. L'analogie existe et ceci a été précisé dans certains cas.¹⁴

En ce qui concerne les processus retenus plus haut, la situation est simple en première approximation. Mais si l'on veut faire une analyse détaillée, le problème devient très difficile. Les états électroniques, avec intervention de liaisons "libres" diversement chargées, sont influencés par les dopants. Tout en conservant en gros un même comportement pour ce qui est de la conductivité en continu, on peut avoir par exemple des effets thermo-électriques très variés.¹⁵ Notons aussi que Lizell,¹⁶ qui a fait comme nous des essais en fréquence, n'a pas trouvé de variations nettes.

Il faut rappeler que nous avons étudié le comportement du sélénium liquide à la pression ordinaire et à des températures modérées. D'autres propriétés intéressantes sont observées à plus haute température et sous pression.¹⁷

Références

1. H. Labib, J. Fornazero, et G. Mesnard, *Physics and Chem. of Liquids*, **6**, 105 (1977).
2. H. Labib, J. Fornazero, et G. Mesnard, *Physics and Chem. of Liquids*, **6**, 99 (1977).
3. cf., par exemple, N. F. Mott et E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1971.
4. R. C. Keezer et J. W. Moody, *Appl. Phys. Lett.*, **8**, 233 (1966).
5. cf., par exemple, N. F. Mott et E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*, p. 52.
6. F. Mahdjuri, *J. Non-Cryst. Solids*, **8-10**, 992 (1972); H. Gobrecht et F. Mahdjuri, *Sol. State Electr.*, **16**, 637 (1973).
7. F. Mahdjuri, *J. Phys. C, Solid St. Physics*, **6** (1973).
8. J. Stuke, *J. Non-Cryst. Solids*, **4**, 1 (1970a).
9. G. M. Aliev, D. S. Abdinov, et S. I. Mekhtieva, *Sov. Phys. Doklady*, **11**, 305 (1966).

10. E. Z. Meilikhov, *Sov. Phys. Solid State*, **7**, 1407 (1965).
11. G. C. Vezzoli, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 65 (1972).
12. E. G. Grochovski et W. Brenner, *J. Non-Cryst. Solids*, **6**, 83 (1971).
13. K. J. Siemser et E. W. Fenton, *Phys. Rev.*, **161**, 632 (1967).
14. R. J. Hodgkinson, *Phil. Mag.*, **28**, 673 (1971).
15. Ya. I. Dutchak, I. P. Klyus, et V. Ya Prokhorenko, *Phys. Stat. Solidi*, **31**, 25 (1969).
16. B. Lizell, *J. Chem. Phys.*, **20**, 672 (1952).
17. H. Hoshino, R. W. Schmutzler, W. W. Warren, et F. Hensel, *Phil Mag.*, **33**, 255 (1976).