Classification
 Physics Abstracts
 8.214 — 8.275 — 8.700

PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET DIÉLECTRIQUES DES VERRES $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$

E. DELORME, P. TRONC, M. BENSOUSSAN, A. BRENAC

Centre National d'Etudes des Télécommunications
 196, rue de Paris, 92220 Bagneux, France

C. SEBENNE

Laboratoire de Physique des Solides, associé au Centre National de la Recherche Scientifique
 Université P. et M. Curie, Paris, France

(Reçu le 2 février 1977, accepté le 10 mars 1977)

Résumé. — Une série de verres du système $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ a été préparée à l'état massif avec des compositions variant régulièrement dans l'intervalle $0 \leq x \leq 0,42$. Les résultats complets des mesures systématiques de conductivité électrique en continu en fonction de la température sont présentés et discutés. On rapporte également les valeurs de la constante diélectrique statique en fonction de la composition.

Abstract. — A set of bulk $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ glasses, in the composition range of $0 \leq x \leq 0,42$, has been prepared. Results of systematic measurements of D. C. electrical conductivity as a function of temperature are detailed and discussed. The static dielectric constant is also reported as a function of composition.

1. Introduction. — Le système $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ permet la formation de verres à l'état massif sur une large plage de compositions, notamment de $x = 0$ à $x \simeq 0,42$. Cette caractéristique apparaît particulièrement intéressante pour essayer de dégager des propriétés générales, tant microscopiques que macroscopiques, d'un système désordonné à partir de mesures systématiques en fonction du paramètre bien contrôlé qu'est la composition.

C'est ainsi qu'un modèle de la structure locale et de son évolution avec la teneur en germanium dans des verres $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ a pu être établi à partir de mesures de spectrométrie Raman, d'abord pour $0 \leq x \leq 0,33$ [1], puis pour $0,33 \leq x \leq 0,50$ [2] sur des échantillons amorphes ou partiellement cristallisés.

Le modèle proposé permet de déduire certaines conséquences générales concernant la structure électronique de ces composés et par là d'expliquer, dans ses grandes lignes, l'allure de la limite d'absorption optique et de son évolution avec la composition [1, 3], ainsi que les caractéristiques principales du spectre de réflectivité entre 2 et 6 eV [3].

Sur les propriétés de transport, comme sur les propriétés optiques, seuls jusqu'ici des résultats relativement dispersés ont été publiés. Ainsi, on note quelques publications sur la limite d'absorption optique [4], la conductivité électrique en continu [5, 6, 7] ou en alternatif [8] et la constante diélectrique [9]. Dans tous ces travaux, cependant, les échantillons

étudiés couvrent une gamme de compositions relativement restreinte et il apparaît difficile de déduire d'une façon claire ce qui résulte du désordre et ce qui résulte de la variation de composition.

Dans ces conditions, il apparaissait intéressant d'explorer de façon systématique les propriétés de transport sur une série d'échantillons couvrant la gamme de composition la plus large possible afin de déterminer si un comportement cohérent peut être dégagé. Dans la suite, les résultats de mesures de conductivité en continu en fonction de la température, et de la constante diélectrique statique à température ordinaire sur une série de verres $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ avec $0 \leq x \leq 0,42$ sont présentés et discutés, après qu'aient été données quelques indications sur la préparation et la caractérisation des échantillons et quelques précisions sur les techniques expérimentales utilisées.

2. Méthodes expérimentales. — **2.1 PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS.** — La synthèse s'effectue dans une ampoule de verre de silice en portant le mélange des deux éléments en proportions voulues jusqu'à la fusion (montée à 800 °C en 6 h) sous un vide meilleur que 10^{-5} torr. Le germanium est fourni par Vieille Montagne (résistivité 50 $\Omega \cdot \text{cm}$) le sélénium par Mining and Chemical Products (pureté 5 N5). Pour le sélénium les analyses spectrographiques ont donné comme impuretés prépondérantes le germanium, le calcium et le magnésium.

Des échantillons ont été préparés à l'aide d'une

méthode décrite par ailleurs [10, 11] dans toute la gamme $0 \leq x \leq 0,42$. Pour le mode opératoire, il est nécessaire de distinguer trois domaines de composition :

2.1.1 $0 \leq x \leq 0,25$. — On se trouve dans le domaine d'amorphisation facile. Un simple refroidissement spontané depuis 800 °C suffit pour obtenir un lingot de diamètre 17 mm, parfaitement vitreux, présentant un spectre de diffraction rigoureusement plat. Cependant, les lingots de sélénium pur ont été trempés à l'eau en raison du bas point de recristallisation de cet élément ; pour $x = 0,25$, il est nécessaire d'accélérer la trempe par passage forcé d'air dans le four afin d'éviter l'apparition de germes cristallins.

Dans tous ces cas, les échantillons destinés aux mesures de transport ont été découpés à la scie à fil à partir du lingot cylindrique, puis polis mécaniquement de façon spéculaire sur les deux faces du disque.

2.1.2 $0,30 \leq x \leq 0,38$ (4 compositions). — Pour ces compositions voisines de celle de GeSe_2 , composé défini du système, une trempe énergétique est indispensable pour obtenir le composé vitreux. A cette fin, on a utilisé des ampoules, spécialement aplaties et à faible épaisseur de verre, emprisonnant un disque de matériau de 2 à 3 mm d'épaisseur et d'un diamètre de 25 mm environ.

Dans cette gamme de concentrations, quelques petites raies de diffraction peuvent apparaître aux rayons X mettant en évidence la germination de petits noyaux de GeSe_2 cristallin. La géométrie des échantillons n'est plus standardisée comme dans le cas précédent, une sélection des échantillons à la fois amorphes et de dimensions suffisantes s'avérant alors indispensable.

2.1.3 $x = 0,41$ et $0,42$. — La difficulté d'obtention passe par un minimum relatif, aux alentours de 40 % Ge [1], bien qu'on se situe au voisinage de la limite de la zone d'amorphicité. Dans ce cas, une trempe à l'air en ampoule cylindrique suffit et on opère donc comme dans le cas du § 2.1.1. On note que les échantillons ainsi obtenus sont beaucoup plus cassants.

La caractérisation de nos matériaux a fait appel à plusieurs techniques : diffraction des rayons X, analyse par spectroscopie d'absorption moléculaire, spectroscopie d'émission, microsonde électronique, microscopie électronique et microscopie à balayage.

Les contrôles essentiels concernent l'homogénéité de composition et le caractère non cristallin du matériau fourni.

Par analyse colorimétrique portant sur les deux éléments, on a vérifié l'homogénéité macroscopique des lingots, à la précision de la méthode près (3 % en valeur relative environ). L'étude à la microsonde de Castaing a permis de montrer que cette homogénéité subsistait à l'échelle du micron.

Le spectre de diffraction X réalisé de façon systématique présente des halos diffus caractéristiques d'une poudre non cristallisée, à l'exception toutefois des concentrations supérieures à 30 % de Ge où, comme il est indiqué ci-dessus, apparaît parfois très faiblement la raie principale de GeSe_2 .

En dehors des mesures de densité et de microdureté, l'analyse thermique différentielle, utilisée de façon extensive par ailleurs pour étudier les phénomènes de recristallisation de ces matériaux [11], a permis de vérifier le caractère vitreux des échantillons, en permettant de préciser en outre la température de dévitrification pour chaque composition.

2.2 MESURE DE CONDUCTIVITÉ EN CONTINU. — Les échantillons étudiés imposent un appareillage qui

FIG. 1. — Montage expérimental pour les mesures de conductivité. (a) Schéma électrique de principe ; (b) Coupe schématique de la cellule de mesure.

[Experimental apparatus for conductivity measurements : a) general electric scheme ; b) schematic section of the measurement cell.]

permet des mesures de résistivité jusqu'à $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ au moins de -150°C à $+180^\circ\text{C}$. Le montage électrique de principe est représenté sur la figure 1a et b.

Les échantillons se présentent soit sous forme de disques de 17 mm de diamètre, d'épaisseurs comprises entre 0,3 et 1,5 mm, dans tous les cas où la préparation le permet ($0 \leq x \leq 0,3$), soit sous forme de plaquettes de géométrie quelconque et d'épaisseur uniforme ($x \geq 0,3$). Ils comportent un ensemble d'électrodes du même métal (Al, In ou Au), obtenues par évaporation sous vide. Une laque à l'argent a été utilisée dans le cas d'échantillons de faibles dimensions. Le montage comporte toujours un anneau de garde qui élimine l'influence de courants de surface éventuels. L'ohmicité des contacts est vérifiée par mesure du courant en fonction de la tension appliquée. La figure 2 donne un exemple typique de caractéristique. Elle est pratiquement linéaire pour un échantillon à 15 % de Ge. On obtient des résultats similaires pour les autres compositions, ce qui justifie le choix d'une tension de 1 000 V pour les mesures systématiques de conductivité.

FIG. 2. — Caractéristique $I(U)$ pour un échantillon $\text{Ge}_{0,15}\text{Se}_{0,85}$.
[Current-voltage characteristic for a $\text{Ge}_{0,15}\text{Se}_{0,85}$ sample.]

Pour chaque échantillon, les mesures sont effectuées sur la plage de température la plus large possible. La limite inférieure est imposée par la résistivité maximum mesurable par l'appareillage. La limite supérieure est déterminée par la nécessité d'éviter toute variation de structure, qu'elle soit due à l'évaporation partielle du sélénium, au ramollissement ou même à une amorce de cristallisation. Les contrôles effectués après les mesures n'ont mis aucun de ces effets en évidence. Une cellule de mesure a été mise au point qui permet un contrôle précis de la température, avec minimisation des variations dans

le volume de l'échantillon, et des changements de température relativement rapides du fait d'une faible inertie thermique. L'ensemble est placé sous vide secondaire et dans l'obscurité. Une coupe de la cellule est schématiquement représentée sur la figure 1b : l'échantillon est collé au moyen de laque à l'argent sur une plaquette d'oxyde de béryllium, de résistivité électrique supérieure à $10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ et de bonne conductivité thermique, en contact avec une petite enceinte thermostatée en cuivre. Le chauffage est assuré par effet Joule dans un fil résistant soudé et le refroidissement par un flux contrôlé d'azote gazeux réfrigéré. L'ensemble du porte-échantillon et de son thermostat est maintenu dans l'enceinte sous vide par des supports à faible conductivité thermique. L'étalonnage en température a été effectué au moyen d'un thermocouple de mesure placé dans la plaquette de BeO et d'un thermocouple auxiliaire de contrôle placé sur la face supérieure de l'échantillon. La comparaison des deux mesures permet de déterminer la température de l'échantillon et de montrer la faible importance du gradient thermique (au maximum $1^\circ/\text{mm}$) pour les échantillons étudiés. La température est réglée à $0,1^\circ\text{C}$ près.

2.3 MESURE DE CONSTANCE DIÉLECTRIQUE STATIQUE.

— Les mesures de constante diélectrique ont été effectuées sur des échantillons analogues à ceux utilisés pour les mesures de conductivité. Une cellule de mesure a été réalisée, adaptée à un pont de capacité Boonton 74 D fonctionnant à la fréquence de 100 kHz. La précision obtenue est de l'ordre de 1 % pour les verres contenant de 0 à 30 % Ge. Elle n'est que de 2 % environ pour les verres à plus forte teneur en germanium, les dimensions d'échantillon étant plus faibles.

3. Résultats expérimentaux. — **3.1 CONDUCTIVITÉ EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE.** — Il est clair qu'en plus de la composition, d'autres paramètres influent de manière importante sur la conductivité des échantillons et ses variations en fonction de la température, par exemple la nature des contacts électriques, les variations des contraintes internes d'un échantillon à l'autre ou l'influence des cycles thermiques successifs sur un même échantillon. Pour obtenir une information sur la dispersion des résultats provoquée par ces paramètres des mesures ont été effectuées sur plusieurs échantillons et répétées sur chacun d'eux, pour chaque composition. Il paraît nécessaire de donner l'ensemble des résultats plutôt que de sélectionner de façon plus ou moins arbitraire certains d'entre eux.

Sur la figure 3, le logarithme de la conductivité est tracé en fonction de l'inverse de la température, pour différentes compositions. Le tableau I synthétise de façon plus complète l'ensemble des conditions expérimentales de mesures et les résultats caractéristiques pour chaque échantillon. De façon générale au-delà de la deuxième montée en température, les résultats

FIG. 3. — Logarithme de la conductivité σ en fonction de l'inverse de la température T pour différentes compositions $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0.42$).

[Logarithm of the conductivity σ versus $1/T$ for different $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ compounds ($0 \leq x \leq 0.42$).]

de mesures sont reproductibles d'un cycle thermique à l'autre, aussi nous sommes-nous limités à ne donner, de résultats que pour les deux premières montées en température. Les énergies d'activation E_a et le facteur préexponentiel C sont déterminés à partir des droites qui rendent le mieux compte des points expérimentaux à l'aide de l'expression suivante de la conductivité σ :

$$\sigma = C \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right).$$

Le comportement de la résistivité ρ ($\rho = 1/\sigma$) à 20 °C des échantillons ne montre pas d'évolution systématique, que ce soit en fonction de la composition du verre ou des cycles thermiques qu'il subit. Il en est de même pour le facteur préexponentiel C .

En ce qui concerne les énergies d'activation, on note pour un même échantillon (Tableau I) l'existence d'une ou deux valeurs en fonction de la température sans qu'une corrélation avec la composition apparaisse. Les valeurs numériques des énergies d'activation sont relativement dispersées. Pour un échantillon donné, les valeurs les plus élevées de l'énergie d'activation peuvent correspondre à un processus de conduction bande à bande : ce point sera confirmé plus loin

par comparaison avec les limites d'absorption. En portant alors la valeur la plus élevée de E_a pour chaque échantillon en fonction de la composition, (Fig. 4), on obtient une courbe moyenne qui présente un maximum pour 20 % de Ge et un minimum pour 30 à 33 % de Ge. Le tracé (Fig. 4) des variations de la limite d'absorption optique [3], représentée par l'énergie de photons correspondant à un coefficient d'absorption égal à 10^3 cm^{-1} , en fonction de la composition montre un comportement sensiblement différent avec un maximum pour le verre à 33 % de Ge, correspondant à GeSe_2 . Au contraire, si l'on compare le comportement de l'énergie d'activation au mode de préparation nécessaire pour obtenir des échantillons vitreux, on remarque que les énergies d'activation les plus élevées (Fig. 4) correspondent aux verres contenant entre 10 et 25 % de Ge qui ne nécessitent pas de trempe rapide alors que la région du minimum (Fig. 4) correspond aux compositions contenant 30 à 35 % de Ge, où une trempe brutale est indispensable pour éviter la présence de microcristaux de GeSe_2 . La variation avec la composition des énergies d'activation les plus élevées obtenues par les mesures de conductivité semble donc refléter d'avantage l'influence de défauts et de contraintes dans les

TABLEAU I

Principaux résultats des mesures de conductivité dans les composés vitreux $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ $0 \leq x \leq 0,42$
 [Mean results of conductivity measurements on the $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ glass compounds ($0 \leq x \leq 0.42$)]

Echantillon				Recuit initial K	Première montée en température				Recuit intermédiaire K	Deuxième montée en température			
x	N°	Epaisseur μ	Electrode		ρ à 20 °C $10^{14} \Omega$	ΔT K	C $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	E_a eV		ρ à 20 °C $10^{14} \Omega$	ΔT K	C $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	E_a eV
0	059/1	940	In	non	5	255-300	6	0,91	1 h à 300	9,5	255-300	11	0,94
0	059/2	920	Al	non	6,5	216-259 259-300	2×10^{-10} 2×10^{-4}	0,35 0,65	2 h à 300	9	228-259 259-300	$1,5 \times 10^{-8}$ 3×10^{-4}	0,43 0,67
0	059/4	930	In	non	1,7	238-300	3	0,86	1 h à 300	10	255-300	3	0,91
0,04	043/2	450	Al	4 h à 311	160	271-313	5	1,05	1 h à 311	190	271-313	170	1,08
0,05	004/1	1 140	Al	non	8	258-320	1 500	1,06	2 h à 320	7	258-320	600	1,03
0,05	004/2	1 140	In	non	200	277-323	20	1,03	4 h à 323	400	277-323	18	1,04
0,10	040/1	310	Al	non	80	263-348	50	1,02	3 h à 343	800	271-349	23	1,06
0,10	040/2	310	Al	non	700	269-353	9	1,03	3 h à 353	500	271-353	14	1,03
0,10	040/4	310	Al	non	200	269-353	3,5	0,99	3 h à 353	500	271-353	8	1,02
0,10	040/5	310	Al	non	150	260-343	21	1,02	3 h à 353	800	271-353	30	1,08
0,15	064/1	530	Al	3 h à 373	250	271-343 343-381	0,1 150	0,90 1,15	non	250	271-343 343-381	0,1 150	0,90 1,15
0,15	064/2	560	Al	2 h à 483	250	254-353 353-381	0,2 220	0,91 1,13	non	260	254-353 353-381	0,2 220	0,91 1,13
0,20	012/1	1 100	Al	non	30	260-353 353-423	6 107	1,01 1,45	2 h à 423	60	255-353 353-423	0,5 7×10^7	0,85 1,46
0,20	012/2	1 100	Al	non	80	279-353 353-423	580 107	1,13 1,50	2 h à 423	20	255-353 353-423	0,2 8×10^6	0,90 1,40
0,20	012/4	555	In	non	30	253-357 357-423	0,1 $2,5 \times 10^5$	0,84 1,30	2 h à 423	9	243-357 357-423	0,2 8×10^4	0,85 1,23
0,20	125/1	448	Au	non	150	277-353 353-423	2 2×10^4	0,95 1,23	1 h à 423	150	277-353 353-423	2 2×10^4	0,95 1,23
0,25	081/1	790	Al	non	5	257-433	4	0,9	2 h à 423	100	253-343 343-433	3 200	0,98 1,1
0,25	081/2	790	Al	2 h à 423	150	260-433	85	1,06	non	150	253-343 343-433	9 270	1,00 1,10
0,25	081/3	790	In	2 h à 423	150	260-433	14	0,99	non	530	260-433	14	0,99
0,25	160	990	Au	non	96	294-423	95	1,06	2 h à 423	53	283-343 343-433	5 96	0,97 1,06
0,30	177	570	Ag	5 h à 423	10	273-333 333-453	$2,5 \times 10^{-4}$ 0,27	0,65 0,85	non	10	273-333 333-453	$2,5 \times 10^{-4}$ 0,27	0,65 0,85
0,30	104/3	665	Ag	non		313-423	16	0,97	1 h à 423	1	271-363 363-443	6×10^{-4} 1,4	0,64 0,92
0,30	127	480	Au	non	5	273-448	4	0,90	1 h à 423	10	271-333 333-423	8×10^{-5} 65	0,65 1,04
0,33	129	420	Ag	non	20	277-343 443-423	$1,8 \times 10^{-4}$ 1,7	0,67 0,95	1 h à 423	40	300-403	1,6	0,95
0,38	101	445	Au	non	80	282-348	85	1,05	1 h à 423	80	282-348	85	1,05
0,42	088/1	590	Ag	non	20	293-348	$2,8 \times 10^4$	1,11	1 h à 423	20	293-348	$2,8 \times 10^4$	1,11
0,42	088/2	600	Ag	non	30	293-348	$1,9 \times 10^3$	1,10	3 h à 423	30	293-348	$1,9 \times 10^3$	1,10

échantillons qu'une propriété intrinsèque liée à la composition elle-même, comme la limite d'absorption optique.

La présence d'impuretés (Ag et Cu ont été mis en évidence en proportions variables dans différents échantillons dont la conductivité a été mesurée auparavant) ne semble pas influencer sur les valeurs d'énergie d'activation.

Si l'on assimile le comportement des propriétés électriques d'un verre à celui d'un semi-conducteur intrinsèque, l'énergie d'activation E_a peut être considérée comme la moitié d'une largeur de bande interdite effective. On peut alors remarquer que cette bande interdite effective ne devient inférieure à la limite d'absorption que dans la zone de compositions où une trempe brutale est nécessaire. Il apparaît donc

que la conductivité électrique est sensible à l'importance des distorsions de l'ordre à courte distance liées aux défauts et contraintes, contrairement à la limite d'absorption optique qui traduit la nature des liaisons chimiques [1, 3].

3.2 CONSTANTE DIÉLECTRIQUE. — La variation de la constante diélectrique statique ϵ à température ordinaire en fonction de la composition est représentée sur la figure 5. La valeur obtenue pour le sélénium est en bon accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs [9]. Compte tenu des incertitudes expérimentales (Fig. 5), l'évolution avec la composition est linéaire. La possibilité d'un changement de pente pour les verres à teneur en germanium supérieure à 40 % ne peut être exclue : une telle éventualité

FIG. 4. — Variation de la limite d'absorption E_0 pour $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$ et de l'énergie d'activation E_a en fonction de la composition.

[Variation in the absorption edge E_0 ($\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$) and in the activation energy E_a as a function of composition.]

FIG. 5. — Variation de la constante diélectrique statique ϵ en fonction de la composition.

[Variation of the static dielectric constant as a function of composition.]

ne serait pas surprenante car c'est à partir de cette teneur en germanium que la structure locale des composés $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ subit des modifications profondes [2, 3]. Les échantillons plus riches en germanium ne permettent pas une mesure suffisamment précise pour pouvoir confirmer le changement de pente éventuel.

4. Conclusion. — Des mesures systématiques de conductivité électrique en continu en fonction de la température ont été effectuées sur une série de verres

de composition variable du système $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$. Dans chaque cas la plage des températures explorées est la plus large possible compte tenu des caractéristiques des échantillons. Les résultats montrent que les énergies d'activation présentent une évolution avec la composition étroitement liée à l'importance des défauts et des contraintes induits par la tendance plus ou moins grande à la cristallisation.

Les valeurs précises de la constante diélectrique statique à température ordinaire ont été obtenues pour ces mêmes verres pour $x < 0,42$.

Bibliographie

- [1] TRONC, P., BENSOUSSAN, M., BRENAC, A., SEBENNE, C., *Phys. Rev.* **8** (1973) 5947.
- [2] TRONC, P., BENSOUSSAN, M., ERRANDONEA, G., BRENAC, A., SEBENNE, C., à paraître dans *Phys. Rev.*
- [3] BENSOUSSAN, M., Thèse d'Etat, Université P. et M. Curie (1976) Paris.
- [4] NANG, T. R., OKUDA, M., MATSUSHITA, T., YOKOTA, S., SUZUKI, A., *Japan J. Appl. Phys.* **15** (1976) 849.
- [5] FRANK, S., OWEN, A. E., *Phys. Stat. Sol. (a)* **16** (1973) 623.
- [6] BORISOVA, Z. U., MYULLER, R. L., TSAI, C. C., *J. Appl. Chem. (URSS)* **35** (1962) 749.
- [7] FELTZ, A., BÜTTNER, H. J., LIPPMANN, F. J., MAUL, W., *J. Non-Cryst. Solids* **8,10** (1972) 64.
- [8] LAKATOS, A. I., ABKOWITZ, M., *Phys. Rev. B* **3** (1971) 1791.
- [9] EFIMOV, A. M., KHARJUZOV, V. A., *Stekloobraznoe Sostoyaniye* (1971) 370.
- [10] BRENAC, A., *Journée d'Information sur l'Elaboration des Composés Semi-conducteurs Cristallins et Amorphes* (1972) Caen édité par le Groupe Français de Croissance Cristalline, pp. 1-19.
- [11] AZOULAY, R., THIBIERGE, H., BRENAC, A., *J. Non-Cryst. Solids* **18** (1975) 33.