Spectre d'absorption dans l'infrarouge lointain en liaison avec leurs structures des composés $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$ amorphes

J.M. Laurant, A. Ribeyron

► To cite this version:

J.M. Laurant, A. Ribeyron. Spectre d'absorption dans l'infrarouge lointain en liaison avec leurs structures des composés $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$ amorphes. *Revue de Physique Appliquée*, 1977, 12 (5), pp.759-761. 10.1051/rphysap:01977001205075900 . jpa-00244237

HAL Id: jpa-00244237

<https://hal.science/jpa-00244237>

Submitted on 1 Jan 1977

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.

SPECTRE D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN EN LIAISON AVEC LEURS STRUCTURES DES COMPOSÉS $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$ AMORPHES

J. M. LAURANT et A. RIBEYRON

C. R. T. B. T., Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, 166 X, 38042 Grenoble Cedex, France

Résumé. — L'absorption entre 10 cm^{-1} et 110 cm^{-1} des composés $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$ a été mesurée à 4,2 K pour $x = 0\%$, 1 %, 4 %, 10 %, 16 %, 20 %, 30 %. Un modèle est développé permettant de suivre l'évolution de la proportion d'anneaux et de chaînes de sélénium et de tétraèdres GeSe_4 dans les alliages $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$.

Abstract. — The optical absorption of amorphous $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$ has been measured in the range 10 to 110 cm^{-1} at 4.2 K. A model is developed to follow the evolution of proportion of selenium's chains, rings and tetrahedres GeSe_4 into compounds $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$ (x from 0 % to 30 %).

Dans les cristaux, la présence de symétries cristallines ne permet qu'à un petit nombre de modes au centre de la zone de Brillouin de contribuer au spectre d'absorption. Par contre dans les matériaux amorphes la disparition des symétries donne la possibilité du couplage des ondes électromagnétiques avec tous les modes de vibrations optiques et acoustiques [1].

La caractéristique des spectres pour $x = 0\%$, 1 % et 4 %, (Figs. 1, 2) est l'existence de deux pics d'absorption, l'un vers 62 cm^{-1} , l'autre vers 102 cm^{-1} [2]. L'intensité de ces pics décroît lorsque la concentration en Ge augmente.

FIG. 1. — Décomposition du spectre d'absorption de Se amorphe.

FIG. 2. — Décomposition du spectre d'absorption de $\text{Se}_{0,99}\text{Ge}_{0,01}$ amorphe.

La caractéristique des spectres pour $x = 10\%$, 16 %, 20 %, 30 %, (Figs. 3, 4) est l'existence d'un seul pic bien défini à 103 cm^{-1} . L'intensité de ce pic croît de manière linéaire avec la concentration en Ge.

Le sélénium existe sous deux formes principales à l'état cristallin : trigonal (chaînes hélicoïdales) et monoclinique (anneaux Se_8). Le pic à 102 cm^{-1} est le pic trouvé par Lucovsky [3] dans le sélénium monoclinique ; il a la même dépendance en fréquence suivant la température : 97 cm^{-1} à 300 K et 102 cm^{-1} à 4,2 K. Le pic à 62 cm^{-1} , nous l'interprétons comme étant le pic du mode de rotation des chaînes (dans le cristal trigonal un mode à 112 cm^{-1} a été attribué à cette

FIG. 3. — Décomposition du spectre d'absorption de $\text{Se}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ amorphe.

FIG. 4. — Décomposition du spectre d'absorption de $\text{Se}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ amorphe.

vibration). Ce mode est très dépendant des liaisons interchaînes et indépendant des liaisons intrachaînes ; si l'on compare grâce aux mesures de diffraction des rayons X [4] les distances interatomiques entre 1^{er} voisins et seconds voisins on a 2,37 Å et 3,45 Å dans le cristal trigonal, alors que dans le sélénium amorphe, on a respectivement 2,35 Å et 3,75 Å. On constate que les liaisons interchaînes sont considérablement allongées dans le Se amorphe, donc l'énergie d'interaction entre chaînes va fortement diminuer. Un calcul montre, en admettant que l'on ait un potentiel d'interaction de Van der Waals entre chaînes, que le pic à 102 cm^{-1} peut décroître jusqu'à 60 cm^{-1} .

Pour les alliages $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 1\%$ et 4%) les

pics à 102 et 62 cm^{-1} diminuent, aucun nouveau pic bien défini n'apparaît dans notre zone de fréquence, donc le nombre de chaînes et d'anneaux de Se diminuent.

Pour les alliages $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 10\%$, 16% , 20% , 30%) le pic apparaissant à 103 cm^{-1} est attribué un mode de vibration moléculaire du tétraèdre GeSe_4 . La fréquence est calculée par rapport aux molécules du même type GeCl_4 , GeI_4 , GeS_4 .

Pour la concentration $x = 10\%$ un léger épaulement apparaît à 40 cm^{-1} dans la courbe d'absorption. Si l'on trace la courbe α/k^2 en fonction de k , on peut retirer la composante acoustique (absorption proportionnelle à k^2). Celle-ci est inexistante dans le Se pur mais présente en général dans les verres à structures tétraédriques, tel GeO_2 , SiO_2 [1, 5]. En traçant ce tracé en $\alpha(k)$, (Fig. 5) on trouve un pic bien défini à 40 cm^{-1} . Ce pic

FIG. 5. — Détermination des modes en excès à basse fréquence pour $\text{Se}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$.

d'absorption a été attribué aux chaînes libres ; en effet, d'après les mesures de diffraction de Rayons X pour cette concentration, les distances aux seconds voisins augmentent jusqu'à 3,80 Å, ce qui explique le déplacement du pic attribué au mode de rotation des chaînes libres de 62 cm^{-1} à 40 cm^{-1} .

Pour la concentration $x = 16\%$, le raisonnement

FIG. 6. — Disparition des modes en excès à basse fréquence pour $\text{Se}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$.

est similaire à celui fait pour la concentration $x = 10\%$. Le pic d'absorption attribué aux chaînes a diminué en intensité et sa position en fréquence est, à 33 cm^{-1} ,

FIG. 7. — Comparaison des modèles R. C. M. et C. C. M. avec les résultats expérimentaux.

en accord avec la distance entre seconds voisins qui a augmenté jusqu'à $3,85\text{ \AA}$.

Pour la concentration $x = 20\%$, cet excès disparaît (Fig. 6).

L'analyse de tous les spectres met en évidence :

— une décroissance linéaire d'anneaux Se_8 jusqu'à une concentration de 8% ,

— une décroissance rapide du nombre de chaînes libres pour les concentrations inférieures à 10% . Une analyse plus précise permet de déterminer l'existence de chaînes libres respectivement pour $x = 10\%$ et $x = 16\%$, on trouve ainsi (4% et 1% de sélénium sous forme de chaînes libres),

— une croissance linéaire du nombre de tétraèdre GeSe_4 en fonction de la concentration en Ge (Fig. 7).

Ces résultats permettent d'une part de trouver l'évolution du nombre de Se entre site de Ge, d'autre part de choisir entre le modèle R.C.M. (Random crossing model) et le modèle C.C.M. (Chain crossing model) au profit de ce dernier et de préciser la nature du potentiel entre seconds voisins.

Bibliographie

- [1] BAGDADE, W., STOLEN, R., *J. Phys. Chem. Solids* **29** (1968) 2001.
- [2] RIBEYRON, A., LAURANT, J. M., *Phys. Lett.* **49A** (1974) 75.
- [3] LUCOWSKY, G., The physics of Se an Fe, Proceedings of the International symposium held at Montréal, Octobre (1967).
- [4] MALAURENT, J. *Non Crystall. Solids*, à paraître.
- [5] BLANC, J., BROCHIER, D., RIBEYRON, A., *Phys. Lett.* **31A** (1970) 483.