

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Alain RIBEYRON

SUJET

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SELENIUM
ET DES ALLIAGES $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$
($0\% < x \leq 30\%$) AMORPHES, PAR MESURE
DE L'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE
LOINTAIN.

Soutenue le 14 septembre 1978 devant la Commission d'Examen

Madame J. LAJZEROWICZ

Président

MM.

A. LAUGIER
J.M. LAURANT
Y. MARECHAL
R. MAYNARD
G. SAADA

Examineurs

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

Monsieur Gabriel CAU : Président
Monsieur Charles DEPORTES : Vice-Président

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT de l'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES.

MM	AMBLARD Pierre	Clinique de dermatologie
	ARNAUD Paul	Chimie
	ARVIEU Robert	I.S.N.
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM	BARBIER Jean-Claude	Physique Expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale A
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
	BELORIZKY Elie	Physique
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
	BÉZES Henri	Clinique chirurgicale et Traumatologie
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Jean-Louis	Clinique Ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Clinique Hépto-gastro-entérologique
Mme	BONNIER Marie-Jeanne	Chimie générale
MM	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BOUTET DE MONVEL Louis	Mathématiques Pures
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique
	CALAS François	Anatomie
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Clinique Oto-rhino-laryngologique
	CHATEAU Robert	Clinique de neurologie
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie

MM	DELORMAS Pierre	Pneumophtisiologie
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DODU Jacques	Mécanique appliquée (IUT I)
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	JANIN Bernard	Géographie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
Mme	LAJZEROWICZ Janine	Physique
MM	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie Pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LE ROY Philippe	Mécanique (IUT I)
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOISEAUX Jean-Marie	Sciences nucléaires
	LONGUEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Mle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques pures
MM	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Clinique cardiologique
	MAYNARD Roger	Physique du solide
	MAZARE Yves	Clinique Médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MICLOUD Max	Clinique Maladie infectieuses
	MOURICAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEGRE Robert	Mécanique
	NOZIERES Philippe	Spectrométrie Physique
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET Jean	Séméiologie Médicale (Neurologie)
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REVOL Michel	Urologie
	RINALDI Renaud	Physique
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-Chirurgie
	SARRAZIN Roger	Clinique chirurgicale B
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SIBILLE Robert	Construction mécaniques (IUT I)

MM	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
MM	VERAIN André	Physique - Biophysique
	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale

PROFESSEURS ASSOCIES

MM	CRABBE Pierre	CERMO
	SUNIER Jules	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle	AGNIU-DELOD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Gilbert	Géographie
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BILLET Jean	Géographie
	BOUCHET Yves	Anatomie
	BRUCEL Lucien	Energétique (IUT I)
	BUISSON René	Physique (IUT I)
	BUTEL Jean	Orthopédie
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique (IUT I)
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DÉPASSEL Roger	Mécanique des fluides
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM	KRAKOWIACK Sacha	Mathématiques Appliquées
	KUHN Gérard	Physique (IUT I)
	LUU DUC Cuong	Chimie organique - Pharmacie
	MICHOULIER Jean	Physique (IUT I)
Mme	MINIER Colette	Physique (IUT I)
MM	PELMONT Jean	Biochimie
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et Minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mlle	PIERY Yvette	Physiologie animale
MM	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	REBECCQ Jacques	Biologie (CUS)
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	RICHARD Lucien	Biologie végétale

.../...

Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM	ARMAND Yves	Chimie (IUT I)
	BACHELOT Yvan	Endocrinologie
	BARGE Michel	Neuro-chirurgie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Hélène	Pharmacodynamie
MM	BOST Michel	Pédiatrie
	BOURCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B) (Personne étrangère habilitée à être directeur de thèse)
	BERNARD Pierre	Gynécologie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHARDON Michel	Géographie
	CHERADAME Hervé	Chimie Papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	COLIN DE VERDIERE Yves	Mathématiques pures
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DENIS Bernard	Cardiologie
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM	FAURE Jacques	Médecine légale
	FAURE Gilbert	Urologie
	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GIDON Maurice	Géologie
	GROS Yves	Physique (IUT I)
	GUIGNIER Michel	Thérapeutique
	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	JALBERT Pierre	Histologie
	JUNIEN-LAVILLAVROY Claude	O.R.L.
	KOLODIE Lucien	Hématologie
	LE NOC Pierre	Bactériologie-virologie
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
	MALLION Jean-Michel	Médecine du travail
	MARECHAL Jean	Mécanique (IUT I)
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MASSOT Christian	Médecine Interne
	NEMOZ Alain	Thermodynamique

MM	NOUGARET Marcel	Automatique (IUT I)
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B) (Personnalité étrangère habilitée à être directeur de thèse)
	PEFFEN René	Métallurgie (IUT I)
	PERRIER Guy	Géophysique-Glaciologie
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
	RACHAIL Michel	Médecine Interne
	RACINET Claude	Gynécologie et Obstétrique
	RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
	RAPHAEL Bernard	Stomatologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Bactériologie (Pharmacie)
MM	ROBERT Jean-Bernard	Chimie-Physique
	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B) (Personnalité étrangère habilitée à être directeur de thèse)
	SAKAROVITCH Michel	Maths appliquées
	SCHAERER René	Cancérologie
Mme	SEIGLE-MURANDI Françoise	Cryptogamie
MM	STOEBNER Pierre	Anatomie-Pathologie
	STUTZ Pierre	Mécanique
	VROUSOS Constantin	Radiologie

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM	DEVINE Roderick	Spectro Physique
	KANEKO Akira	Maths Pures
	JOHNSON Thomas	Maths appliquées
	RAY Tuhina	Physique

MAITRE DE CONFERENCES DELEGUE

M	ROCHAT Jacques	Hygiène et Hydrologie (Pharmacie)
---	----------------	-----------------------------------

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, AVRIL 1978

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLEAnnée universitaire
1977-1978Président : M. Philippe TRAYNARDVice-Présidents : M. René PAUTENET
M. Georges LESPINARDPROFESSEURS TITULAIRES

MM	BENOIT Jean	Electronique - Automatique
	BESSON Jean	Chimie Minérale
	BLOCH Daniel	Physique du solide - Cristallographie
	BONNETAIN Lucien	Génie chimique
	BONNIER Etienne	Métallurgie
	*BOUDOURIS Georges	Electronique - Automatique
	BRISSENEAU Pierre	Physique du Solide - Cristallographie
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique - Automatique
	COUMES André	Electronique - Automatique
	DURAND Francis	Métallurgie
	FELICI Noël	Electronique - Automatique
	FOULARD Claude	Electronique - Automatique
	LANCIA Roland	Electronique - Automatique
	LONGUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire Corpusculaire
	LESPINARD Georges	Mécanique
	MOREAU René	Mécanique
	PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
	PAUTHENET René	Electronique - Automatique
	PERRET René	Electronique - Automatique
	POLOJADOFF Michel	Electronique - Automatique
	TRAYNARD Philippe	Chimie - Physique
	VEILLON Gérard	Informatique Fondamentale et appliquée

*en congé pour études.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM	BLIMAN Samuël	Electronique - Automatique
	BOUVARD Maurice	Génie Mécanique
	COHEN Joseph	Electronique - Automatique
	GUYOT Pierre	Métallurgie Physique
	LACOUME Jean-Louis	Electronique - Automatique
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide - Cristallographie
	ROBERT André	Chimie Appliquée et des Matériaux
	ROBERT François	Analyse numérique
	ZADWORY François	Electronique - Automatique

MAITRES DE CONFERENCES

MM	ANCEAU François	Informatique Fondamentale et appliquée
	CHARTIER Germain	Electronique - Automatique
	CHIARVERINA Jean	Biologie, biochimie, agronomie
	IVANES Marcel	Electronique - Automatique
	LESIEUR Marcel	Mécanique

MM	MORET Roger	Physique Nucléaire - Corpusculaire
	PIAU Jean-Michel	Mécanique
	PIERRARD Jean-Marie	Mécanique
	SABONNADIÈRE Jean-Claude	Informatique Fondamentale et appliquée
Mme	SAUCIER Gabrielle	Informatique Fondamentale et appliquée
	SOHM Jean-Claude	Chimie Physique

CHERCHEURS DU C.N.R.S. (Directeur et Maîtres de Recherche)

M	FRUCHART Robert	Directeur de Recherche
MM	ANSARA Ibrahim	Maître de Recherche
	BRONDEL Guy	Maître de Recherche
	CARRE René	Maître de Recherche
	DAVID René	Maître de Recherche
	DRIOLE Jean	Maître de Recherche
	KLEITZ Michel	Maître de Recherche
	LANDAU Ioan-Doré	Maître de Recherche
	MATHIEU Jean-Claude	Maître de Recherche
	MERMET Jean	Maître de Recherche
	MUNIER Jacques	Maître de Recherche

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche (Décision du Conseil Scientifique)

E.N.S.E.E.G.

MM	BISCONDI Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (dépt. Métallurgie)
	BOOS Jean-Yves	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
	DRIVER Julian	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
	KOBYLANSKI André	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
	LE COZE Jean	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
	LESBATS Pierre	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
	LEVY Jacques	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
	RIEU Jean	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
	SAINFORT	C.E.N. Grenoble (Métallurgie)
	SOUQUET	U.S.M.G.
	CAILLET Marcel	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim. Min. Ph)
	COULON Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim. Min. Ph)
	GUILHOT Bernard	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim. Min. Ph)
	LALAUZE René	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim. Min. Ph)
	LANCELOT François	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim. Min. Ph)
	SARRAZIN Pierre	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim. Min. Ph)
	SOUSTELLE Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim. Min. Ph)
	THEVENOT François	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim. Min. Ph)
	THOMAS Gérard	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim. Min. Ph)
	TOUZAIN Philippe	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim. Min. Ph)
	TRAN MINH Canh	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim. Min. Ph)

E.N.S.E.R.G.

MM	BOREL	Centre d'Etudes Nucléaires de GRENOBLE
	KAMARINOS	Centre National Recherche Scientifique

E.N.S.E.G.P.

MM	BORNARD	Centre National Recherche Scientifique
Mme	CHERUY	Centre National Recherche Scientifique
MM	DAVID	Centre National Recherche Scientifique
	DESCHIZEAUX	Centre National Recherche Scientifique

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, dirigé par Monsieur le Professeur LACAZE, puis par Monsieur TOURNIER, Directeur de Recherche au C.N.R.S. Qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

J'exprime mes remerciements à Madame LAJZEROWICZ, Professeur à l'U.S.M.G. pour l'honneur qu'elle me fait en présidant ce jury.

J'ai été sensible à l'intérêt que Monsieur le Professeur SAADA a porté à ce travail et lui sais gré d'avoir bien voulu siéger dans ce jury.

Je remercie Monsieur MARECHAL, Maître de Recherches au C.N.R.S. pour les suggestions qu'il m'a faites pendant la mise au point de ce mémoire et Monsieur LAUGIER, Maître de Conférence pour les fructueuses discussions que nous avons eues sur le sujet qui nous est d'intérêt commun.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur MAYNARD, qui a permis de lancer et développer le groupe d'étude sur les matériaux amorphes au laboratoire, pour sa bienveillante attention.

Avec Jean-Marie LAURANT, nous avons formé une petite équipe tout au long de ce travail. Dans les moments difficiles, j'ai usé (et même abusé) de sa disponibilité. Qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de ma sympathie.

Je n'aurait garde d'oublier enfin tous les chercheurs et techniciens du laboratoire qui ont contribué d'une façon ou d'une autre à la réalisation de ce travail, et, plus particulièrement J.C. LASJAUNIAS pour l'étroite collaboration que nous avons eue.

P L A N

INTRODUCTION

CHAPITRE I : PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE II : COUPLAGE ONDES ELECTROMAGNETIQUES ET PHONONS
DANS LES MATERIAUX AMORPHES

CHAPITRE III : PRESENTATION DE QUELQUES PROPRIETES EN LIAI-
SON AVEC LA STRUCTURE DU SELENIUM ET DES
ALLIAGES $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x \leq 30 \%$)

CHAPITRE IV : SPECTRES D'ABSORPTION DU SELENIUM AMORPHE ET
INTERPRETATION DES RESULTATS

CHAPITRE V : SPECTRES D'ABSORPTION DES ALLIAGES $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$
AMORPHES ET INTERPRETATION DES RESULTATS

CONCLUSION

ANNEXE : PROCEDURE EXPERIMENTALE

AVANT-PROPOS

Notre étude sur les substances amorphes est motivée par les propriétés remarquables de ces matériaux.

Les vastes champs d'applications ouverts par ces matériaux au prix de revient faible, tels que les effets de commutation et de mémorisation pour les verres de chalcogénures et plus récemment, l'effet photovoltaïque dans le silicium amorphe, nécessitent une meilleure connaissance de ces composés.

Ainsi, ces propriétés seront mieux comprises et maîtrisées.

De nouvelles théories, en particulier celle d'Anderson, permettent une très bonne interprétation de la chaleur spécifique, de la conduction thermique et de l'atténuation ultra-sonore aux très basses températures, mais n'explique pas clairement l'origine des "défauts tunnels"; une meilleure connaissance de la structure des composés amorphes peut apporter des éléments de réponse.

La diversité des résultats obtenus dans des domaines et des échantillons différents ne conduit pas à des conclusions homogènes sauf dans des domaines limités. Une meilleure définition de la structure et de l'ordre à plus ou moins longue distance est nécessaire pour prévoir l'évolution des différentes propriétés en fonction de divers paramètres.

I N T R O D U C T I O N

La structure et l'ordre local des composés amorphes est un vaste problème ; chaque composé doit faire l'objet d'une étude spécifique car peu de lois générales permettent à l'heure actuelle un diagnostic a priori.

On peut distinguer deux grandes catégories de corps amorphes correspondant au type de fabrication :

- les corps obtenus par trempe du liquide,
- les corps obtenus sous formes de couches minces par diverses techniques.

Notre étude se limite à la première famille définie ci-dessus ; en effet dans le cas des couches minces, les paramètres intervenant dans la fabrication des échantillons sont nombreux et quelques fois incontrôlables.

Les verres choisis sont le sélénium et les alliages $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x \leq 30 \%$). Leur intérêt est d'une part la fiabilité de leur élaboration et d'autre part la grande plage d'existence de ces corps, et donc la possibilité de suivre en fonction de la concentration des éléments, l'évolution des propriétés. Par ailleurs, l'étude par diverses techniques (Diffusion Raman, Diffraction des R.X., limite d'absorption) a été menée en parallèle dans différents laboratoires sur des échantillons de même provenance (C.N.E.T.), ce qui facilite la comparaison des divers résultats et conclusions.

L'absorption dans l'infrarouge lointain est un outil intéressant dans la compréhension de la structure amorphe, il recouvre une gamme d'énergie (10 à 120 cm^{-1} dans notre cas) qui permet de trouver trois contributions différentes à l'absorption.

- A hautes fréquences des raies d'absorption liées à des modes de vibration de type moléculaire qui, grâce à une comparaison directe avec les spectres des cristaux correspondants, permettent de détecter la présence de diverses molécules, telles que Se_8 et GeSe_4 dans notre cas.

- A plus basse fréquence, des modes moins importants et plus larges, liés à des vibrations ne dépendant que des forces entre molécules et donc très sensibles à l'ordre local, par exemple, le mode de rotation des chaînes libres de Sélénium.

- A basse fréquence, une absorption acoustique attachée à la présence de dipôles électriques existants ou induits, qui permet de déterminer une distance de corrélation où le corps apparaît avec un désordre moins grand.

Le manuscrit est composé de cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, nous exposons la technique expérimentale employée, et la méthode utilisée pour obtenir le spectre d'absorption.

Au cours du second chapitre, nous abordons les différents aspects du couplage ondes électromagnétiques - phonons dans les composés amorphes et nous montrons en particulier que les différences entre modèles sont liées aux diverses gammes d'énergie étudiées.

Dans le troisième chapitre, une étude bibliographique permet de faire le point des connaissances sur les propriétés structurales du sélénium et des alliages $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$ qui sont utiles à la compréhension de nos résultats.

Le quatrième chapitre est consacré à l'analyse et l'interprétation des spectres d'absorption du sélénium pur.

Nous pouvons ainsi attribuer chaque raie d'absorption à un mode de vibration et nous proposons un modèle de structure. Une étude théorique basée sur une interaction de type Van der Waals entre seconds voisins permet d'expliquer le déplacement très important d'un mode intermoléculaire entre le composé amorphe et le cristal correspondant, ces résultats nous amènent à préciser l'ordre local.

Dans le dernier chapitre, nous exposons les résultats et interprétations des spectres d'absorption obtenus avec les alliages $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$. Les trois contributions importantes à l'absorption sont clairement mises en évidence pour chaque échantillon, nous pouvons ainsi identifier la présence des diverses molécules présentes, la partie basse fréquence nous donne des indications importantes sur l'ordre macroscopique et son origine, enfin le déplacement d'un mode intermoléculaire est bien expliqué par le même modèle que celui utilisé pour le sélénium. L'évolution de la structure est ainsi déduite des divers résultats.

CHAPITRE I

PARTIE EXPERIMENTALE

- I - LA SPECTROSCOPIE INTERFERENTIELLE
 - 1) PRINCIPE
 - 2) L'INTERFEROMETRE DE MICHELSON A MIROIR MOBILE
 - 3) DESCRIPTION DU SPECTROMETRE UTILISE

- II - LE CRYOSTAT

- III - OBTENTION DES SPECTRES D'ABSORPTION
 - 1) CALCUL DE LA TRANSMISSION
 - 2) CHOIX DE L'ÉCHANTILLON
 - 3) CALCUL DE L'ABSORPTION

I - LA SPECTROMETRIE INTERFERENTIELLE

A) Principe.

Les instruments pour l'analyse des rayonnements peuvent être divisés en deux classes : le spectrographe et le spectromètre, suivant que les éléments du spectre sont mesurés simultanément ou successivement.

Dans un spectrographe, le rayonnement dispersé est focalisé sur un détecteur d'image, par exemple sur une plaque photographique, le spectre entier pouvant être simultanément mesuré. Dans un spectromètre, le spectre se forme sur un mécanisme comportant une fente qui laisse un seul élément spectral atteindre le détecteur. Chaque élément spectral tombe successivement sur le détecteur, de sorte qu'à chaque instant un seul élément spectral est mesuré.

Le gain en sensibilité de la méthode d'observation simultanée (ou "multiplex")⁽¹⁾ par rapport à la méthode d'exploration peut être évalué de la manière suivante :

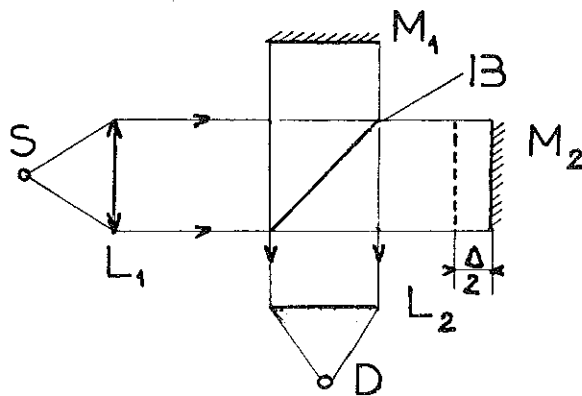
Soit T , le temps disponible pour observer le spectre, et N le nombre d'éléments spectraux ; avec un spectromètre dispersif le temps de mesure de chaque élément est $\frac{T}{N}$ alors que par spectrométrie "multiplex" chaque élément est mesuré pendant le temps T .

Si l'on admet que l'on a un bruit de fond total (source, détecteur, etc...) constant sur toute la gamme de fréquence, la sensibilité varie comme la racine carrée du temps d'observation. La sensibilité de la méthode "multiplex" est $\sqrt{N}$ fois supérieure à celle de la spectrométrie dispersive.

La mesure de N éléments spectraux par un détecteur nécessite que le détecteur transporte N canaux discernables ; cette condition est remplie par l'interférométrie.

B) L'interférométrie de Michelson à miroir mobile.

1) Principe :



- S : source
 L₁ : lentille collimatrice
 L₂ : lentille de sortie
 B : lame séparatrice
 M₁ : miroir fixe
 M₂ : miroir mobile
 D : détecteur

L'un des miroirs est rigoureusement parallèle à l'image de l'autre, donnée par la lame séparatrice. Soit $\frac{\Delta}{2}$ la distance entre le miroir mobile et l'image du miroir fixe.

Pour une radiation de nombre d'onde k , le déphasage introduit est :

$$\rho = 2 \pi \Delta k$$

Cas d'une source monochromatique ($k = k_0$) :

Soit $I(\Delta)$, l'intensité totale reçue par le détecteur D, A, l'amplitude de l'onde incidente et S, son intensité.

$$I(\Delta) = A^2 \cos^2 \pi \Delta k_0$$

$$I(\Delta) = \frac{S}{2} (\cos(2\pi\Delta k_0) + 1)$$

Cas d'une source polychromatique :

Soit $S(k)$, l'intensité du spectre de cette source :

$$I(\Delta) = \int_0^\infty S(K) \frac{1}{2} [\cos(2\pi\Delta K) + 1] dK$$

$$I(\infty) = \int_0^\infty S(K) \frac{1}{2} dk$$

$$I(0) = \int_0^\infty S(K) dk$$

qui est simplement l'intégrale du spectre d'intensité puisque toutes

les intensités sont en phase.

$$I(\Delta) = \frac{I(0)}{2} + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} S(K) \cos(2\pi\Delta k) dk$$

$I(\Delta)$ est appelé l'interférogramme, c'est une fonction de la différence de marche Δ .

L'application du théorème de l'intégrale de Fourier donne :

$$S(k) = 4 \int_0^{\infty} \left[I(\Delta) - \frac{I(0)}{2} \right] \cos(2\pi\Delta k) d\Delta$$

$$S(k) = 4 \text{ T.F. } \left[I(\Delta) - \frac{I(0)}{2} \right]$$

2) Fonction d'appareil :

En pratique, la course du miroir est limitée et Δ varie de 0 à Δ_{max} . Cela revient à définir une fonction $D(\Delta)$ égale à 1 dans l'intervalle de 0 à Δ_{maximum} , et nulle à l'extérieur ; l'intensité du spectre réellement calculé $S'(k)$ ayant alors pour expression :

$$S'(k) = 4 \int_0^{\infty} D(\Delta) \left[I(\Delta) - \frac{I(0)}{2} \right] \cos(2\pi\Delta k) d\Delta$$

$$S'(k) = 4 \text{ T.F. } \left[D(\Delta) \left[I(\Delta) - \frac{I(0)}{2} \right] \right]$$

$$S'(k) = S(k) * \text{T.F. } [D(\Delta)]$$

Appelons $A(k)$ la fonction d'appareil définie par :

$$A(k) = \text{T.F. } [D(\Delta)]$$

Ce qui donne :

$$A(k_0) = 2 \times \Delta_m \frac{\sin(2\pi\Delta_m (k - k_0))}{(2\pi\Delta_m (k - k_0))}$$

Cette fonction donne la répartition spectrale que l'on obtiendrait si l'instrument recevait une radiation rigoureusement monochromatique k_0 . Si l'on applique le critère de Rayleigh pour la

séparation de 2 raies (voir figure 1), la résolution δk est égale à :

$$\delta k = \frac{0,73}{\Delta_{\max}}$$

Nous remarquons sur la figure 2 que les 1^o minima et 1^o maxima autour du point central sont relativement importants, et peuvent fausser l'analyse de certains spectres.

Donc il est intéressant d'étudier l'effet d'autres fonctions que $D(\Delta)$.

Définissons une fonction $D_1(\Delta) = 1 - \frac{\Delta}{\Delta_{\max}}$, nous obtenons comme fonction d'appareil :

$$A_1(k_o) = \Delta_m \frac{\sin^2[2\pi\Delta_m (k - k_o)]}{[2\pi\Delta_m (k - k_o)]^2}$$

Nous remarquons (figure 3) tout d'abord une très nette diminution des variations autour du maximum central, et un étalement de la fonction d'appareil (en particulier élargissement du maximum central). En appliquant toujours le critère de Lord RAYLEIGH, la résolution est :

$$\delta k = \frac{1}{\Delta_{\max}}$$

La fonction $D_1(\Delta)$ est appelée fonction d'"apodisation linéaire". Il existe d'autres fonctions d'apodisation, mais celle-ci est la plus employée.

Remarque : l'apodisation rectangulaire est donnée par la mesure (qui est limitée à $\Delta_{\max}$) alors que les autres apodisations nécessitent un traitement mathématique de l'interférogramme.

Il est beaucoup plus significatif de comparer la résolution donnée par les différentes fonctions d'apodisation à rapport signal sur bruit constant. Sur la figure (4), nous remarquons que la fonction apodisation linéaire permet une résolution meilleure dans ces conditions⁽²⁾.

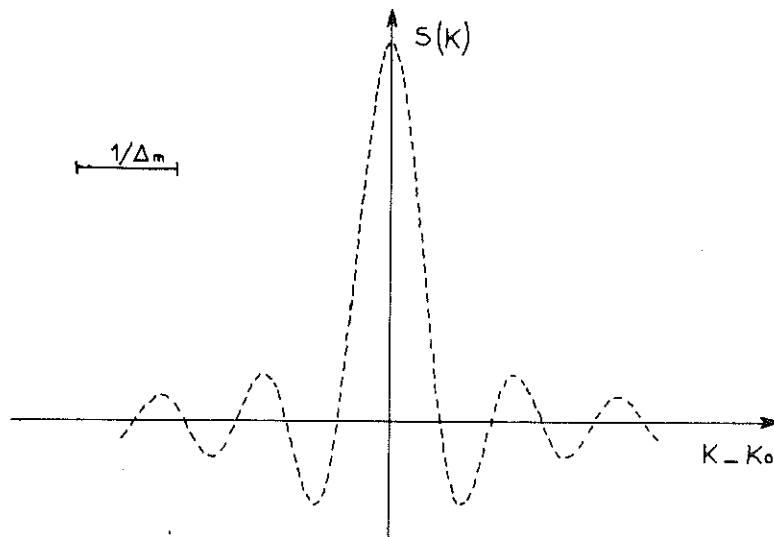


fig. 2

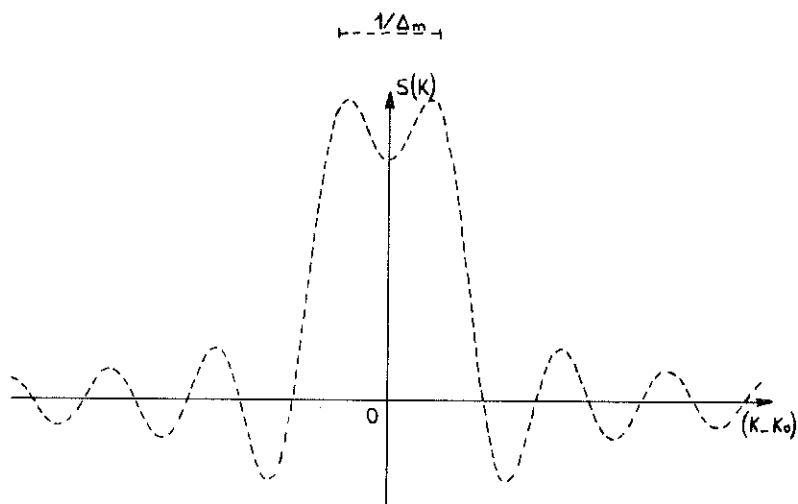


fig. 1

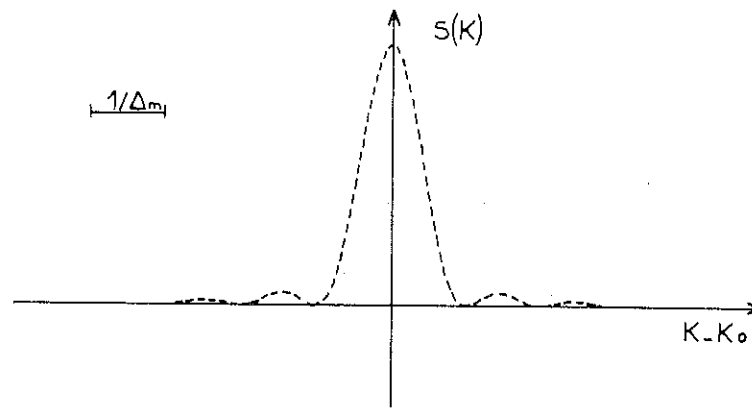


fig.3

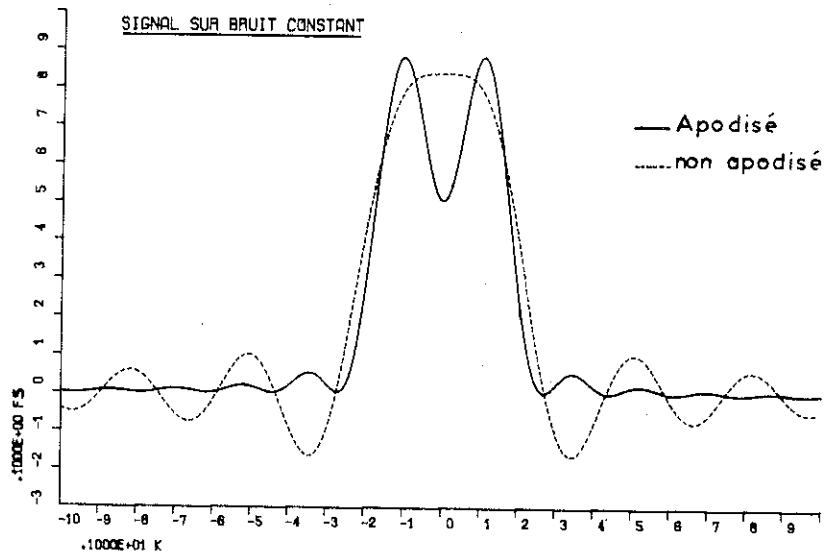


fig.4

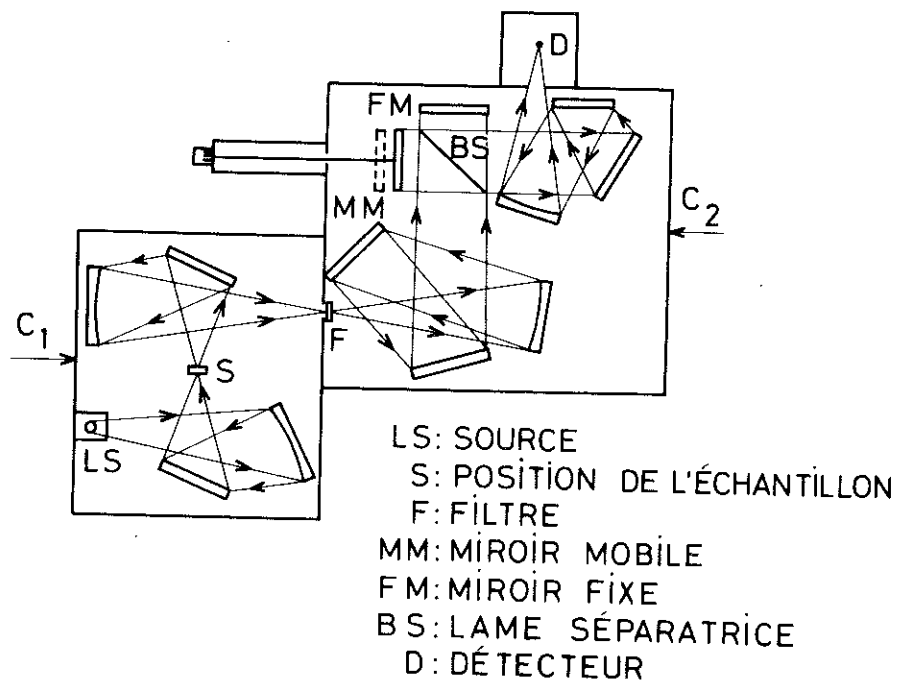


FIGURE 5

C) Avantages et inconvénients principaux de la méthode.

Pour un temps de mesure donné, le rapport signal sur bruit est multiplié par $\sqrt{N}$ en spectroscopie interférentielle par comparaison, avec la spectroscopie de dispersion.

Le nombre de filtres nécessaires est moins grand qu'en spectroscopie dispersive (nécessité absolue d'éliminer certains ordres des réseaux) donc un affaiblissement moins grand de l'énergie à mesurer.

Le principal inconvénient provient du fait que c'est l'interférogramme et non le spectre qui est enregistré pendant la mesure, ce qui entraîne :

- l'impossibilité de juger en cours d'expérience de la qualité de la mesure bien que les erreurs grossières soient décelables,
- nécessité d'un dépouillement mathématique différé à l'ordinateur,
- impossibilité de voir des phénomènes liés à une variation rapide de l'absorption ou de l'émission.

D) Description du spectromètre utilisé.

1) Généralités :

Les deux caractéristiques essentielles du spectromètre interférentiel Grubb-Parsons sont : la gamme de mesure 10 à 250 cm^{-1} et la résolution maximale $0,5\text{ cm}^{-1}$ fixée par la course du miroir mobile.

Le système optique est représenté sur la figure 5. Cet ensemble travaille sous vide primaire, car la vapeur d'eau absorbe dans cette gamme de fréquences.

- le système de miroir dans la chambre C_1 permet d'une part d'obtenir un point de convergence du faisceau issu de la source pour placer de manière commode l'échantillon, d'autre part d'avoir un point de focalisation qui servira d'objet et source au collimateur.
- le système de miroir dans la chambre C_2 a été entièrement repris, d'une part pour diminuer au maximum les pertes d'énergie, d'autre part pour permettre l'installation d'un nouveau détecteur. Dans cette chambre se trouve en particulier l'interféromètre de Michelson.

Nous allons développer plus particulièrement certains points.

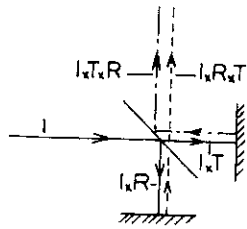


fig. 6

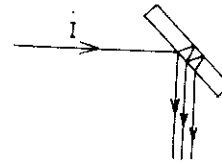


fig. 7

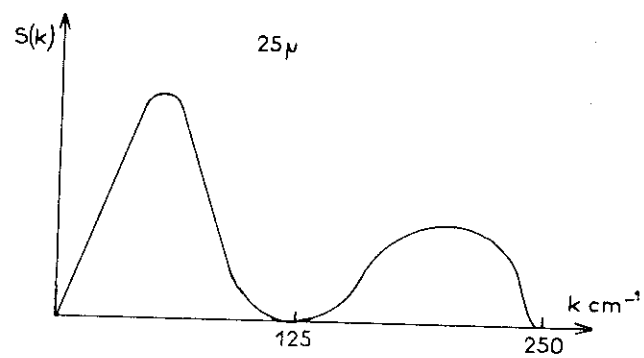


fig. 8

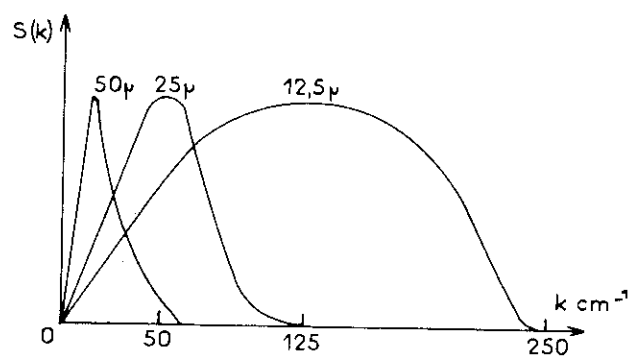


fig. 9

a) La source :

C'est une lampe à vapeur de mercure haute pression H.P.K. 125 W, à enveloppe de silice. L'émission est due à deux phénomènes : d'une part, le rayonnement produit par le mercure qui peut être considéré comme un plasma aux environs de 5000 K mais qui n'est pas utilisable au-dessus de 80 cm^{-1} car la silice devient opaque, et d'autre part le rayonnement de l'enveloppe de silice qui est portée à une température de l'ordre de 1200 K.

Nous avons dû déformer l'enveloppe de la lampe au chalumeau pour éliminer les interférences sur ces faces, d'autre part le refroidissement de la lampe a été mieux assuré par un refroidissement à eau ce qui a accru la stabilité du signal fourni.

b) L'interféromètre :

Il comprend le miroir fixe, le miroir mobile porté par un vis micrométrique permettant le réglage manuel ou l'avancement continu par un moteur, et une lame séparatrice en téréphthalate de polyéthylène.

La lame séparatrice intervient de deux façons :

- rôle principal : séparation du faisceau incident en deux faisceaux d'intensité égale. Si T et R sont respectivement les facteurs de transmission et de réflexion de la lame, l'intensité de chacun des faisceaux est proportionnelle à $T \times R$ (figure 6). D'autre part, $T + R = 1$ donc le produit sera maximum pour $T = R = 0,5$.
- rôle secondaire : des réflexions se produisent sur les faces de la lame et les faisceaux produits interfèrent à la manière d'un Pérot et Fabry (figure 7).

La courbe donnant l'intensité d'un des faisceaux résultant de ce phénomène d'interférence en fonction de la longueur d'onde λ a l'allure indiquée sur la figure 8.

La position du 1^{er} maximum correspond à $\delta = \lambda$. $\delta = 2 n e \cos \theta$.

Sur la figure 9, on voit l'intensité du premier maximum pour des lames de différentes épaisseurs en fonction de k , on peut en déduire le domaine d'utilisation de chaque lame séparatrice.

Par exemple, la lame séparatrice de 50μ d'épaisseur est utilisable entre 10 cm^{-1} et 50 cm^{-1} .

Une conséquence néfaste de ce phénomène est que l'efficacité de la spectroscopie interférentielle n'est totale qu'au maximum de l'intensité.

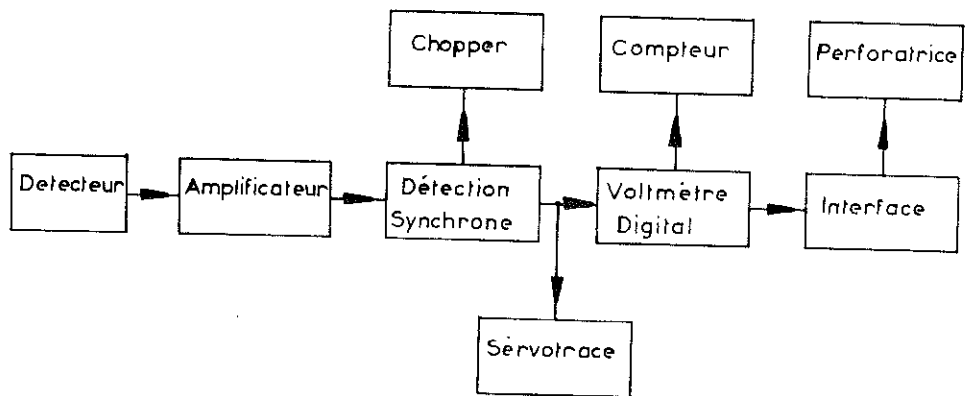


fig. 10

E) Le détecteur.

C'est un bolomètre au Ge dopé à l'or fonctionnant à 1,2 K, ce bolomètre a été fourni par "infrareads Physics", il a remplacé le détecteur pneumatique de Golay. Les performances attendues par ce bolomètre ont nécessité de mettre en place une régulation de température à 10^{-3} K près, et de rendre solidaire le plus possible le détecteur de l'ensemble du spectromètre pour éliminer les problèmes liés aux vibrations. Le rapport signal sur bruit est ainsi amélioré d'un facteur 20.

F) L'ensemble électronique.

Le diagramme de fonctionnement est reporté sur la figure 10. Le signal sortant du détecteur est amplifié, puis une détection synchrone pilotée par la tension donnée par la génératrice couplée au chopper permet l'obtention d'un signal continu. Ce signal est d'une part mesuré par le voltmètre digital point par point, d'autre part un "servotrace" permet le relevé continu de l'interférogramme.

Le signal sortant du voltmètre digital est codifié et un interface permet l'enregistrement sur bande perforée pour l'exploitation par l'ordinateur.

II -- LE CRYOSTAT

A) Généralités.

Pour la réalisation de ce cryostat deux préoccupations essentielles nous ont guidés : atteindre des températures au niveau de l'échantillon de l'ordre de 1 K, et obtenir des points fixes intermédiaires entre 1 et 300 K.

Nous avons choisi la méthode de refroidissement par gaz d'échange; cette méthode donne une bonne définition de la température et permet d'obtenir des températures de 1,2 K à 300 K.

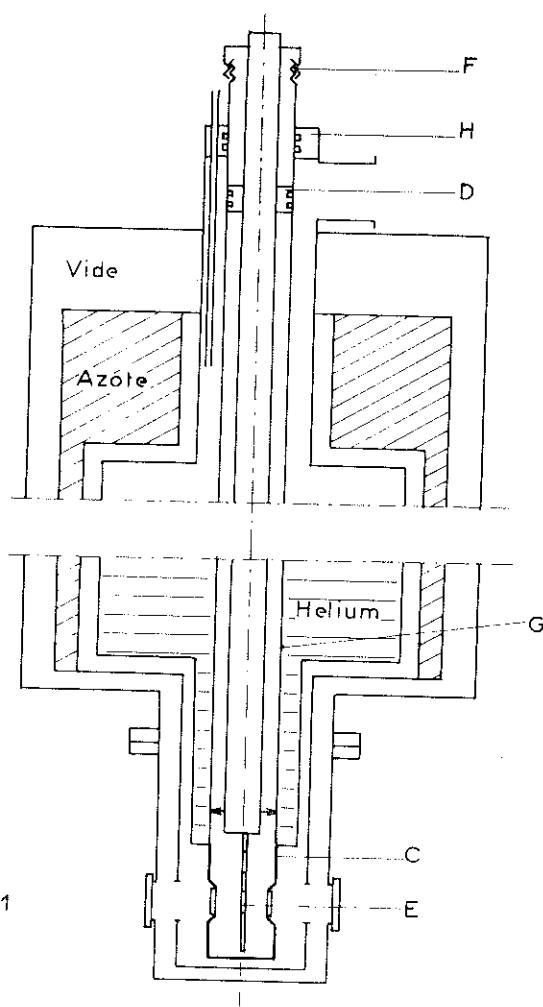


fig. 11

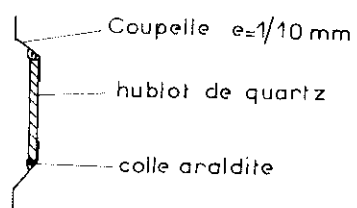


fig. 12

B) Description du cryostat.

Le schéma du cryostat se trouve sur la figure 11.

Il a été fabriqué au laboratoire, c'est un vase métallique. Il comprend une enceinte d'azote de 6 litres, une enceinte d'Hélium de 4 litres, un tube central G contenant le gaz d'échange (He). A ce tube est fixée la cellule à fenêtres refroidies C, H un presse-étoupe double assure l'étanchéité de l'enceinte d'Hélium. Une canne portant le porte-échantillon permet de le descendre dans la cellule C tout en assurant par l'intermédiaire d'un presse-étoupe D l'étanchéité de l'enceinte contenant le gaz d'échange. Nous avons prévu le montage simultané de plusieurs échantillons. Un dispositif vis, écrou (F) sur le haut du cryostat, permet le réglage en hauteur du porte-échantillon dans le faisceau. Le porte-échantillon E a pour rôle unique de fixer l'échantillon en diminuant le moins possible la surface utile de l'échantillon étudié (très important dans le cas de petits échantillons). La fixation de l'échantillon est assurée par de petites lames en Bronze-Beryllium qui restent élastiques à basse température.

Le cellule (C) à fenêtres refroidies a pour but d'assurer l'étanchéité d'une fenêtre de quartz sur un support de cuivre. La solution adoptée⁽²⁾ est le collage de la fenêtre de quartz sur une coupelle en cuivre recuit de 1/10 mm d'épaisseur (figure 12).

Cette coupelle est ensuite soudée au métal de Wood sur le support (C). L'intérêt d'un tel montage est la coupelle de cuivre en forme cônica qui supprime tout effort important sur la colle en rattrapant les différences de dilatation.

C) Fonctionnement du cryostat.

Au niveau du faisceau, l'écran d'azote ne comporte pas de hublots. En effet, deux hublots de quartz supplémentaires auraient diminué l'intensité du faisceau de 40 % (pertes par réflexion) d'où diminution du rapport signal sur bruit. Nous avons calibré les trous dans l'écran d'azote pour que les pertes soient le moins importante possible, nous obtenons une durée de fonctionnement à 4,2 K de 22 H ce qui est très compatible avec la durée de nos expériences.

Une résistance Allen-Bradley de 68 Ω à 300 K montée sur

le porte-échantillon permet de mesurer la température de l'échantillon. Celle-ci atteint une valeur de 1,2 K.

Pour des températures de fonctionnement comprises entre 1,2 K et 4,2 K, une régulation de température est nécessaire.

D'autre part, tous les hublots ont été taillés en forme de prisme pour éliminer les interférences.

III - OBTENTION DES SPECTRES D'ABSORPTION

A) Calcul de la transmission.

Il faut trouver la transformée de Fourier $I(\Delta)$ de l'interférogramme qui est la quantité directement mesurée au cours de l'expérience.

Nous devons définir la courbe $I(\Delta)$ par un nombre suffisant de points pour calculer $S(k)$ l'intensité du spectre.

Pour calculer par sommation numérique $S(k)$ limité à $k_{\max}$, à partir de $I(\Delta)$, il suffira de prendre des points pour l'interférogramme $I(\Delta)$ à une distance $\frac{1}{2k_{\max}}$.

Pour une résolution fixée à $\frac{1}{\Delta_{\max}}$ les points indépendants dans le spectre sont à une distance $\frac{1}{2\Delta_{\max}}$. Donc Δ et k peuvent être considérés comme des variables discrètes.

$$\Delta = \frac{m}{2k_{\max}} \quad k = \frac{n}{2\Delta_{\max}}$$

Le nombre de points de mesure : $N = \Delta_{\max} \times 2k_{\max}$.

Il vient : $\Delta \times k = \frac{m \times n}{2N}$

L'intégrale : $S(k) = 4 \int_0^{\infty} \left[I(\Delta) - \frac{I(0)}{2} \right] \cos(2\pi\Delta k) d\Delta$ devient une sommation numérique calculable à l'ordinateur :

$$S\left(\frac{n}{2\Delta_{\max}}\right) = 4 \sum_0^N \left[I(m) - \frac{I(0)}{2} \right] \cos\left(\frac{2\pi nm}{N}\right) \frac{1}{2k_{\max}}$$

Les détails de toute la procédure appliquée pour minimiser le temps de calcul à l'ordinateur se trouve en (3).

La transmission est obtenue en effectuant le rapport du

spectre $S(k)$ avec échantillon et $S'(k)$ sans échantillon :

$$T = \frac{S(k)}{S'(k)}$$

B) Choix de l'échantillon.

Dans la gamme de fréquences utilisée, la courbe de transmission d'échantillon sous forme de lame à faces parallèles révèle des oscillations d'interférences qui masquent les faibles variations de la transmission.

La solution employée le plus souvent est la taille prismatique de l'échantillon qui permet de séparer les faisceaux qui interfèrent. Malheureusement si l'épaisseur est variable, il faudrait connaître la répartition en énergie du faisceau pour chaque élément de surface de l'échantillon, pour espérer atteindre la véritable valeur de l'absorption. Cette méthode peut être appliquée seulement lorsque la position d'un pic d'absorption est recherchée.

Donc nous avons choisi de mesurer des échantillons à faces parallèles, ceci nécessite la connaissance de la relation reliant l'absorption à la transmission observée.

C) Calcul de l'absorption.

Les échantillons choisis étant des lames à faces parallèles, nous obtiendrons des franges d'interférences.

L'indice complexe peut être défini comme étant :

$$n = V - jX$$

E le vecteur électrique du champ électromagnétique se propageant dans un milieu d'indice n peut s'écrire :

$$E = a e^{j\omega(t - \frac{V-jX}{C}z)}$$

α , coefficient d'absorption est défini par : $\alpha = \frac{2\omega X}{C}$.

Soit un échantillon d'épaisseur d :

Considérons un rayonnement incident tel que le vecteur champ électrique est égal à $E_0 = a e^{j\omega t}$ (fig. 13).

On peut calculer l'équation du premier rayon transmis.

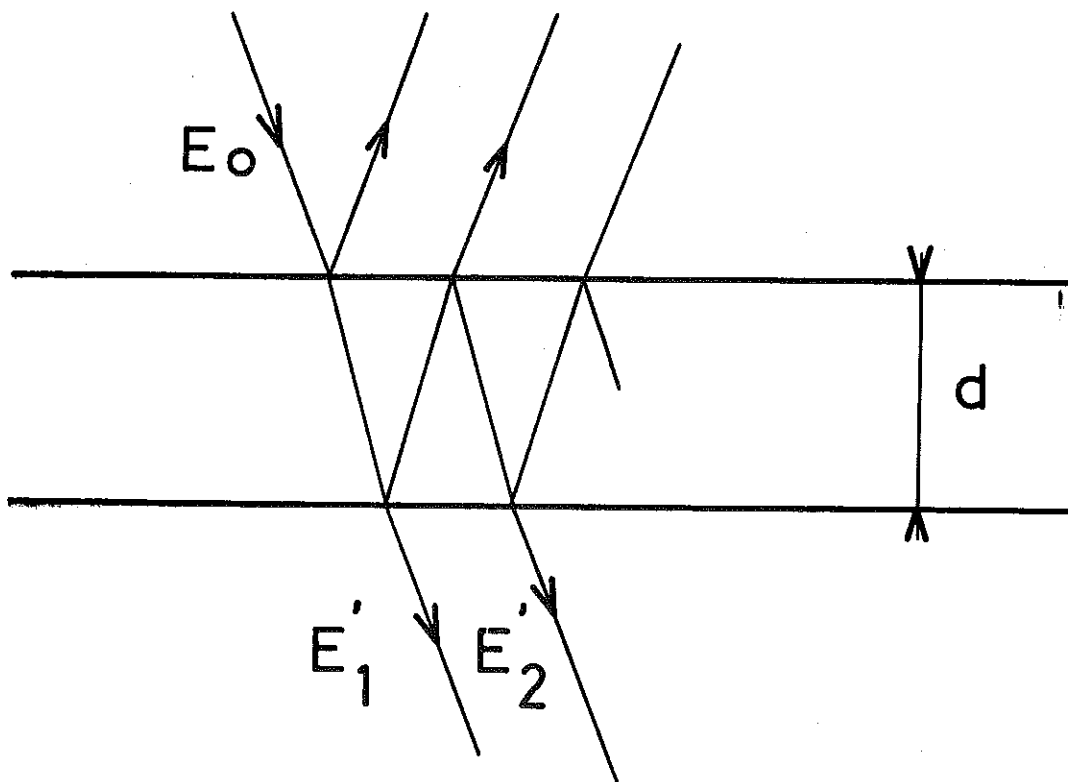


FIGURE 13

$$E'_1 = \frac{4na}{(n+1)^2} e^{j\omega(t - \frac{nd}{c})}$$

du 2e rayon transmis :

$$E'_3 = \frac{4na(n-1)^2}{(n+1)^4} e^{j\omega[t - \frac{3nd}{c}]}$$

D'où l'équation globale du vecteur champ électrique total peut se mettre sous la forme :

$$E_T = \frac{4na}{(n+1)^2} e^{j\omega(t - \frac{nd}{c})} \sum_{p=0}^{\infty} \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^{2p} e^{-2j \frac{\omega nd}{c} \cdot p}$$

Soit

$$E_T = a \frac{4n}{(n+1)^2} e^{j\omega(t - \frac{nd}{c})} \times \frac{1}{1 - \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 e^{-2j\omega \frac{nd}{c}}}$$

$$\alpha = 4\pi kX$$

k étant le nombre d'onde .

Si l'on pose :

$$u = \frac{1}{2} \text{Log} \left[\frac{(V+1)^2 + X^2}{(V-1)^2 + X^2} \right]$$

et $\text{tg } \rho = \frac{2X}{V^2 + X^2 - 1}$

On peut mettre la transmission sous la forme suivante :

$$T = \frac{\text{ch } 2u - \cos 2\rho}{\text{ch}(2u + \rho d) - \cos(2\rho + 4\pi kVd)}$$

Si on appelle $A = \text{ch } 2u - \cos 2\rho$:

$$A = \frac{8(V^2 + X^2)}{[(V+1)^2 + X^2][(V-1)^2 + X^2]}$$

On peut transformer l'expression de T observée :

$$T = \frac{\text{ch } 2u - \cos 2\rho}{\text{sh}(2u + \alpha d)} \left(1 + 2 \sum_{p=1}^{\infty} e^{-p(2u + \alpha d)} \cos p(2\rho + 4\pi kVd)\right)$$

Dans notre gamme de fréquences et pour les matériaux étudiés :

$$X \ll V \quad \text{donc} \quad \operatorname{tg} \rho \approx 0 \approx \rho$$

$$u = \operatorname{Log} \frac{(V + 1)}{(V - 1)}$$

$$A = \frac{8V^2}{(V^2 - 1)^2}$$

$$T = \frac{A}{\operatorname{sh}(2u + \alpha d)} \left[1 + 2 \sum_{p=1}^{\infty} e^{-p(2u + \alpha d)} \cos p(4\pi k V d) \right]$$

La transmittance apparente se présente sous la forme d'un terme constant et d'une somme infinie de termes oscillants.

Ces termes oscillatoires représentent les fonctions d'interférences produites dans l'échantillon d'épaisseur d à faces parallèles. Le 1er terme rend compte des interférences produites entre deux faisceaux dont la différence de marche est $2vd$.

Le 2ème terme rend compte des interférences produites entre deux faisceaux dont la différence de marche est $4vd$, etc...

Donc chaque terme donnera un pic correspondant dans la transformée de Fourier qui est la grandeur mesurée. Dans toutes les mesures seul le 1er pic d'interférence situé à une distance $2vd$ du centre est effectivement mesurée soit que l'échantillon est trop épais, soit que l'absorption étant trop grande le 2ème pic d'interférence devient très vite négligeable.

La transmittance apparente effectivement mesurée peut se mettre sous la forme :

$$T = \frac{A}{\operatorname{sh}(2u + \alpha d)} [1 + 2e^{-(2u + \alpha d)} \cos 4\pi k V d]$$

On rappelle que $A = \frac{8V^2}{(V^2 - 1)^2}$

et si l'on appelle $X' = \alpha d + 2 \operatorname{Log} \left(\frac{V + 1}{V - 1} \right)$

$$Y = 4\pi k V d$$

$$T = \frac{A}{\operatorname{sh} X'} [1 + 2e^{-X'} \cos Y]$$

De cette équation, nous pouvons trouver X' d'où trouver α , l'absorption

grandeur qui nous intéresse.

En réalité, le faisceau lumineux au niveau de l'échantillon est légèrement convergent. Nous introduisons un coefficient B (inférieur à l'unité) qui représente le taux d'interférences. La transmission s'écrit alors :

$$T = \frac{A}{\sinh X} [1 + 2B e^{-X'} \cos Y]$$

et α , le coefficient d'absorption s'exprime :

$$\alpha = \frac{1}{d} [\text{Log} \left[\frac{A}{T} + \sqrt{\frac{A^2}{T^2} + 4B \cos Y + 1} \right] - \text{Log} \left(\frac{V+1}{V-1} \right)^2]$$

La valeur de α est trouvée lorsque B et V sont connus. Une première détermination de l'indice réel V est faite en repérant à quelle distance du centre de l'interférogramme se trouve le pic d'interférence $x = 2Vd$. La valeur déduite ne permet pas l'élimination complète des franges d'interférences. On ne trouve ainsi qu'une valeur moyenne de l'indice réel.

La procédure permettant de déterminer B et V de manière satisfaisante est exposée dans l'annexe jointe à la fin de ce manuscrit.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - FELGETT, Journal de Physique, Mars 1958, p. 187.
- 2 - ROBERTS, Journal of Scientifics Instruments 32, 294 (1955).
- 3 - RIBEYRON, Thèse 3ème Cycle (1970).

CHAPITRE II

COUPLAGE ONDES ELECTROMAGNETIQUES ET PHONONS DANS LES
MATERIAUX AMORPHES

- I - INTRODUCTION
- II - EFFETS DE DEFAUTS PONCTUELS SUR LES SPECTRES D'ABSORP-
TION
- III - SPECTRES INFRA-ROUGE D'UN CRISTAL AVEC DESORDRE
D'ORIENTATION
- IV - SPECTRES INFRA-ROUGE DE RESEAUX NON PERIODIQUES
 - 1) MODÈLE DE WONG ET WHALLEY
 - 2) MODÈLE DE SHUKER ET GAMMON
 - 3) MODÈLE DE BAGDADE ET STOLEN
 - 4) MODÈLE DE BRODSKY ET LURIO
- V - MODÈLE MOLECULAIRE
- VI - CONCLUSION

I - INTRODUCTION

Les propriétés d'absorption des verres dans l'infra-rouge lointain présentent un comportement différent de celui que l'on observe à l'état cristallin.

Dans les solides cristallins, dans l'infra-rouge et l'infra-rouge lointain, l'activité des phonons optiques est déterminée par des règles de sélection et seul un petit nombre de modes au centre de la zone de Brillouin ($\vec{k}$ = constante) contribuent au spectre d'absorption du premier ordre.

Par contre dans les matériaux amorphes, la disparition des symétries permet le couplage des ondes électromagnétiques avec tous les modes de vibrations optiques et acoustiques.

Donc les spectres d'absorption dans l'infra-rouge lointain donnent une information sur la densité d'état des modes de vibrations. Considérons en particulier une branche b du spectre de vibration qui donne un coefficient d'absorption $\alpha(b, \omega)$ à la fréquence ω , on a $\alpha(b, \omega) = f(b, \omega)g(b, \omega)$ où $g(b, \omega)$ est le nombre de modes dans la branche b à la fréquence ω et $f(b, \omega)$ le coefficient de couplage de ces modes avec les ondes électromagnétiques.

Dans le cas d'un cristal parfait $f(b, \omega)$ ne contiendra que l'information donnant la conservation de l'énergie et de la conservation de la quantité de mouvement et exprimera la valeur de l'interaction avec le rayonnement électromagnétiques avec le changement du moment dipolaire produit par la vibration. Pour les interactions qui désobéissent aux règles de sélection $f(b, \omega)$ sera nul.

La présence de désordre dans le cristal change la valeur de $f(b, \omega)$. En général, tous les modes de vibration peuvent être actifs. Si la théorie permet d'atteindre les variations du coefficient de couplage $f(b, \omega)$, le spectre d'absorption peut être utilisé pour estimer la densité d'état $g(b, \omega)$.

II - EFFETS DE DEFATS PONCTUELS SUR LES SPECTRES D'ABSORPTION

La présence de défauts dans le réseau permet d'observer des bandes d'absorption de phonons interdites dans le cristal.

L'interaction d'impuretés atomiques avec les ondes électromagnétiques a été discutée par DAWBER et ELLIOT⁽¹⁾. Deux effets peuvent être distingués :

A) Les défauts d'impuretés peuvent donner des modes localisés. Ces modes tendent à donner à hautes fréquences des bandes d'absorption de très faibles largeurs.

B) Ces défauts peuvent coupler les modes normaux du réseau ordonné. La cause en est que l'on a une distribution de charges irrégulières et leurs mouvements donnent un moment dipolaire électrique. DAWBER et ELLIOT montrent alors que, dans ces conditions, tous les modes de vibrations peuvent être actifs. Si la masse de l'impureté est petite devant la masse atomique des autres constituants, l'absorption induite par le désordre représente la densité d'état des phonons, c'est-à-dire que $f(\omega)$ est constante. SMITH et HARDY⁽²⁾ ont été les premiers à observer cette absorption induite dans un cristal de diamant irradié aux neutrons.

III - SPECTRE INFRA-ROUGE D'UN CRISTAL AVEC DESORDRE D'ORIENTATION

WHALLEY et BERTIE⁽³⁾ ont considéré le spectre infra-rouge et raman de cristaux avec un désordre d'orientation. Ces cristaux sont formés de molécules qui sont placés de manière régulière ou presque régulière dans le réseau du cristal, telle que leur orientation relative par rapport au réseau est faite d'une façon irrégulière.

Le dipole induit par les vibrations normales du réseau change, il est considéré comme la somme du moment dipolaire induit dans le cristal parfait, plus une perturbation due au désordre d'orientation. Le premier terme donne une activité habituelle observée dans les cristaux parfaits et la seconde donne naissance à l'absorption

induite par le désordre.

La perturbation est alors proportionnelle au carré de la constante de force pour chaque vibration. Toutes les vibrations deviennent actives en infra-rouge, l'activité de chaque bande est proportionnelle à ω^2 . Nous avons alors :

$$\alpha(b, \omega) = A \omega^2 \times g(b, \omega)$$

La courbe $\frac{\alpha(\omega)}{\omega^2}$ donnera la densité d'états de phonons. Ils supposent aussi que chaque bande de vibrations a la même constante de proportionnalité entre la racine carrée de la constante de force et la partie irrégulière du moment dipolaire. Cela permet d'écrire :

$$\alpha(\omega) = K \omega^2 g(\omega)$$

Ils ont mesuré le spectre infra-rouge et infra-rouge lointain de la glace I_c et I_h dans la gamme de fréquence : 350 cm^{-1} à 17 cm^{-1} . La courbe de $\frac{\alpha}{\omega^2}$ en fonction de ω présente de nombreux pics, qui selon Whalley correspondent aux points critiques dans le diagramme de dispersion. Aux fréquences inférieures au mode transverse acoustique, observé à 65 cm^{-1} , ils ont admis une distribution de Debye en fréquence, c'est-à-dire :

$$g(\omega) = C\omega^2$$

Donc
$$\alpha(\omega) = K\omega^2 C\omega^2$$

$$\alpha(\omega) = A\omega^4$$

Ce résultat concorde avec les mesures entre 45 et 35 cm^{-1} . Cependant aux fréquences plus basses, l'absorption est proportionnelle au carré de la fréquence.

IV - SPECTRES INFRA-ROUGES DE RESEAUX NON PERIODIQUES

Trois modèles existent pour expliquer le spectre des verres.

1) Modèle de WONG et WHALLEY.

WONG et WHALLEY⁽⁴⁾ ont mesuré le spectre infrarouge lointain du verre de silice. Leur interprétation est identique à celle faite pour les cristaux avec défauts d'orientation. Ils attribuent le large pic observé dans la courbe $\frac{\alpha}{\omega^2}$ entre 35 cm^{-1} et 50 cm^{-1} à la branche transverse acoustique du spectre de vibration.

2) Modèle de SHUKER et GAMMON.

SHUKER et GAMMON⁽⁵⁾ donnent une interprétation similaire à celle de Wong et Whalley du spectre Raman. Ils supposent que la différence entre le spectre raman des solides vitreux et solides cristallins est basée dans la différence de ces fonctions de corrélation diélectriques. Trois suppositions sont faites pour calculer l'intensité des raies raman.

- a) Les vibrations sont harmoniques et peuvent être analysées comme des modes normaux.
- b) Les vibrations sont couplées aux radiations électromagnétiques au moyen d'une dépendance en déplacement de la polarisabilité électronique du matériau.
- c) Les longueurs d'onde de cohérence des modes normaux sont plus courtes, comparées aux longueurs d'ondes optiques.
- d) Les longueurs de la modulation diélectrique de tous les modes dans une bande spectrale sont égaux.
- e) Le volume de cohérence de tous les modes dans une bande spectrale sont égaux.

Avec ces suppositions, l'intensité du spectre de Stokes

est donnée par :

$$I_p(\omega) = \sum_b C_b^p \frac{1}{\omega} (1 + n(\omega)) g_b(\omega)$$

$g_b(\omega)$, la densité d'états dans la bande b ;

p , correspond au choix de la polarisation incidente et de la radiation dispersée ;

C_b^p , donne l'intensité du couplage des modes dans la bande b par rapport à la constante diélectrique optique.

D'après les points d et e, C_b^p est indépendant de la fréquence. $n(\omega)$ (population de phonons) obéit à la statistique de Bose-Einstein et, est égal à :

$$\left(\exp\left(\frac{h\omega}{kT}\right) - 1 \right)^{-1}$$

GORDON⁽⁶⁾ a montré que le spectre infra-rouge d'un mode donné dépend comme dans l'intensité raman diffusée de la transformée de Fourier dans l'espace et le temps du moment dipolaire électrique. Une expression similaire à celle obtenue par Shuker et Gammon pour l'intensité raman peut être trouvée pour le spectre infra-rouge, dans laquelle ni le facteur $\frac{1}{\omega}$, ni le facteur de population $(1 + n(\omega))$ n'apparaissent. Dans ces conditions, si l'analogie est valide, le coefficient d'absorption pour chaque bande b est donné par :

$$\alpha_b = k_b g_b(\omega)$$

où $g_b(\omega)$ est la densité d'état de la bande b à la fréquence ω .

3) Modèle de BAGDADE et STOLEN.

BAGDADE et STOLEN⁽⁷⁾ expliquent le spectre infra-rouge lointain des corps vitreux en supposant l'existence de défauts chargés isolés qui donne naissance à l'absorption induite par le désordre.

En particulier, dans la zone de basses fréquences où seules existent les vibrations acoustiques, le solide apparaît alors comme un milieu continu avec défauts chargés, distribués aléatoirement.

Sous l'action du champ électromagnétique de radiation, ces défauts chargés induisent des phonons acoustiques. L'absorption est alors directement proportionnelle au nombre de défauts chargés et à la densité d'état du spectre de phonons. VINOGRADOV⁽⁸⁾ et SCHOLMAN ont montré que dans ce cas, l'absorption est proportionnelle au carré de la fréquence.

$$\alpha = \frac{q^2}{3\rho_0 n c} N \omega^2 \left[\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right]$$

q est la charge du défaut ;
 N le nombre de défauts par unité de volume ;
 c_t et c_l vitesses du son, longitudinale et transversale ;
 ρ_0 la densité ;
 n indice de réfraction ;
 c vitesse de la lumière ;
 ω pulsation du rayonnement électromagnétique.

Bagdade et Stolen ont montré que cette relation est vérifiée en particulier pour la silice au-dessus de 40 cm^{-1} . L'absorption en dessous de cette fréquence est plus petite, ceci est attribué à la corrélation entre défauts chargés qui intervient lorsque la longueur d'onde des phonons induits devient du même ordre de grandeur que la distance moyenne entre défauts.

Le travail plus récent de STOLEN⁽¹⁰⁾ est plus empirique. Il compare le spectre Raman des verres SiO_2 , GeO_2 et B_2O_3 à la courbe $\frac{\alpha}{\omega^2}$, α étant l'absorption dans l'infra-rouge. Les résultats obtenus sont équivalents, en particulier la position des pics obtenus est identique dans les deux diagrammes.

4) Modèle de BRODSKY et LURIO.

Des mesures d'absorption dans l'infra-rouge⁽¹¹⁾ sur le Silicium et le Germanium amorphe ont permis de vérifier, en comparant la densité d'état des phonons dans le cristal et le spectre d'absorption des échantillons amorphes, que tous les phonons peuvent contribuer au processus d'interaction et que le spectre d'absorption reflète directement la densité d'état des phonons, celle-ci étant en première approximation voisine de celle du cristal correspondant, simplement élargie par le désordre.

Tout ce qui précède concernait en fait des solides non cristallins dont la structure peut être décrite par un réseau continu distordu, où tous les sites sont équivalents du point de vue des vibrations atomiques. Dans d'autres cas, en particulier, les chalcogènes et leurs dérivés, les verres chalcogénures, il est possible de considérer la structure du matériau comme un assemblage de groupes d'atomes faiblement liés entre eux, qui peuvent vibrer comme des molécules indépendantes.

Les spectres infra-rouges de ces verres "moléculaires" consistent en général en pics assez étroits, à hautes fréquences, et de structure moins importante et plus large à basses fréquences.

Ces spectres sont interprétés à l'aide d'un modèle de molécules découplées, en particulier, si les arrangements locaux sont identiques dans le cristal et dans l'amorphe. Ce modèle a d'abord été proposé pour le Se^(13,14), les différents pics étant attribués à des anneaux Se₈, le spectre ressemble davantage à la phase cristalline monoclinique. Cette interprétation est insuffisante car certains pics peuvent se déplacer entre l'état cristallin et l'état amorphe. Ce phénomène peut mettre en évidence des modifications dans les liaisons entre "molécules" comme dans le cas du Te⁽¹⁵⁾.

Le modèle moléculaire a également été proposé aux verres chalcogénures, As₂S₃ et As₂Se₃⁽¹⁶⁾ et a donné de bons résultats.

De façon générale, on peut dire que les pics de hautes fréquences qui correspondent à des modes plus localisés et plus moléculaires sont bien représentés par un modèle moléculaire, alors que les pics basses fréquences dépendent davantage des interactions entre unités structurales.

VI - CONCLUSION

Les différents modèles que nous avons examinés montrent que l'absorption, dans l'infrarouge et l'infrarouge lointain des composés amorphes, est proportionnelle à la densité d'état des phonons ; il n'en est pas de même pour celui proposé par Whalley et Bertie, mais dans ce cas l'échantillon étudié (glace) n'est pas caractéristique d'un matériau amorphe.

La distinction entre réseaux non périodiques et modèle moléculaire est, dans les faits, liée à la gamme d'énergie et l'échantillon étudié. Elle ne recouvre pas une différence d'interprétation, mais rend compte de deux aspects complémentaires. Par exemple, dans le cas de la silice, l'aspect moléculaire ne peut être étudié que dans la gamme d'énergie supérieure à 300 cm⁻¹. Par contre, pour le sélénium, il apparaît vers 100 cm⁻¹.

R E F E R E N C E S

- 1 - DAWBER et ELLIOT, Proc. Roy. Society, A273, 222 (1963).
- 2 - SMITH et HARDY, Phil.Mag. 5, 1311 (1960).
- 3 - WHALLEY et BERTIE, J. Chem. Phys. 46, 1264 (1967).
- 4 - WONG et WHALLEY, Discussion of the Faraday Society, Bristol (1970).
- 5 - SHUKER et GAMMON, Phys. Letters 33A, 96 (1970).
- 6 - GORDON, J. Chem. Physic 43, 1307 (1965).
- 7 - BAGDADE et STOLEN, J. Phys. Chem. Solids 29, 2001 (1968).
- 8 - VINOGRADOV, Fiz. Tvers. Tela 2, 2622 (1960) (Sov. Phys. Solid State 2, 2338 (1961)).
- 9 - SCHLOMAN, Phys. Review 113, A413 (1964).
- 10 - STOLEN, Physics Chemis. Glasses 11, 83 (1970).
- 11 - BRODSKY et LURIO, Physical Review B9 (1974) 1646.
- 12 - LUCOSVKY, G. Amorphous and Liquid semiconductors, eds. J. Stuke and W. Brenig (Taylor et Francis, London) 1974, p. 1099.
- 13 - LUCOVSKY G., Physics of Selenium and Tellurium, ed. W.C. Cooper (Pergamon Press Oxford) (1969), p. 255.
- 14 - A. MOORADIAN, G.B. WRIGHT, Physics of Selenium and Tellurium, ed. W.C. Cooper (Pergamon Press, Oxford) (1969), p. 269.
- 15 - G. LUCOVSKY, R.H. MARTIN, J. Non-Cryst. Solid 8-10 (1972) 185.
- 16 - G. LUCOVSKY, Physics Review B6 (1972) 1480.

CHAPITRE III

PRESENTATION DE QUELQUES PROPRIETES STRUCTURALES DU Se ET DES
ALLIAGES $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$

I - LE SELENIUM

A) DIFFERENTES FORMES CRISTALLINES

1) LE SELENIUM TRIGONAL

2) LE SELENIUM MONOCLINIQUE

B) ORDRE LOCAL DANS LE SELENIUM LIQUIDE

C) ORDRE LOCAL PAR ETUDE DE DIFFRACTION DE R.X. DANS LE
SELENIUM AMORPHE

D) MODELE MOLECULAIRE DU SELENIUM AMORPHE PAR MESURE DE
L'ABSORPTION DANS L'INFRA-ROUGE

II - LES ALLIAGES $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x \leq 33 \%$) AMORPHES

A) ORDRE LOCAL PAR ETUDE DE DIFFRACTION DE R.X.

B) QUELQUES PROPRIETES IMPORTANTES.

I - LE SELENIUM

A) Différentes formes cristallines.

Le sélénium peut exister sous forme de deux principales variétés cristallines :

- le sélénium trigonal,
- le sélénium monoclinique.

1) Le sélénium trigonal⁽¹⁾ :

Le sélénium trigonal est formé d'hélices d'axes parallèles (fig. 1). Le réseau est hexagonal dans le plan perpendiculaire à la direction des axes. Le pas de l'hélice correspond à trois atomes. Le groupe spatial est $P3_121$ ou $P3_221$ selon le sens de l'hélice.

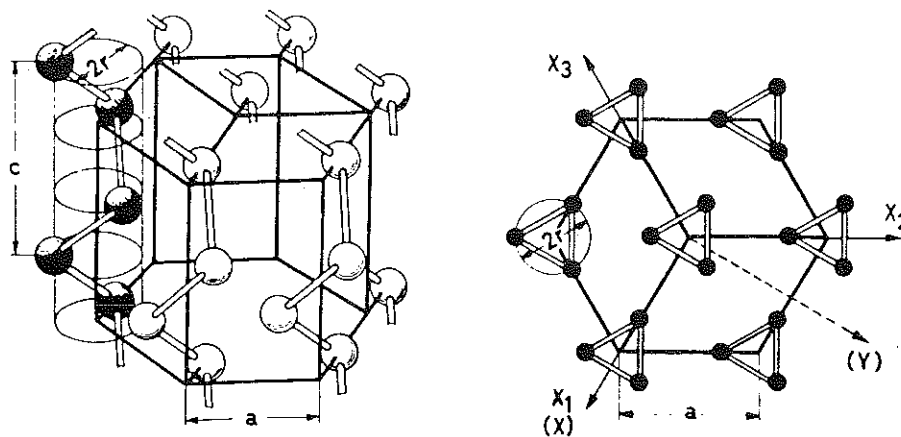


FIGURE 1

Les deux premiers voisins de chaque atome sont situés dans la chaîne à une distance égale à 2,37 Å et l'angle de liaison est de 103°. Les quatre seconds voisins sont situés hors de la chaîne à une distance égale à 3,45 Å. On remarque que les liaisons entre chaînes voisines sont beaucoup plus longues que les liaisons à l'intérieur de chaque chaîne, donc les liaisons entre chaînes sont plus faibles que les liaisons intrachaînes. Sur la chaîne, elle-même, les deuxièmes premiers voisins sont situés à 3,70 Å (fig. 2).

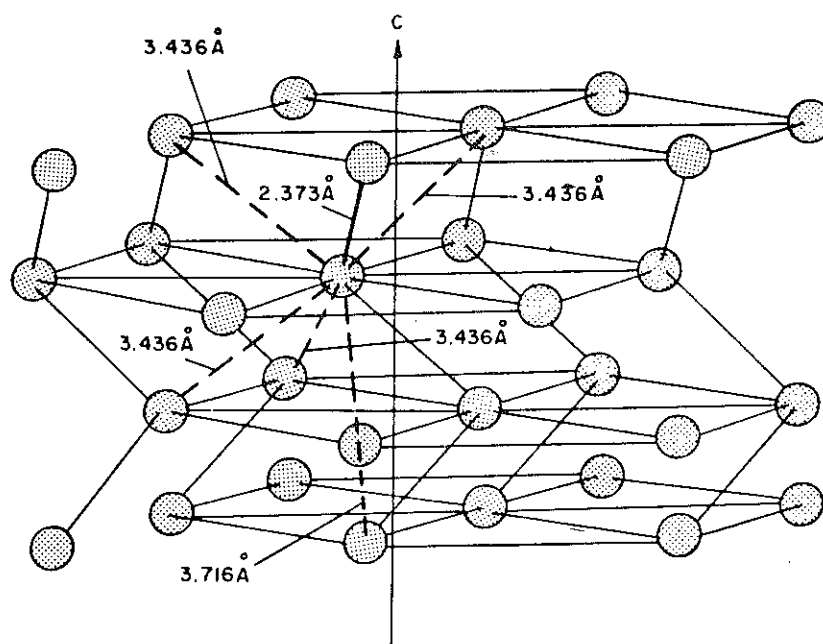


FIGURE 2

2) Le sélénium monoclinique⁽¹⁾ :

Il existe deux autres variétés allotropiques du sélénium. Ce sont les variétés monocliniques α et β . Ces phases sont des cristaux moléculaires d'anneaux Se_8 (4 anneaux par maille élémentaire).

Les valeurs moyennes des différentes distances à l'intérieur de l'anneau apparaissent sur la figure (3) pour la variété α et

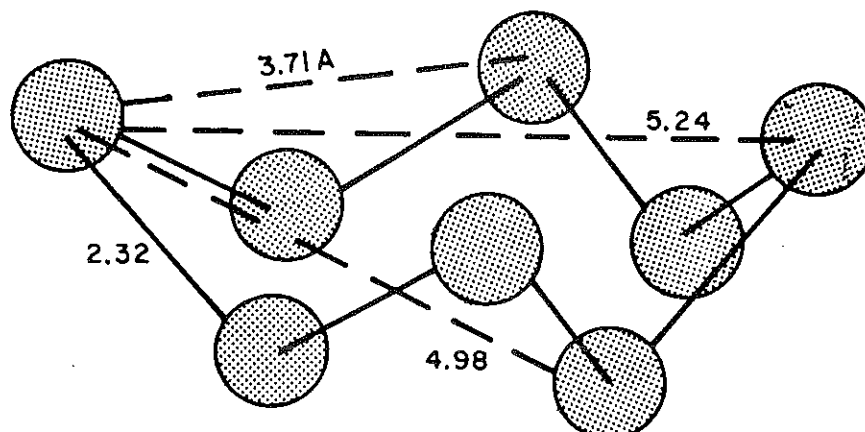


FIGURE 3

figure (4) pour la variété β .

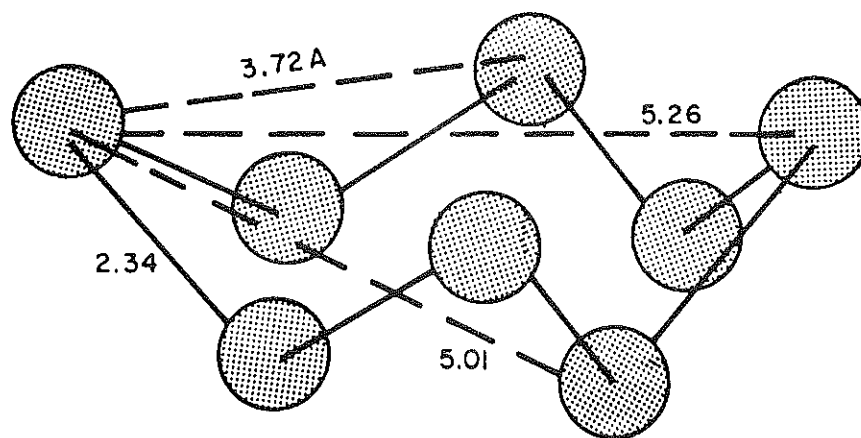


FIGURE 4

La principale différence entre les variétés α et β réside dans le mode d'empilement des anneaux Se_8 : dans le monoclinique β , les molécules Se_8 sont empilées parallèlement à une direction ; dans le monoclinique α , les molécules Se_8 sont empilés suivant deux directions (figure 5).

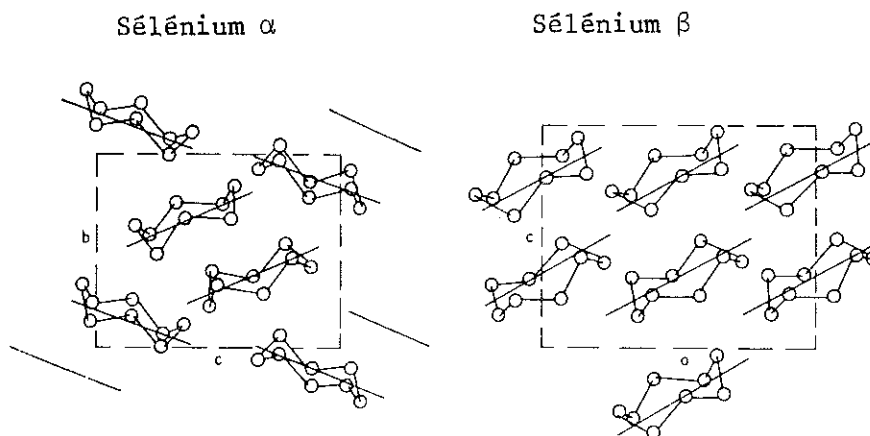


FIGURE 5

L'ordre local dans ces cristaux est sensiblement le même que dans le sélénium trigonal, en particulier, les deuxièmes premiers voisins d'un atome sont situés hors de sa molécule.

B) Ordre local dans le sélénium liquide.

Le sélénium liquide d'après beaucoup d'auteurs et d'expériences (2)(3) est formé d'un mélange de longues chaînes identiques à celles du cristal trigonal, les chaînes étant distribuées de manière aléatoire les unes par rapport aux autres, et d'anneaux Se_8 comme dans le cristal monoclinique;

De plus BRIEGBEL⁽²⁾ a constaté en premier que la proportion anneaux-chaînes dans le liquide dépendait de la température du liquide; le solide amorphe (obtenu par trempe du liquide) étant une image très proche de celle du liquide, il est intéressant ici de développer la structure du Se liquide en fonction de la température.

Des mesures effectuées par diffraction neutronique on peut séparer l'information contenu dans les résultats en trois parties⁽⁴⁾ :

- les deux liaisons covalentes formées par chaque atome sont très peu affectées par le désordre thermique. Pour changer la longueur d'une liaison, il faut dépenser une énergie comparable à l'énergie de liaison qui est de 44 Kcal/mole. Cette énergie est beaucoup plus élevée que les énergies thermiques habituelles. C'est pourquoi l'élément structural de base, c'est-à-dire le triangle formé par deux liaisons consécutives est très stable thermiquement.

- dans le cristal trigonal, les seconds voisins au nombre de 4 sont situés sur des chaînes distinctes à la distance de 3,43 Å. Ils sont liés à l'atome de référence par des liaisons de Van der Waals. Leur énergie est nettement plus faible que celle des liaisons covalentes. Dans le liquide, on trouve les seconds voisins à 3,83 Å au nombre de 6, sans pouvoir différencier les seconds voisins à l'intérieur de la chaîne au nombre de 2, et les seconds voisins à l'extérieur de la chaîne au nombre de 4⁽⁴⁾. Il admet que les liaisons de Van der Waals sont considérablement allongées de 3,43 Å à 3,83 Å pour les atomes en dehors de la chaîne et que celles-ci ne changent pas à l'intérieur de la chaîne.

- l'apparition d'autres pics à plus longues distances à hautes températures semble surprenante a priori ; pour un liquide normal, on s'attend plutôt à une augmentation du désordre se traduisant par une diminution du pic. Là encore l'explication la plus vraisemblable est basée sur la présence de deux structures dans le sélénium liquide. A basse température, les anneaux désorganisent les chaînes ; il est alors difficile

d'observer un ordre pour les trois voisins. A plus haute température, la concentration diminue, il est alors plus facile aux chaînes de s'organiser et certaines distances peuvent être observées.

D'autre part, BRIEGBEL⁽²⁾⁽⁵⁾ en dissolvant sélectivement dans CS₂ les anneaux Se₈ qui sont présents dans l'amorphe (obtenu par trempe du liquide à différentes températures) obtient les concentrations suivantes :

T°C (avant la trempe)	% de Se soluble
120	55
220	41
300	30
400	23
500	18
600	15
650	14

Ces concentrations ne sont évidemment qu'un ordre de grandeur, mais permettent de constater que le sélénium liquide est constitué de chaînes et d'anneaux dont la proportion varie en fonction de la température. On peut attendre que le sélénium amorphe ait cette même variation en fonction de la température de trempe. En effet, en nous référant à l'état condensé, nous savons que les positions des atomes troisièmes voisins dépendent des orientations de trois liaisons successives. Le potentiel associé aux deux configurations possibles tend à favoriser les anneaux plutôt que les chaînes. Cependant, dans le cristal, l'empilement des chaînes est plus favorable que celui des anneaux, du point de vue des attractions de Van der Waals. La compétition entre ces deux effets est responsable de l'existence de deux variétés cristallines trigonal=chaînes, monoclinique=anneaux. La forme trigonale a l'énergie la plus faible, mais l'enthalpie de la transformation monoclinique → trigonal est faible, de l'ordre de 0,5 Kcal/mole. Pour le sélénium liquide, on

peut admettre une compétition entre ces potentiels et le désordre thermique ce qui favorise la présence des deux structures.

C) Le sélénium amorphe.

La structure du sélénium massif amorphe obtenu par trempe du liquide a été mesurée par diffraction des Rayons X, par plusieurs auteurs⁽⁶⁾⁽⁷⁾. La distance des deux premiers voisins est de 2,34 Å. Leur nombre est de deux. Le nombre de seconds voisins est proche de 6 et leur distance moyenne de 3,75 Å.

Il est important de remarquer que la structure est très proche de celle du liquide et en particulier que la liaison covalente Se-Se n'est pratiquement pas modifiée mais par contre, que la distance aux seconds voisins en dehors de la chaîne est considérablement allongée de 3,45 Å à 3,75 Å par rapport au cristal, mais du même ordre de grandeur que celle du liquide.

D) Modèle moléculaire du sélénium amorphe par mesure de l'absorption dans l'infra-rouge⁽⁸⁾.

Le sélénium amorphe est composée de longues chaînes comme dans le cristal trigonal, et d'anneaux Se_8 comme dans le cristal monoclinique. Le modèle de structure est déduit principalement de manière indirecte, à savoir la présence de chaînes est déduite de la forte viscosité du sélénium amorphe au-dessus de son point de fusion ; la présence d'anneaux est déduite de la solubilité partielle du sélénium amorphe dans GS_2 .

Pour caractériser les modes de vibrations des anneaux et des chaînes dans l'amorphe, il est intéressant de comparer les spectres des deux formes cristallines principales à celui du sélénium amorphe.

1) Spectre du sélénium trigonal :

Le sélénium trigonal peut être vu comme étant composé de chaînes hélicoïdales parallèles. Elles définissent l'axe c du cristal. Cinq des six modes optiques sont actifs dans l'infra-rouge et cinq sont actifs en Raman. Quatre modes de vibrations sont associés à 2 niveaux de type E, dégénérés deux fois et sont actifs dans l'infra-rouge (pour une lumière polarisée perpendiculairement à l'axe c). Un

des modes est de type A_2 ; il est actif dans l'infra-rouge pour une lumière polarisée parallèlement à l'axe c. Le dernier mode est du type A_1 ; il est actif seulement en raman. La figure 6 représente le mouvement des atomes dans ces différents modes.

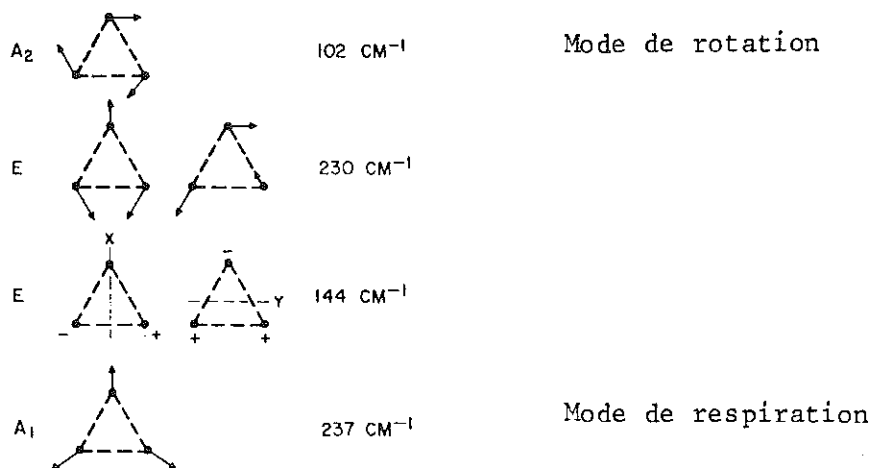


FIGURE 6

Le mouvement des atomes associé au mode A_2 est un mouvement de rotation des chaînes hélicoïdales autour de leurs axes. Cependant, le moment dipolaire induit est dans la direction de l'axe c. Le mode A_2 est actif pour une lumière polarisée parallèlement à l'axe c. Chaque hélice tourne rigidement autour de cet axe. La force de rappel de ce mouvement est due principalement à l'interaction entre voisins sur des chaînes différentes. Les atomes impliqués dans cette interaction sont les plus proches voisins des chaînes adjacentes, ce mode apparaît donc comme étant purement inter-moléculaire (entre-chaînes).

Le spectre de réflexion du cristal trigonal fait apparaître deux zones de faible variation du coefficient de réflexion. Pour une lumière polarisée parallèlement à l'axe c, une bande apparaît vers 100 cm^{-1} . Une autre apparaît vers 140 cm^{-1} pour une lumière polarisée perpendiculairement à l'axe c. Pour le mode A_2 (E // axe c), la fréquence du mode transverse optique est de 102 cm^{-1} ; pour le mode E (E $\perp$ axe c) le mode transverse optique est à 144 cm^{-1} . Le troisième pic fondamental est faible pour créer une bande de réflexion mesurable ; il est juste observé dans les mesures de transmission. La figure 7 montre le spectre de transmission pour une lumière polarisée perpendiculairement à l'axe c. Ce troisième pic (type E) est associé avec le

pic d'absorption à 230 cm^{-1} . La fréquence et son caractère de symétrie ont été confirmés par les mesures raman⁽⁹⁾. Les autres raies apparaissant dans le spectre sont dues à des processus multiphonons.

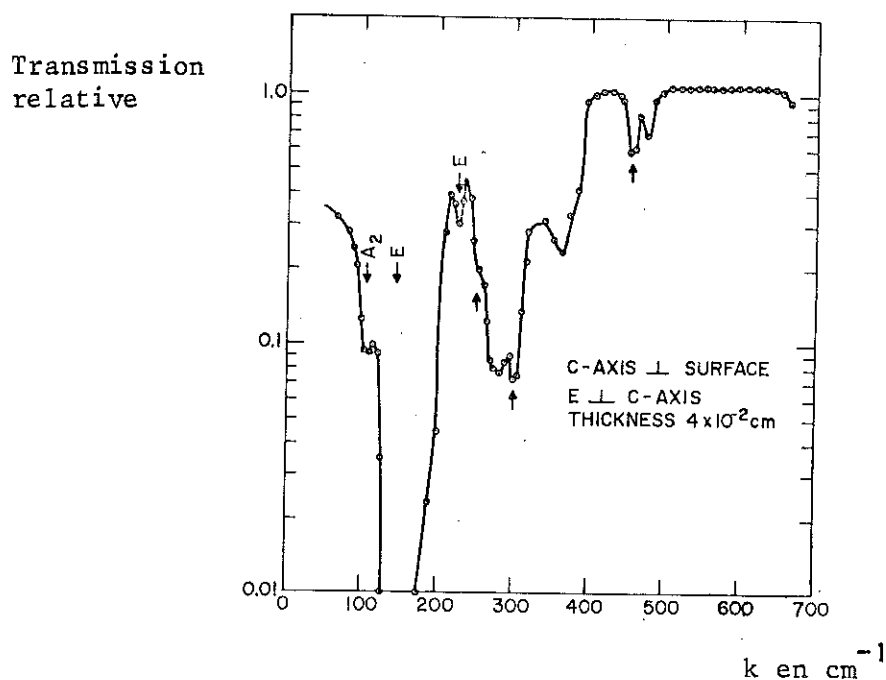


FIGURE 7

2) Spectre du sélénium monoclinique :

Le sélénium monoclinique est un cristal moléculaire composé d'anneaux Se_8 .

La figure 8 présente le spectre d'absorption fondamental du sélénium. Trois pics d'absorption sont présents. Ces pics ont été attribués à différents types de vibration⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾. Le doublet à $92-97 \text{ cm}^{-1}$ est attribué à un mode de vibration E_1 ; le doublet à $116-122 \text{ cm}^{-1}$ est de type B_2 et le singulet à 254 cm^{-1} est une autre vibration de type E_1 .

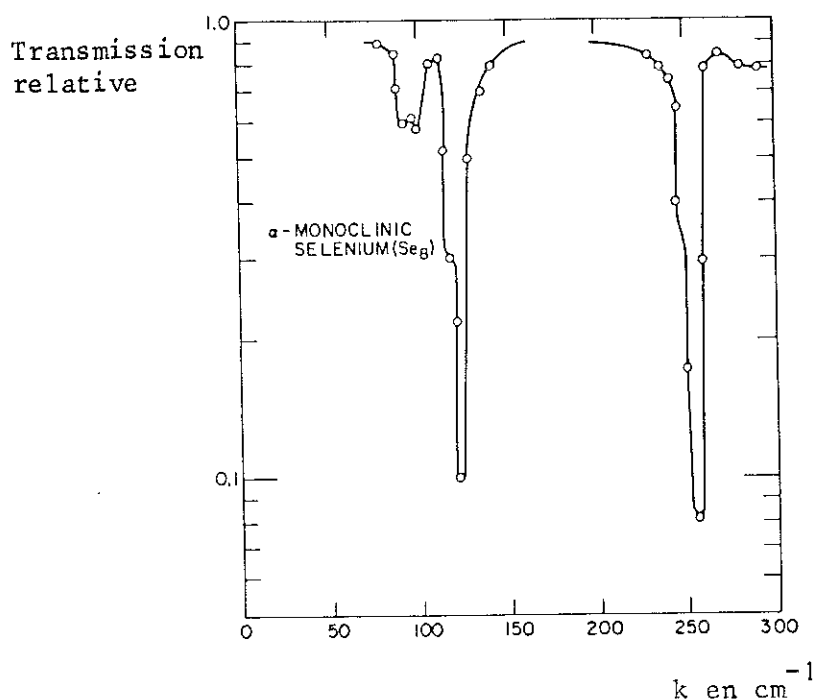


FIGURE 8

3) Spectre du sélénium amorphe :

Les mesures de transmission laisse apparaître trois pics d'absorption à 97 cm^{-1} , 135 cm^{-1} et 254 cm^{-1} (figure 9). Deux des vibrations à 97 cm^{-1} et 254 cm^{-1} correspondent aux modes de vibrations obtenues pour le cristal monoclinique, et permettent d'identifier la présence d'anneaux Se_8 dans le sélénium amorphe. Aucune structure n'apparaît à 102 cm^{-1} . Un léger épaulement dans la bande à 254 cm^{-1} , vers 230 cm^{-1} peut correspondre au second mode de vibration E du cristal trigonal. Et enfin, le pic à 135 cm^{-1} ne peut pas être attribué de manière évidente à un des deux types de structures.

En conclusion, ce type de mesure n'est pas suffisant pour caractériser le modèle, mais il permet au moins l'identification d'anneaux Se_8 dans le sélénium amorphe.

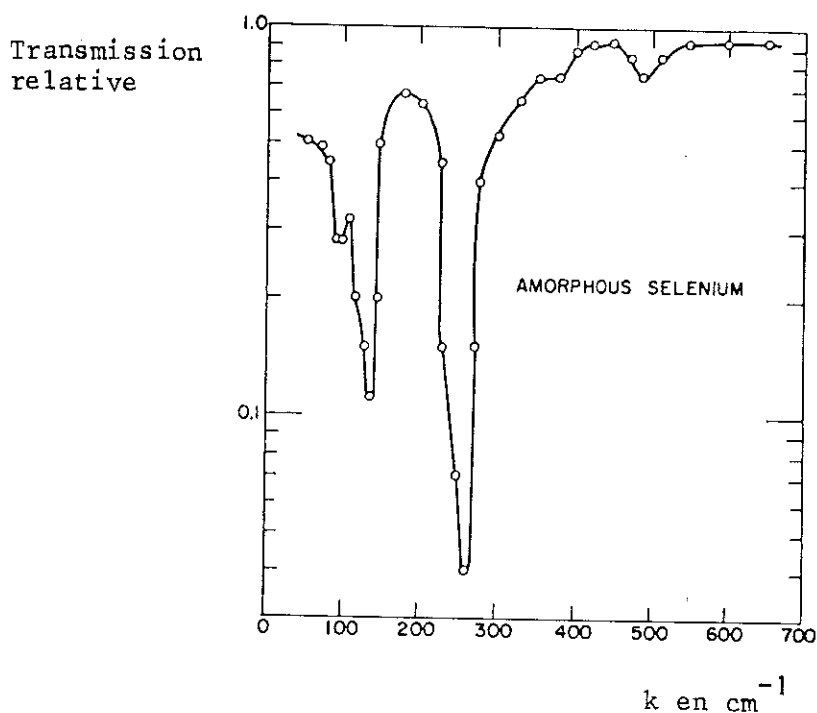


FIGURE 9

II - LES ALLIAGES $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x \leq 33\%$) AMORPHES

Dans ces composés, un seul cristal existe Se_2Ge , il est formé de tétraédres GeSe_4 avec quatre atomes de sélénium aux sommets et un atome de Germanium au centre.

A) Ordre local par étude de diffraction de R.X.

Leur structure a été étudiée aux R.X. par MALAURENT⁽⁷⁾ sur les mêmes échantillons massifs que nous avons utilisés.

Le Sélénium et le Germanium comportent respectivement 34 et 32 électrons. Les Rayons X ne voient que les électrons ne distinguant pas entre les deux éléments, et tout se passera comme si on avait affaire à un seul type d'atome.

Les résultats principaux montrent qu'avec la présence de Ge un anneau supplémentaire de diffraction apparaît caractéristique de la présence de tétraédres GeSe_4 et une évolution des distances aux seconds voisins en fonction de la concentration en Germanium.

Le tableau suivant donne les distances entre les premiers voisins et les seconds voisins :

	$r_1(\text{\AA})$	$r_2(\text{\AA})$
Sélénium	2,34	3,75
SeGe 4 %	2,35	3,76
SeGe 10 %	2,37	3,80
SeGe 15 %	2,36	3,84
SeGe 20 %	2,36	3,84

D'autre part, le nombre de premiers voisin est constant et il reste de l'ordre de deux ; le nombre de seconds voisins augmente de façon considérable :

{	6,4 pour le Sélénium pur,
	6,9 pour SeGe 4 %,
	8,1 pour SeGe 10 %,
	9 pour SeGe 15 %,
	9,5 pour SeGe 20 %.

D'autres expériences, en particulier la diffraction des électrons par FAWCETT⁽¹¹⁾, ont été faites sur ces alliages. Mais les échantillons utilisés ont été formés par trempe de la vapeur et la structure de ces échantillons est différente des échantillons obtenus par trempe du liquide.

B) Quelques propriétés importantes.

Le système SeGe comporte une zone d'amorphicité importante. Pour $0 \leq x \leq 0,43$, les composés $\text{Ge}_x \text{Se}_{1-x}$ peuvent être obtenus à l'état vitreux, plus facilement pour $0 \leq x \leq 33 \%$.

Sur la figure 10, la partie riche en sélénium du diagramme de phases du système SeGe est représentée. Cette portion du diagramme se caractérise par la présence d'un eutectique pour la concentration 8 % atomique en Germanium.

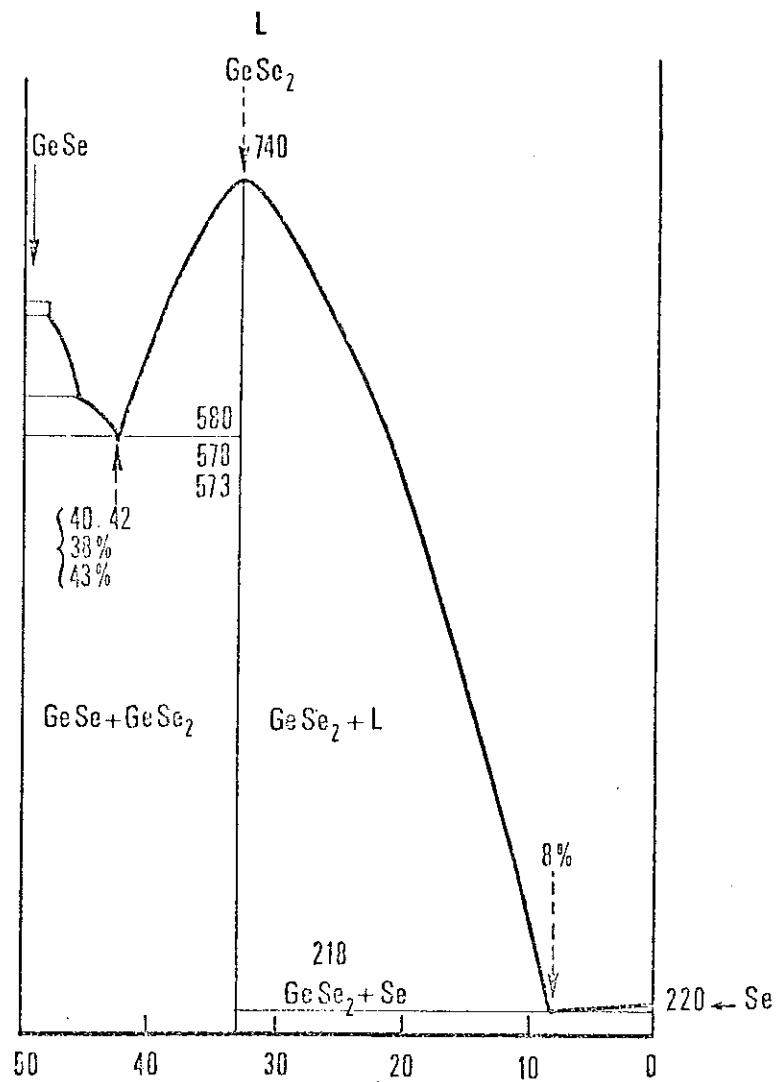


FIGURE 10

Diagramme de phase du système Se Ge

La densité des verres a été mesurée par LOEHMAN et al.⁽¹²⁾, par BORISOVA et al.⁽¹³⁾ et par BRENAC⁽¹⁴⁾, sur les échantillons identiques à ceux que nous avons utilisés. Le phénomène important mis en évidence par ces trois courbes (figure 11) est l'existence d'un maximum de densité au voisinage de la concentration, $x = 20\%$.

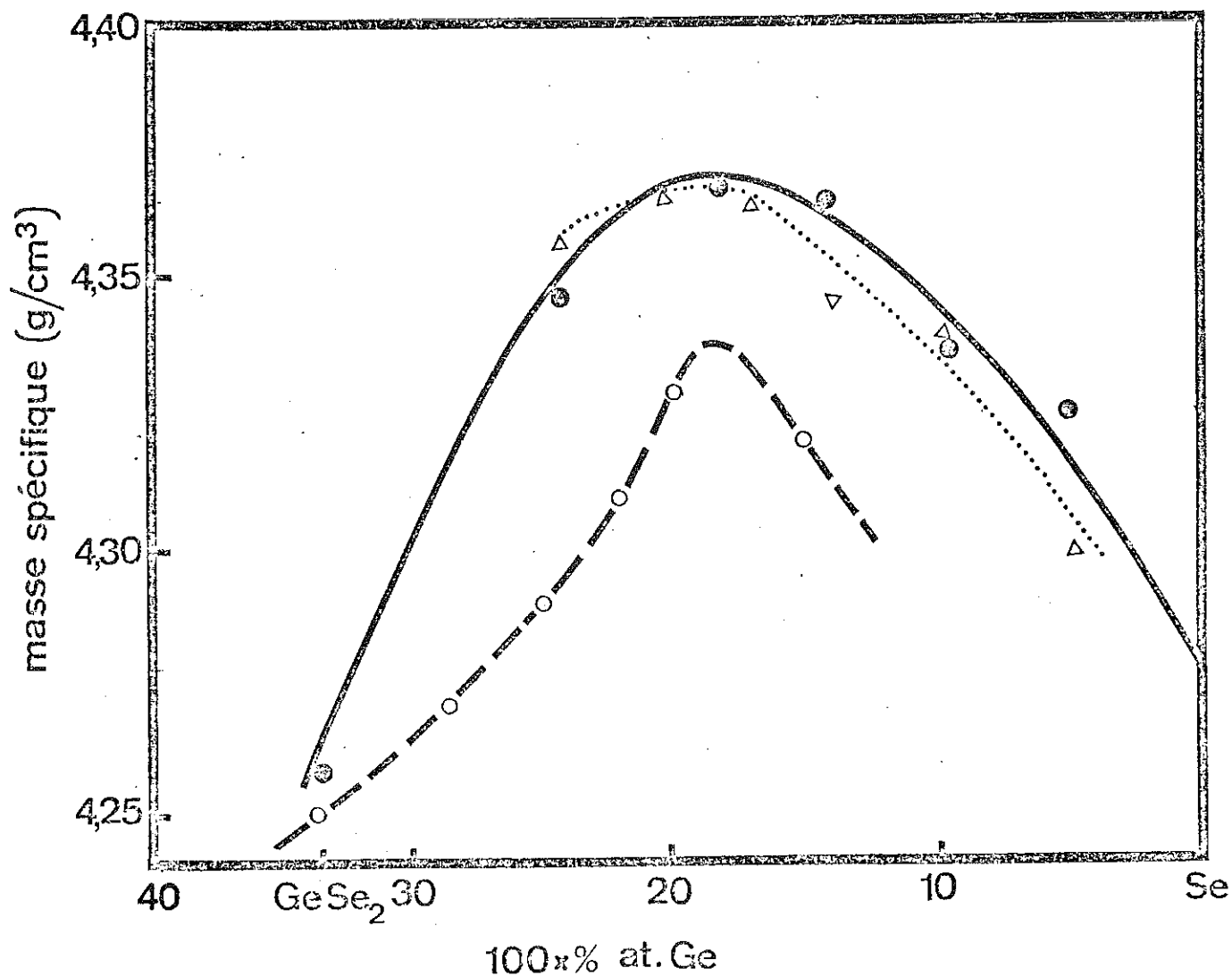


FIGURE 11

- BRENAC
- Loehman et al.
- △ Borisova et al.

La microdureté des verres a été mesurée par BORISOVA et al.⁽¹³⁾ et par BRENAC⁽¹⁴⁾. Les mesures montrent que la dureté des verres croît à peu près linéairement avec la concentration. Ces résultats traduisent un important changement dans la structure de ces verres.

La température de dévitrification des verres $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$ croît de manière linéaire avec la concentration. Pour le = Se, t_g est égale à 27°C. Pour $x = 30\%$, t_g est égale à 230°C.

Le spectre raman entre 150 cm^{-1} et 300 cm^{-1} (300 K) a été mesuré par TRONC et al.⁽¹⁵⁾. Chaque pic a été attribué à une ou deux séquences de trois atomes. Malheureusement les spectres sont interprétés avec l'hypothèse que la dilution du Ge dans le Se est complète et qu'aucune liaison Ge-Ge n'est permise, d'où attribution d'un pic au motif tétraédrique GeSe_4 . L'intensité de ce pic est alors normée de telle façon qu'elle croisse de manière linéaire avec la concentration en Ge. En effet dans les spectres raman, la comparaison des spectres de matériaux différents n'est pas possible du point de vue de l'évolution en intensité d'un pic. Les comparaisons ne peuvent être faites que de manière relative.

La limite d'absorption optique (visible)⁽¹⁶⁾ en prenant comme hypothèse une variation linéaire en fonction de la concentration des tétraèdres GeSe_4 est bien interprétée.

Des mesures récentes de viscosité sur les alliages $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$ ⁽¹⁷⁾ ont permis de dégager plusieurs conclusions ; tout d'abord un changement important dans le régime de viscosité pour une concentration en Ge de l'ordre de 8 %. La mesure de l'énergie d'activation en admettant une disparition totale des anneaux pour cette concentration permet de retrouver la concentration anneau-chaîne dans le Se pur trouvé par Briegleb. D'autre part, pour les concentrations supérieures à 8 %, un modèle avec une croissance proportionnelle à la concentration en Ge du nombre de tétraèdres. GeSe_4 permet une bonne interprétation des courbes de viscosité.

REFERENCES

=====

- 1 - P. UNGER et P. CHERIN dans The Physics of Selenium and Tellurium, édité par W.C. Cooper (Pergamon, Oxford, 1969), p. 223.
- 2 - G. BRIEGBEL, Z. Phys. Chem. A 144 (1929) 321.
- 3 - A. MOORADIAN et G.B. WRIGHT, dans ref. 1, p. 269.
- 4 - G. TOURAND, Journal de Physique 34 (1973), p. 937.
- 5 - A. EISENBER, A. TOBOLSKY, J. Polymer Sci. 46 (1960) 19.
- 6 - KAPLOW, ROWE, A. VERBACH, Phys. Rev. 168, n° 3, p. 1068.
- 7 - J.C. MALAURENT et J. DIXMIER, "Colloque C.N.R.S. sur le Sélénium" (Rouen 1974).
- 8 - G. LUCOVSKY dans ref. 1, p. 255.
- 9 - G. LUCOVSKY, A. MOORADIAN, W. TAYLOR et R.C. KEEZER, Solid State Communication 5 (1967) 113.
- 10 - G.W. CHAUTRY, A. ANDERSON et H.A. GEBBIE, Spectrochimica Acta 20 (1964) 1223.
- 11 - R.W. FAWCETT, C.N.J. WAGNER et G.S. GARGILL, J. of Non-Cryst. Solids 8-10 (1972) 369.
- 12 - R.E. LOEHNIN, D.W. ARMSTRONG, D.W. FIRESTONE et GOULD, Journal of Non-Cryst. Solids 8-10 (1972) 72.
- 13 - Z.V.BORISOVA, R.L. HYULLER et CHING CHENG, Zh. Prikl. Kh. 35 (1962) 774.
- 14 - A. BRENAC, Journée d'information sur l'élaboration de composés semi-conducteurs amorphes et cristallins, Caen, 26 octobre 1972, édité par le Groupe Français de Croissance Cristalline, p. 1.
- 15 - P. TRONC, M. BENSOUSSAN, A. BRENAC, C. SEBENNE, Phys. Rev. B8 (1974) 5947.
- 16 - M. BENSOUSSAN, Revue de Physique Appliquée 12 (1977) 753.
- 17 - A. LAUGIER, G. CHAUSSENY et FORNAZERO, Journal of Non-Cryst. Solids 23 (1977) 419.

CHAPITRE IV

SPECTRE D'ABSORPTION DU SELENIUM AMORPHE ET INTERPRETATION

I - SELENIUM AMORPHE NORMAL

- A) INTRODUCTION
- B) PRESENTATION DES RESULTATS
- C) LE PIC D'ABSORPTION A 102 cm^{-1}
- D) LE PIC D'ABSORPTION A 62 cm^{-1}

II - SELENIUM AMORPHE OBTENU PAR TREMPE RAPIDE

- A) INTRODUCTION
- B) GENERALITES
- C) MESURES ET RESULTATS
- D) INTERPRETATION

III - ETUDE THEORIQUE SUR LE DEPLACEMENT DU MODE DE ROTATION DES CHAINES ; DE 112 cm^{-1} DANS LE CRYSTAL TRIGONAL A 62 cm^{-1} DANS LE COMPOSE AMORPHE, ORDRE LOCAL

- A) SELENIUM TRIGONAL
 - 1) GÉNÉRALITÉS
 - 2) CALCUL DU POTENTIEL DE RESEAU
 - 3) STABILITE DU RESEAU
 - 4) MODE DE ROTATION ET CARACTERISATION DU POTENTIEL DE VAN DER WAALS
- B) SELENIUM AMORPHE

PUBLICATION ANNEXEE

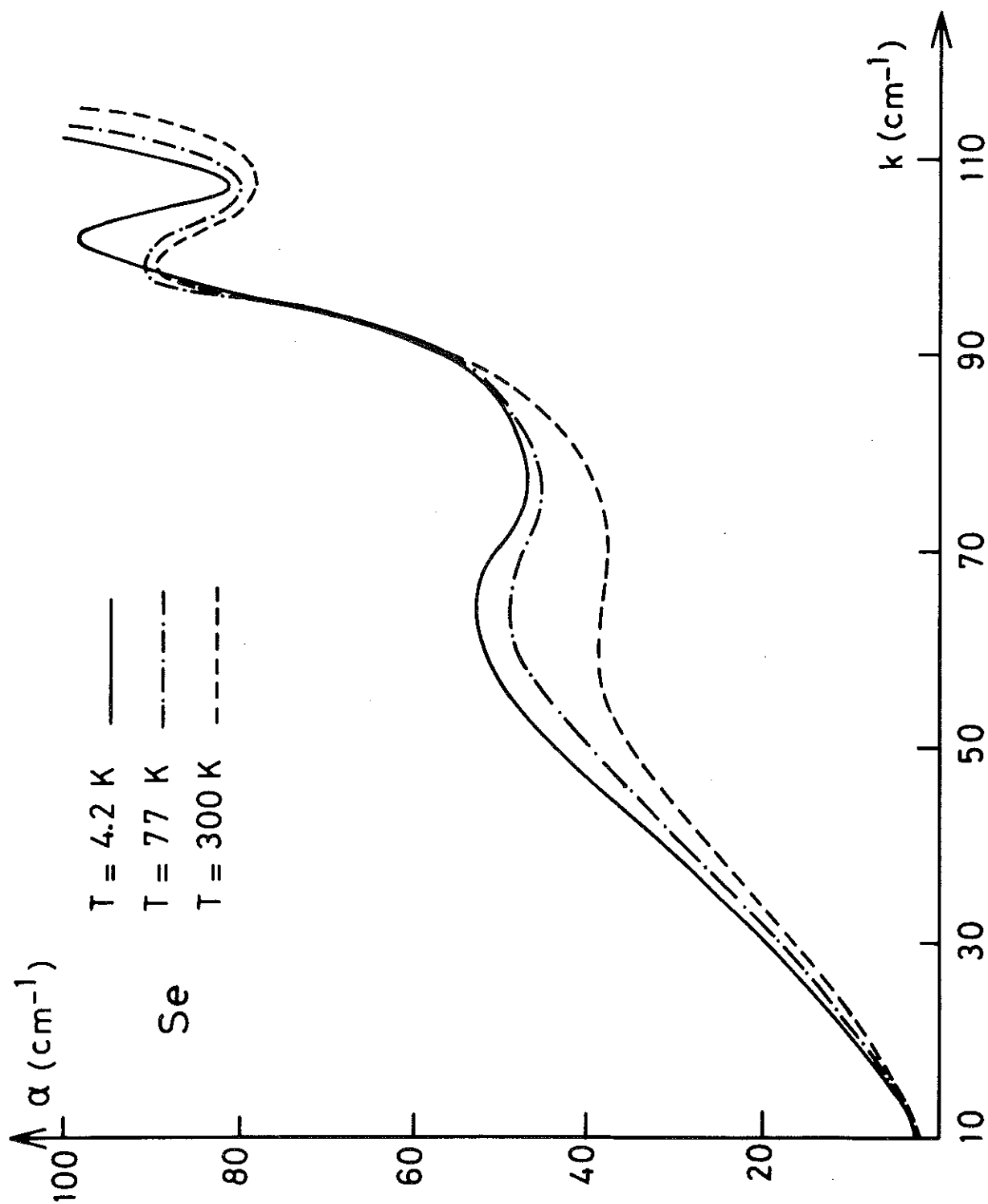


FIGURE 1

I - SELENIUM AMORPHE NORMAL

A) Introduction.

La structure du sélénium amorphe est un problème encore non résolu. Les très nombreuses propriétés étudiées sur ce matériau permettent de dégager principalement deux modèles, l'un où la structure est composée de chaînes de sélénium (identique au cristal trigonal) et d'anneaux Se_8 (identique au cristal monoclinique) ; l'autre où la structure est constituée uniquement de chaînes plus ou moins longues.

Le premier modèle est utilisé en particulier pour l'analyse de la plupart des mesures optiques de basses énergies (absorption infrarouge et diffusion Raman)^{(3) et (4)}. Nos résultats dans l'infrarouge lointain sont interprétés dans le cadre de ce modèle qui est le mieux adapté à nos résultats.

Toutes les conditions expérimentales sont contenues dans l'annexe qui se trouve à la fin de ce mémoire.

B) Présentation des résultats.

Le spectre d'absorption du sélénium amorphe a été obtenu entre 10 cm^{-1} et 120 cm^{-1} , pour des températures de 4,2 K, 77 K et 300 K.

La caractéristique principale de ces spectres est l'existence de deux pics d'absorption bien définis : l'un vers 62 cm^{-1} et l'autre à 102 cm^{-1} pour le spectre obtenu à une température de 4,2 K (fig. 1). Notons l'influence importante de la température.

La variation du spectre en fonction de la température comporte deux aspects :

- une décroissance en énergie du maximum de chaque pic d'absorption, lorsque la température augmente : par exemple à 300 K les pics se déplacent à 60 cm^{-1} et 97 cm^{-1} . Cette dépendance est habituelle, et apparaît dans les spectres de phonons, elle est liée en particulier aux effets de dilatation.
- l'intensité maximale apparente du pic à 102 cm^{-1} diminue, mais sa largeur augmente. Cependant, on vérifie que son intensité totale demeure constante. Ce comportement est normal dans les processus d'absorption du premier ordre. Par contre, l'intensité totale du pic à 62 cm^{-1} diminue en fonction de la température, cette variation semble

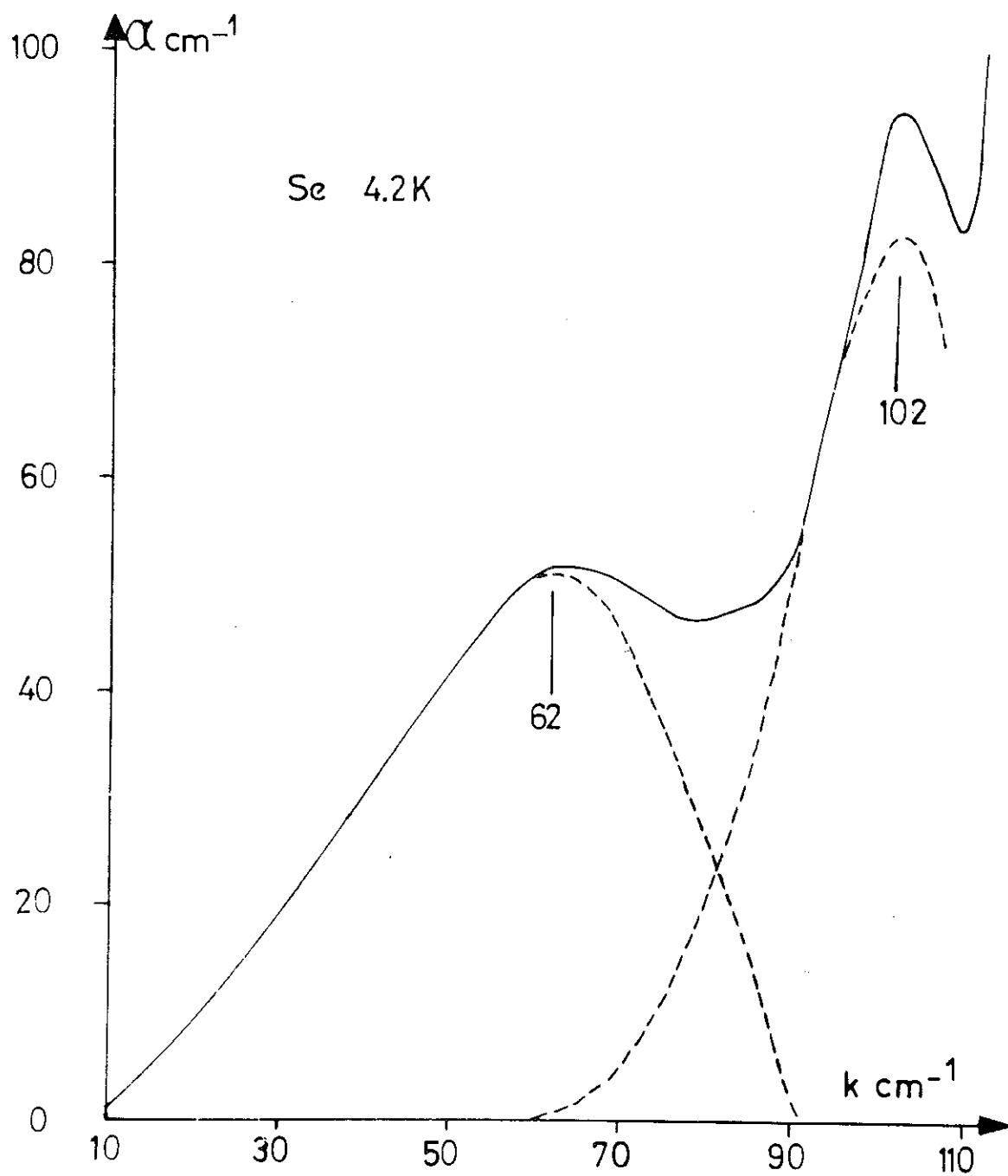


FIGURE 2

a priori surprenante. En effet, dans les processus d'absorption par multiphonon⁽¹⁾, l'absorption augmente en fonction de la température, en particulier cette variation est linéaire pour les transition du second ordre.

L'intensité du pic à 62 cm^{-1} diminue de 30 % lorsque la température varie de 4,2 K à 300 K, et de 3 % lorsque la température varie de 4,2 K à 77 K. Une interprétation possible de cet effet est la suivante : il faut supposer que le vecteur dipolaire induit permettant le couplage photon-phonon, est variable en fonction de la température. Il est à noter que cette propriété nous sera utile lors de l'étude et de la décomposition des spectres d'absorption des alliages $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$.

Dans la décomposition du spectre du sélénium (fig. 2), nous avons assimilé le pic à 102 cm^{-1} à une raie gaussienne, ce qui est satisfaisant au niveau des résultats. L'attribution de celui-ci à un mode de vibration de type moléculaire permet de justifier ce choix. En effet, on peut admettre une distribution de Gauss de raies Lorentziennes consécutives au désordre comme TAYLOR⁽²⁾, la largeur importante du pic d'absorption (18 cm^{-1}) confirme ce choix. Le pic à 62 cm^{-1} couvre toute la zone basse fréquence du spectre; sa largeur à mi-hauteur est alors de 30 cm^{-1} .

C) Le pic d'absorption à 102 cm^{-1} .

Le pic d'absorption à 102 cm^{-1} a la même position et la même dépendance (en fonction de la température) que celle trouvée par LUCOVSKY⁽³⁾ et MOORADIAN⁽⁴⁾ dans le cristal monoclinique. Nous attribuons ce dernier au mode de vibration E_1 des anneaux Se_8 . Celui-ci est de type moléculaire, et son énergie est déterminée principalement par les atomes appartenant à la même molécule. Donc son énergie est pratiquement indépendante du désordre des molécules environnantes, et peu perturbée par l'addition de germanium.

D) Le pic d'absorption à 62 cm^{-1} .

Aucun pic actif dans l'infrarouge n'apparaît dans les cristaux de sélénium à cette fréquence. Son origine dans ce cas ne peut pas être déduite directement par comparaison avec les spectres des cristaux.

Il faut noter que le pic (112 cm^{-1} à 4,2 K et 102 cm^{-1} à

300 K⁽⁴⁾) lié au mode de rotation des chaînes dans le cristal trigonal, a complètement disparu. C'est aussi le mode optique de plus basse énergie. Celle-ci est indépendante des liaisons intrachânes et dépend essentiellement des liaisons inter-chaînes. Il faut rappeler que les distances aux seconds voisins augmentent fortement lorsque l'on compare le cristal trigonal à l'amorphe. Si les chaînes de Sélénium existent, l'énergie du mode de rotation doit diminuer.

Le pic d'absorption à 62 cm^{-1} peut être attribué à ce mode ; pour étayer cette affectation, nous avons poursuivi cette étude dans deux directions :

- des essais de modification de fabrication des échantillons,
- une analyse théorique .

II - SELENIUM AMORPHE OBTENU PAR TREMPE RAPIDE

A) Introduction.

Le sélénium liquide est un mélange de longues chaînes et d'anneaux Se_8 . Le sélénium amorphe étant une image relativement identique au liquide, il nous a semblé intéressant de faire évoluer le rapport anneaux-chaînes en fonction de la température du liquide avant la trempe. D'autre part des travaux récents par A.T.D.⁽⁵⁾⁽⁶⁾ ont montré que, grâce à des recuits à une température (27°C) inférieure à T_g , une réorganisation de la structure avait lieu : transformation chaînes en anneaux, toutefois dans de faibles proportions (de l'ordre de quelques %). Il a été montré que ces effets de relaxation se saturent pour des temps de recuit compris entre 40 h et 100 h.

Aucun effet de recuit sur l'échantillon dit "normal" n'est perceptible au niveau des spectres d'absorption. C'est pourquoi nous avons essayé d'obtenir des échantillons par trempe plus rapide.

B) Généralités.

La fabrication et la description des échantillons utilisés, ainsi que leur histoire thermique sont reportées dans l'annexe située à la fin du manuscrit.

Nous rappelons que les échantillons obtenus n'ont pas des caractéristiques géométriques idéales. L'épaisseur n'est pas suffisamment uniforme pour pouvoir faire des mesures quantitatives entre les échantillons.

Les résultats **ne sont** reportés que pour une énergie supérieure à 20 cm^{-1} . Car les spectres, dans ce cas, sont obtenus avec une seule épaisseur d'échantillon (0,3 mm).

C) Mesures et résultats.

Les échantillons ont été montés directement à froid (77 K) pour éviter des effets de recuit incontrôlés.

La figure 3 montre les spectres d'absorption obtenus après

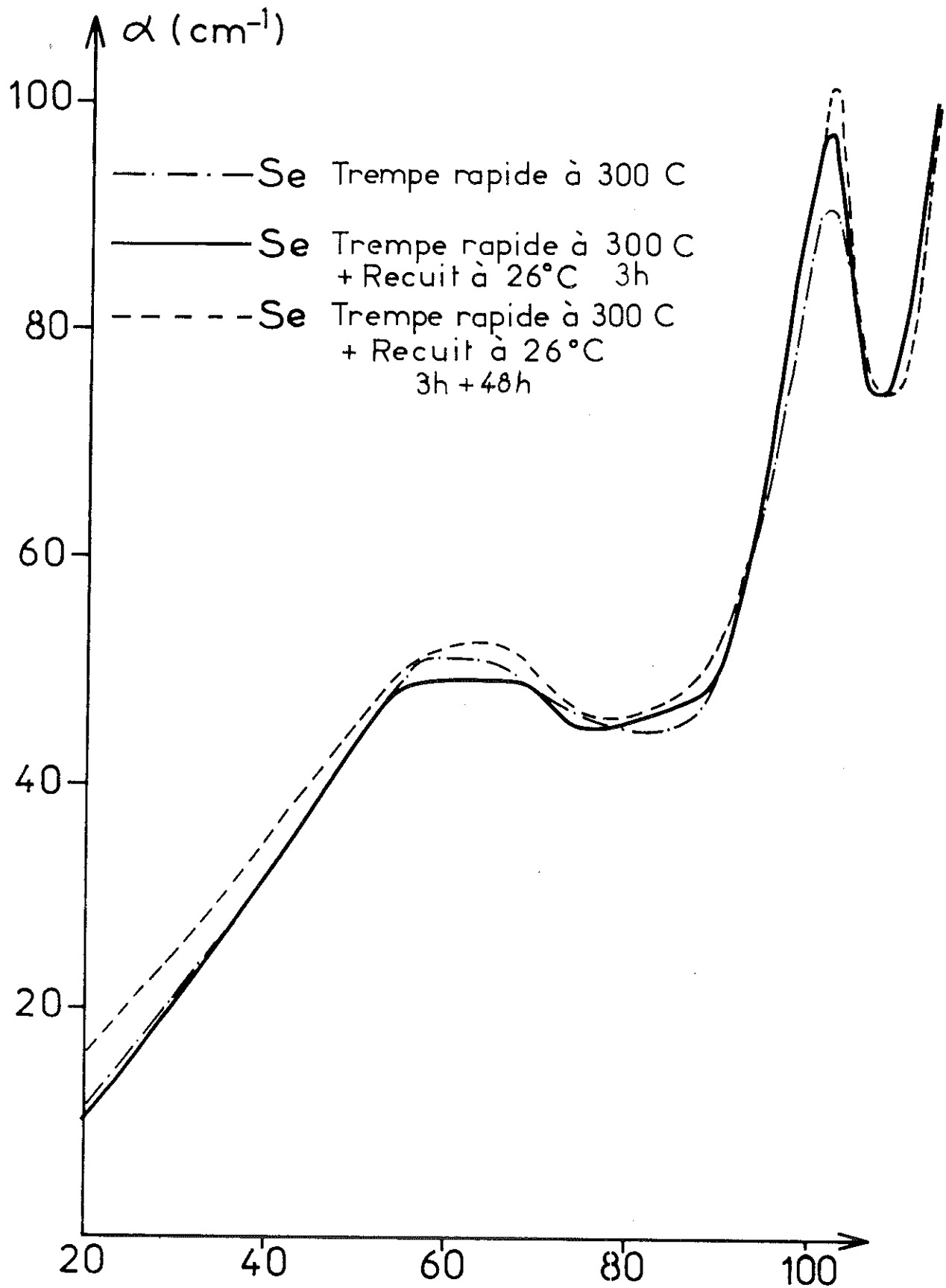


FIGURE 3

trempe rapide à 300°C, et divers recuits à 26°C.

Deux effets peuvent être séparés :

- trempe rapide : le pic centré à 62 cm^{-1} se déplace jusqu'à 60 cm^{-1} . Le rapport de l'intensité du pic à 102 cm^{-1} par rapport au pic à 60 cm^{-1} a diminué de l'ordre de 1 à 2 %.
- trempe rapide plus recuit à 26°C : le pic (basse fréquence) se déplace progressivement jusqu'à 62 cm^{-1} . Le pic à 102 cm^{-1} garde une fréquence fixe. Le rapport de l'intensité du pic à 102 cm^{-1} par rapport au pic (60 cm^{-1} à 62 cm^{-1}) augmente en fonction du temps de recuit.

Ces deux effets seaturent pour un temps de recuit de 50 h.

Les spectres obtenus sur les échantillons obtenus par trempe rapide du liquide à 400°C ne révèlent aucune différence mesurable. La vitesse de trempe doit être trop faible, le liquide se réorganise et l'état obtenu est identique au précédent. Les effets de recuit à 26°C sont les mêmes que précédemment.

D) Interprétation.

Ces résultats permettent de confirmer l'attribution :

- du pic à 62 cm^{-1} au mode de vibration des chaînes,
- du pic à 102 cm^{-1} au mode de vibration des anneaux Se_8 .

En effet, le rapport d'intensité des deux pics, indique que l'échantillon obtenu contient une plus faible proportion d'anneaux. Ce résultat est en accord avec l'évolution du rapport anneaux-chaînes dans le liquide en fonction de la température. De plus, le déplacement du pic à 62 cm^{-1} vers des fréquences plus faibles montre une interaction moindre entre seconds voisins par conséquent un désordre plus grand.

Le vieillissement à 26°C produit :

- une transformation de chaînes en anneaux,
- un état plus stable : les chaînes s'ordonnent les unes par rapport aux autres. Cet état est identique à celui obtenu par une trempe plus lente.

En conclusion, les deux pics d'absorption observés peuvent permettre de caractériser les échantillons de sélénium amorphe. D'une part, l'intensité des pics à 102 cm^{-1} et 62 cm^{-1} donne une indication sur la proportion anneau-chaîne dans l'échantillon, d'autre part la position du pic à 62 cm^{-1} donne une indication sur le désordre local.

III - ETUDE THEORIQUE SUR LE DEPLACEMENT DU MODE DE ROTATION DES CHAINES
DE 112 cm^{-1} DANS LE CRISTAL TRIGONAL A 62 cm^{-1} DANS LE COMPOSE AMORPHE,
ORDRE LOCAL

A) Sélénium trigonal.

1) Généralités.:

Le sélénium trigonal comporte 3 atomes par maille élémentaire.

On peut définir un vecteur $\vec{R}_{K,1,m}$ tel qu'il décrive tous les atomes du réseau.

$$\vec{R}_{K,1,m} = \begin{cases} \frac{a}{2}(\ell + m) + b \cos \frac{2\pi}{3} K \\ \frac{a}{2} \sqrt{3} (\ell - m) + b \sin \frac{2\pi}{3} K \\ \frac{c}{3} K \end{cases}$$

a, b, c sont les paramètres de la maille élémentaire (fig.4).

Remarques : b = r rayon de l'hélice

$$a = 4,3662 \text{ \AA}$$

$$b = 0,9840 \text{ \AA}$$

$$c = 4,9536 \text{ \AA}$$

$$\vec{r}_{K,\ell,m} = \vec{R}_{K,\ell,m} + \vec{u}_{K,\ell,m}$$

$\vec{R}_{K,\ell,m}$: position des atomes à l'équilibre.

$\vec{r}_{K,\ell,m}$: position des atomes hors d'équilibre.

$\vec{u}_{K,\ell,m}$: déplacement des atomes par rapport à leur position d'équilibre.

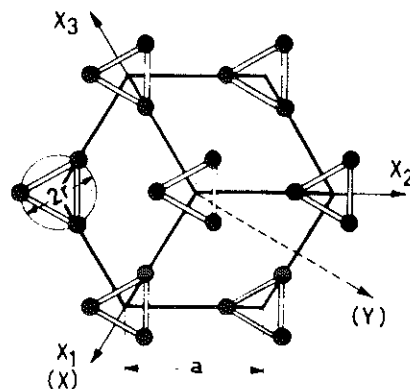
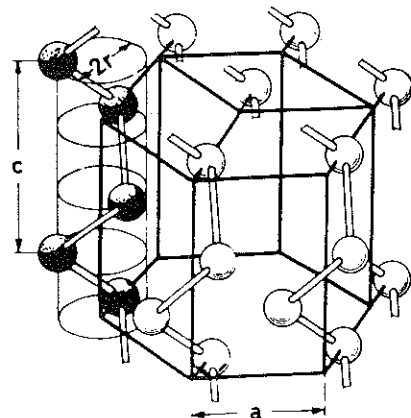


FIGURE 4

2) Calcul du potentiel de réseau :

Soit Φ le potentiel du réseau. L'hypothèse principale est de considérer que tous les potentiels ne dépendent que de la distance entre atomes.

- chaque atome interagit avec ses premiers voisins (le long des liaisons chimiques) par un potentiel $W(r)$, ces premiers voisins au nombre de 2 appartenant à la même chaîne.

- chaque atome interagit avec les autres atomes par un potentiel $V(r)$ du type de Van der Waals. Les atomes considérés étant tout d'abord les quatre atomes seconds voisins sur des chaînes adjacentes (fig. 4), ensuite les atomes seconds voisins sur la même chaîne et ainsi de suite...

Nous ne cherchons pas à définir le potentiel $W(r)$ qui dans les équations d'équilibre du réseau sera éliminé.

Nous définissons le potentiel du type de Van der Waals $V(r)$ tel que :

$$V(r) = \frac{\epsilon m n}{m - n} \left[\frac{1}{m} \left(\frac{r_0}{r} \right)^m - \frac{1}{n} \left(\frac{r_0}{r} \right)^n \right] .$$

Le choix d'un tel type de potentiel est en accord en particulier avec les propriétés de dilatation du cristal trigonal.

r_0 étant le rayon caractéristique du potentiel,

ϵ étant l'énergie minimale de ce potentiel,

m sera pris égal à 6, cette valeur étant identique pour les potentiels du même type,

n sera un paramètre variable; il est généralement compris entre 8 et 12 ce qui nous permettra par la suite de tester nos résultats.

Le potentiel total du réseau peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{1}{2} \sum_{K, \ell, m} \left[W(|\vec{r}_{K, \ell, m} - \vec{r}_{K+1, \ell, m}|) + W(|\vec{r}_{K, \ell, m} - \vec{r}_{K-1, \ell, m}|) \right. \\ & + \sum_{X=2}^{\infty} \left[V(|\vec{r}_{K, \ell, m} - \vec{r}_{K+X, \ell, m}|) + V(|\vec{r}_{K, \ell, m} - \vec{r}_{K-X, \ell, m}|) \right] \\ & \left. + \sum_{X, \lambda, \mu} V(|\vec{r}_{K, \ell, m} - \vec{r}_{K+X, \ell+\lambda, m+\mu}|) \right] \\ & |\lambda| + |\mu| \neq 0 \end{aligned}$$

Les termes successifs étant :

- le potentiel lié aux premiers voisins dans la même chaîne considérée,
- le potentiel lié aux autres atomes de la chaîne considérée,
- le potentiel lié à tous les autres atomes.

N étant le nombre d'atomes total, Φ

Au repos, le potentiel par atome $\frac{\Phi}{N}$ peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \frac{\Phi}{N} = & W\left[3b^2 + \frac{c^2}{9}\right]^{1/2} + \sum_{X=2}^{\infty} V\left[4b^2 \sin^2 \frac{\pi}{3} X + \frac{c^2}{9} X^2\right]^{1/2} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{X, \lambda, \mu} V\left[a^2(\lambda^2 - \lambda\mu + \mu^2) + 4b^2 \sin^2 \frac{\pi}{3} X + \frac{c^2}{9} X^2\right. \\ & \quad \left.|\lambda| + |\mu| \neq 0\right. \\ & \quad \left.- 4ab \sin \frac{\pi}{3} X(\lambda \sin \frac{\pi}{3} (X-1) + \mu \sin \frac{\pi}{3} (X+1))\right]^{1/2} \end{aligned}$$

3) Stabilité du réseau :

La stabilité du cristal par rapport au paramètre a s'écrit :

$$\frac{d\Phi}{da} = 0$$

Soit :

$$\begin{aligned} 0 = & \sum_{X, \lambda, \mu} \left[a(\lambda^2 - \lambda\mu + \mu^2) - 2b \sin \frac{\pi}{3} X(\lambda \sin \frac{\pi}{3} (X-1) + \mu \sin \frac{\pi}{3} (X+1)) \right] \times \\ & |\lambda| + |\mu| \neq 0 \\ & \frac{V'(\rho_{X, \lambda, \mu})}{\rho_{X, \lambda, \mu}} \end{aligned}$$

Avec :

$$\begin{aligned} \rho_{X, \lambda, \mu}^2 = & a^2(\lambda^2 - \lambda\mu + \mu^2) + 4b^2 \sin^2 \frac{\pi}{3} X + \frac{c^2 X^2}{9} \\ & - 4ab \sin \frac{\pi}{3} X(\lambda \sin \frac{\pi}{3} (X-1) + \mu \sin \frac{\pi}{3} (X+1)) \end{aligned}$$

Calculons $\frac{V'(\rho)}{\rho}$. Connaissant $m = 6$ et n inconnu.

$$V(\rho) = \frac{n m \varepsilon}{m - n} \left(\frac{1}{m} \left(\frac{r_0}{\rho} \right)^m - \frac{1}{n} \left(\frac{r_0}{\rho} \right)^n \right)$$

$$\frac{V'(\rho)}{\rho} = \frac{n \varepsilon}{(6 - n)} \times \frac{1}{\rho} \left[6 \left(\frac{r_0}{\rho} \right)^5 - 6 \left(\frac{r_0}{\rho} \right)^{n-1} \right] \left(- \frac{r_0}{\rho^2} \right)$$

$$\frac{V'(\rho)}{\rho} = \frac{6 n \varepsilon}{(n - 6)} \frac{1}{r_0} \left[\left(\frac{r_0}{\rho} \right)^8 - \left(\frac{r_0}{\rho} \right)^{n+2} \right]$$

La condition de stabilité par rapport à a s'exprime alors :

$$\sum_{X, \lambda, \mu} \left[a(\lambda^2 - \lambda\mu + \mu^2) - 2b \sin \frac{\pi}{3} X(\lambda \sin \frac{\pi}{3}(X-1) + \mu \sin \frac{\pi}{3}(X+1)) \right] \left(\frac{r_0}{\rho_{X, \lambda, \mu}} \right)^8$$

$$|\lambda| + |\mu| \neq 0$$

$$= \sum_{X, \lambda, \mu} \left[a(\lambda^2 - \lambda\mu + \mu^2) - 2b \sin \frac{\pi}{3} X(\lambda \sin \frac{\pi}{3}(X-1) + \mu \sin \frac{\pi}{3}(X+1)) \right] \left(\frac{r_0}{\rho_{X, \lambda, \mu}} \right)^{n+2}$$

$$|\lambda| + |\mu| \neq 0$$

Eq. (1)

De la même manière, on peut calculer la stabilité du réseau par rapport à b et c .

La stabilité par rapport à b s'écrit :

$$0 = \frac{W'(\rho_{100})}{\rho_{100}} + \sum_{X=2}^{\infty} \frac{4}{3} \sin^2 \left(\frac{\pi X}{3} \right) \frac{V'(\rho_{X,0,0})}{\rho_{X,0,0}}$$

$$+ \sum_{X, \lambda, \mu} \frac{1}{2} \left[\frac{4}{3} \sin^2 \frac{\pi}{3} X - \frac{2a}{3B} \sin \frac{\pi}{3} X(\lambda \sin \frac{\pi}{3}(X-1) + \mu \sin \frac{\pi}{3}(X+1)) \right] \frac{V'(\rho_{X, \lambda, \mu})}{\rho_{X, \lambda, \mu}}$$

$$|\lambda| + |\mu| \neq 0$$

La stabilité par rapport à c s'écrit :

$$0 = \frac{W'(\rho_{100})}{\rho_{100}} + \sum_{X=2}^{\infty} X^2 \frac{V'(\rho_{X00})}{\rho_{X00}} + \sum_{X\lambda\mu} \frac{X^2}{2} \frac{V'(\rho_{X,\lambda,\mu})}{\rho_{X,\lambda,\mu}} \quad |\lambda|+|\mu| \neq 0$$

De ces deux équations, on peut éliminer W et l'on trouve :

$$0 = \sum_{X=2}^{\infty} (X^2 - \frac{4}{3} \sin^2 \frac{\pi}{3} X) \frac{V'(\rho_{X00})}{\rho_{X00}} + \sum_{X\lambda\mu} \frac{1}{2} \left[X^2 - \frac{4}{3} \sin^2 \frac{\pi}{3} X + \frac{2a}{3b} \sin \frac{\pi}{3} X (\lambda \sin \frac{\pi}{3} (X-1) + \mu \sin \frac{\pi}{3} (X+1)) \right] \frac{V'(\rho_{X\lambda\mu})}{\rho_{X\lambda\mu}} \quad |\lambda|+|\mu|$$

Eq. (2)

Les équations (1) et (2) vont nous permettre de calculer n paramètre du potentiel de Van der Waals. Celles-ci peuvent se mettre sous une forme plus simple telle que :

$$\sum' C_{1\rho} \left(\frac{r_0}{\rho}\right)^8 = \sum' C_{1\rho} \left(\frac{r_0}{\rho}\right)^{n+2} \quad \text{Eq. (3)}$$

$$\sum' C_{2\rho} \left(\frac{r_0}{\rho}\right)^8 = \sum' C_{2\rho} \left(\frac{r_0}{\rho}\right)^{n+2} \quad \text{Eq. (4)}$$

Σ' dénote la somme sur tous les atomes sauf l'atome central et ses deux premiers voisins.

L'hypothèse fondamentale est de prendre r_0 égal à la distance entre un atome et ses 6 seconds voisins dans l'amorphe ($r_0 = 3,75 \text{ \AA}$), ce qui, de plus, donne une justification au fait que l'on prend le même potentiel (sauf pour les premiers voisins) que les atomes soient sur des chaînes différentes ou sur une même chaîne. L'argument principal justifiant cette valeur est de faire l'hypothèse réaliste que dans l'amorphe le potentiel est minimal localement, et en particulier, que les seconds voisins dans l'amorphe se trouvent dans des minimums de potentiel, alors que dans le cristal c'est l'arrangement total des atomes qui se trouve dans un minimum de potentiel.

Résolution des équations (3) et (4) :

Chaque premier membre des deux équations peut s'évaluer en cherchant la limite asymptotique quand $\rho \rightarrow \infty$ des sommes partielles pour tous les atomes compris dans la sphère de rayon ρ .

On trouve ainsi :

$$\sum' C_{1\rho} \left(\frac{r_0}{\rho}\right)^8 \rightarrow 40,9128$$

$$\sum' C_{2\rho} \left(\frac{r_0}{\rho}\right)^8 \rightarrow 17,6879$$

Comme n est plus grand que 6, les deuxièmes membres des deux équations convergent plus rapidement que précédemment et on peut alors se limiter au rayon $\rho = R$ tel que la première somme pour R ne diffère de la limite asymptotique que d'une quantité négligeable (par exemple 1/100 en valeur relative).

On montre ainsi que l'on peut se limiter à $R \approx 16 \text{ \AA}$, ce qui correspond à 635 atomes.

On peut ainsi calculer S'_1 et S'_2 pour diverses valeurs du paramètre n .

$$S'_1 = \sum_{\rho}^R C_{1\rho} \left(\frac{r_0}{\rho}\right)^{n+2}$$

$$S'_2 = \sum_{\rho}^R C_{2\rho} \left(\frac{r_0}{\rho}\right)^{n+2}$$

Les résultats sont reportés dans le tableau suivant.

n	s'_1	s'_2
9.0	38.3903	17.1315
9.1	38.4881	17.1826
9.2	38.5931	17.2363
9.4	38.8238	17.3515
9.5	38.9490	17.4128
9.6	39.0808	17.4765
9.7	39.2188	17.5425
9.8	39.3630	17.6109
9.9	39.5132	17.6814
10.0	39.6694	17.7542
10.1	39.8314	17.8291
10.2	39.9991	17.9061
10.3	40.1724	17.9852
10.4	40.3513	18.0664
10.5	40.5357	18.1495
10.6	40.7254	18.2347
10.7	40.9205	18.3218
10.8	41.1208	18.4108
10.9	41.3262	18.5017
11.0	41.5369	18.5945

L'équation (3) est ainsi vérifiée pour une valeur de n comprise entre 10,6 et 10,7, l'équation (4) pour n compris entre 9,9 et 10. Ce résultat est très satisfaisant puisque à partir de deux équations indépendantes, les valeurs trouvées pour n sont très proches l'une de l'autre.

La valeur choisie est $n = 10$, valeur entière la plus proche des résultats précédents.

Le potentiel de Van der Waals s'écrit donc :

$$V(r) = -\frac{\epsilon}{2} \left[5 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 - 3 \left(\frac{r_0}{r}\right)^{10} \right]$$

ϵ est le seul paramètre restant à déterminer, pour caractériser entièrement ce potentiel.

4) Mode de rotation et caractérisation du potentiel de Van der Waals :

Le mouvement des atomes pour le mode de rotation des chaînes est donné par :

$$\vec{u}_{K,\ell,m} \begin{vmatrix} -\sin \frac{2\pi}{3} K \\ \cos \frac{2\pi}{3} K \\ 0 \end{vmatrix}$$

Dans l'approximation des ondes longues (2), les modes au centre de la zone de Brillouin $\vec{q} = 0$ se calculent par la relation :

$$\begin{aligned} M \omega^2 u^\alpha &= \frac{\delta \Phi}{\delta u^\alpha} \\ \frac{\delta \Phi}{\delta u^\alpha} &= \frac{(r_{K\ell m}^\alpha - r_{K+1,\ell m}^\alpha)}{|\vec{r}_{K,\ell,m} - \vec{r}_{K+1,\ell,m}|} W'(|\vec{r}_{K\ell m} - \vec{r}_{K+1,\ell,m}|) \\ &+ \frac{(r_{K\ell m}^\alpha - r_{K-1,\ell,m}^\alpha)}{|\vec{r}_{K,\ell,m} - \vec{r}_{K-1,\ell,m}|} W'(|\vec{r}_{K\ell m} - \vec{r}_{K-1,\ell,m}|) \\ &+ \sum_{X,\lambda,\mu \neq 0} \frac{(r_{K,\ell,m}^\alpha - r_{K+X,\ell+\lambda,m+\mu}^\alpha)}{|\vec{r}_{K,\ell,m} - \vec{r}_{K+X,\ell+\lambda,m+\mu}|} V'(|\vec{r}_{K,\ell,m} - \vec{r}_{K+X,\ell+\lambda,m+\mu}|) \end{aligned}$$

Dans le cas du mode de rotation qui nous intéresse, les deux premiers termes de l'équation précédente s'éliminent compte-tenu des équations

d'équilibre. La fréquence du mode correspondant ne dépend que de $V(r)$, ce qui nous permet de déterminer ϵ , connaissant la fréquence du mode correspondant dans le cristal trigonal (102 cm^{-1} pour une température de 300 K).

En supposant que u^α est petit on peut écrire :

$$\frac{(r^\alpha - r'^\alpha)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} V'(|\vec{r} - \vec{r}'|) \approx (u^\alpha - u'^\alpha) \frac{V'(|\vec{R} - \vec{R}'|)}{|\vec{R} - \vec{R}'|} + \frac{(R^\alpha - R'^\alpha) |(\vec{R} - \vec{R}') \cdot (\vec{u} - \vec{u}')|}{|\vec{R} - \vec{R}'|^2} \left[V''(|\vec{R} - \vec{R}'|) - \frac{V'(|\vec{R} - \vec{R}'|)}{|\vec{R} - \vec{R}'|} \right]$$

L'équation qui permet de calculer la fréquence du mode de rotation s'écrit :

$$\begin{aligned} M\omega^2 = 3a^2 \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{\lambda, \mu} ((\lambda - \frac{\mu}{2})^2 & \left[\frac{V''(\rho_{3p+1, \lambda, \mu})}{\rho_{3p+1, \lambda, \mu}^2} - \frac{V'(\rho_{3p+1, \lambda, \mu})}{\rho_{3p+1, \lambda, \mu}^2} \right] \\ \text{Eq. (5)} \quad & + (\frac{\lambda}{2} - \mu)^2 \left[\frac{V''(\rho_{3p+2, \lambda, \mu})}{\rho_{3p+2, \lambda, \mu}^2} - \frac{V'(\rho_{3p+2, \lambda, \mu})}{\rho_{3p+2, \lambda, \mu}^3} \right]) \\ & + \frac{3a}{2b} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{\lambda, \mu} (\mu \frac{V'(\rho_{3p+1, \lambda, \mu})}{\rho_{3p+1, \lambda, \mu}} + \lambda \frac{V'(\rho_{3p+2, \lambda, \mu})}{\rho_{3p+2, \lambda, \mu}}), \end{aligned}$$

$$\text{avec : } \frac{V'(\rho)}{\rho} = \frac{15\epsilon}{r_o^2} \left[\left(\frac{r_o}{\rho}\right)^8 - \left(\frac{r_o}{\rho}\right)^{12} \right]$$

$$\frac{V''}{\rho^2} - \frac{V'}{\rho^3} = \frac{60\epsilon}{r_o^4} \left[3\left(\frac{r_o}{\rho}\right)^{14} - 2\left(\frac{r_o}{\rho}\right)^{10} \right]$$

$$\text{On pose : } f(\rho) = \left[\left(\frac{r_o}{\rho}\right)^8 - \left(\frac{r_o}{\rho}\right)^{12} \right]$$

$$g(\rho) = \left[3\left(\frac{r_o}{\rho}\right)^{14} - 2\left(\frac{r_o}{\rho}\right)^{10} \right]$$

L'équation (5) devient alors :

$$\frac{M \omega^2 r_o^2}{\epsilon} = \frac{3a^2}{r_o^2} 60 \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{\lambda, \mu} \left[\left(\lambda - \frac{\mu}{2} \right)^2 (f(\rho_{3p+1, \lambda, \mu})) + \left(\frac{\lambda}{2} - \mu \right)^2 (f(\rho_{3p+2, \lambda, \mu})) \right] \\ + \frac{3a}{2b} 15 \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{\lambda, \mu} \left[(\mu g(\rho_{3p+1, \lambda, \mu}) + \lambda g(\rho_{3p+2, \lambda, \mu})) \right] \quad \text{Eq. (6)}$$

Pour le calcul à l'ordinateur les sommes seront limitées à $p = R$. $R = 15$ Å.

Les termes situés à une distance supérieure sont négligeables comme nous l'avons remarqué dans le calcul du potentiel de réseau.

Les conditions sur les paramètres μ, λ et p sont :

$$\lambda^2 - \mu\lambda + \mu^2 \leq 13$$

$$p = 0, 1, 2$$

Les termes considérés comprennent 128 couches atomiques différentes. On trouve alors :

$$\frac{M \omega^2 r_o^2}{\epsilon} \approx 458$$

On remarque lors du calcul que les sommations convergent beaucoup plus rapidement que prévu ; pour une erreur relative de $\frac{1}{500}$ les conditions précédentes sur les sommations deviennent :

$$\lambda^2 - \mu\lambda + \mu^2 = 1 \quad \text{et} \quad p = 0, 1$$

L'équation (6) devient alors :

$$\frac{M\omega^2 r_o^2}{\epsilon} = \frac{3a^2}{r_o^2} \times 60 \sum_{x=1,2,4} 2f(a^2+3b^2+\frac{x^2 c^2}{9}) + \frac{1}{2}f(a^2+3b^2-3ab+\frac{x^2 c^2}{9}) + \frac{1}{2}f(a^2+3b^2+3ab+\frac{x^2 c^2}{9})$$

$$+ \frac{3a}{2b} \times 15 \sum_{x=1,2,4} 2g(a^2+3b^2-3ab+\frac{x^2 c^2}{9}) - 2g(a^2+3b^2+3ab+\frac{x^2 c^2}{9})$$

Dans ce cas, la distance maximum des atomes qui interviennent dans le calcul est de 6,75 Å.

$\omega = 2 \pi c k$ où k est l'énergie du mode A_2 de rotation à $q = 0$. Sa valeur est 102 cm^{-1} à 300 K. On détermine ϵ .

$\epsilon = 1,5 \times 10^{-13} \text{ erg}$
--

B) Sélénium amorphe.

ϵ étant déterminé, nous pouvons calculer la fréquence du mode de rotation dans le composé amorphe.

On admet que seuls les premiers seconds voisins interagissent de manières constructives et se placent dans les mêmes positions que pour le cristal trigonal, les distances étant dilatées.

Tous les atomes situés sur la même chaîne n'interviennent pas dans le calcul (voir paragraphe précédent).

Nous considérons par hypothèse que les atomes plus éloignés ne contribuent pas, pour deux raisons :

- le désordre donne alors des positions d'atomes aléatoires, l'interaction devient moins constructive,
- les distances augmentent notablement, et leur influence diminue (voir paragraphe précédent).

Donc quatre atomes seconds voisins déterminent l'énergie du mode de rotation dans l'amorphe. Ils sont à une distance telle que :

$$r_2^2 = 3b^2 + \frac{4c^2}{9} = a^2 + 3b^2 - 3ab + \frac{c^2}{9} = 3,75 \text{ \AA}^2$$

r_2 est aussi égal au rayon de Van der Waals :

$$r_1^2 = 3b^2 + \frac{c^2}{9} = 2,34 \text{ \AA}^2$$

On peut alors calculer les paramètres de la "pseudo-maille", on obtient :

$$a = 4,65 \text{ \AA}$$

$$b = 0,933 \text{ \AA}$$

$$c = 5,075 \text{ \AA}$$

En comparant au cristal trigonal, on remarque que a et c augmentent, et que b par contre diminue.

Le rayon de l'hélice caractérisé par b diminue car les potentiels attractifs créés par les atomes plus éloignés que les seconds voisins diminuent notablement.

L'expression permettant de calculer la fréquence de vibration compte-tenu des conditions précédentes s'écrit :

$$\frac{M_w^2 r_o^2}{\varepsilon} = \frac{3a^2 \times 60}{r_o^2} \times \frac{1}{2} f(a^2 + 3b^2 - 3ab + \frac{c^2}{9})$$

avec
$$f(a^2 + 3b^2 - 3ab + \frac{c^2}{9}) = f(r_o^2) = \left[\frac{3r_o^{14}}{r_o^{14}} - \frac{2r_o^{10}}{r_o^{10}} \right] = 1$$

On détermine ainsi :

$k \approx 57 \text{ cm}^{-1}$

Cette valeur est en bon accord avec celle trouvée expérimentalement : 60 cm^{-1} à 300 K.

En conclusion, le pic à 60 cm^{-1} à 300 K et 62 cm^{-1} à 4,2 K, dans les spectres d'absorption du sélénium amorphe est bien lié au mode de rotation des chaînes.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - E.H. AMRHEIN, H. EIL, J. Phys. Chem. Solids 32 (1971), 1925.
- 2 - P.C. TAYLOR, S.G. BISHOP et D.L. MITCHELL, Solid State Comm. 16 (1975), 167.
- 3 - G. LUCOVSKY dans "The Physics of selenium and tellurium", édité par W.C. Cooper (Pergamon, Oxford, 1969), p. 223.
- 4 - A. MOORADIAN et G.B. WRIGHT, dans Ref. 3, p. 269.
- 5 - J. CORNET et D. ROSSIER, Proc. 5th Int. Conf. on Amorphous Semiconductors, Garmich-Partenkirchen, sept. 1973, p. 267.
- 6 - R.B. STEPHENS, Journal non-Crystalline Solids 20 (1976), 75.
- 7 - H.E. SWANSON, N.T. GILFICH, G.H. UGRINIC, N.B.S. Circular 539 (1955).
- 8 - H. BORN et K.HUAND, Dynamical theory of cristal lattices, Oxford, Clarendon Press, 1954.

FAR INFRARED OPTICAL ABSORPTION OF AMORPHOUS Se AND $\text{Se}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}$

A. RIBEYRON and J.M. LAURANT

Centre de Recherches sur Les Très Basses Températures - C.N.R.S., B.P. 166, 38042 Grenoble, France

Received 12 June 1974

The optical absorption of amorphous Se and $\text{Se}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}$ has been measured in the range 10 to 110 cm^{-1} at 4.2 K, 77 K and 300 K. The main characteristic of the spectra at all temperatures consists of two lines at about 65 cm^{-1} and 100 cm^{-1} .

In the crystals the presence of symmetries does not permit coupling between electromagnetic waves and acoustic phonons but in the amorphous materials, the lack of symmetry allows electromagnetic radiation to couple with all vibrational modes, and one can thus deduce the spectral density of these modes from the absorption spectra.

We have measured the optical absorption of Se and $\text{Se}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}$ in the far infrared using a Michelson interferometer. Two specimen thickness were used 0.35 mm + 1.1 mm for Se and 0.37 + 1.0 mm for $\text{Se}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}$ in order to cover the frequency range (10 to 110 cm^{-1}) of interest. Temperatures of 4.2 K, 77 K and 300 K were obtained in a cryostat with cooled windows, the sample being cooled by exchange gas ensuring good temperature definition. A germanium bolometer at 1.9 K gave a good signal to noise ratio. We have used two beam-splitters covering the frequency range of interest (50 μ and 25 μ thick). The resolution was 1.7 cm^{-1} . The transmission of the samples is given by taking the ratio of the spectral intensity values obtained with a sample to that without sample.

The interference fringes obtained by reflexion on the parallel faces of the sample enabled us to deduce the value of the refractive index. This latter is of the order of some percent around 2.4. From this variation we can compute the true value of the absorption using the following relations, which are valid only for small changes of the derivative of the refractive index dn/dk

$$T = \frac{A}{\text{ch } X - \cos Y} \approx \frac{A}{\text{sh } X} (1 + 2e^{-X} \cos Y)$$

$$A = \frac{8n^2}{(n^2 - 1)^2}, \quad X = \alpha e + 2 \log \left(\frac{n+1}{n-1} \right), \quad Y = 4 \pi n e k$$

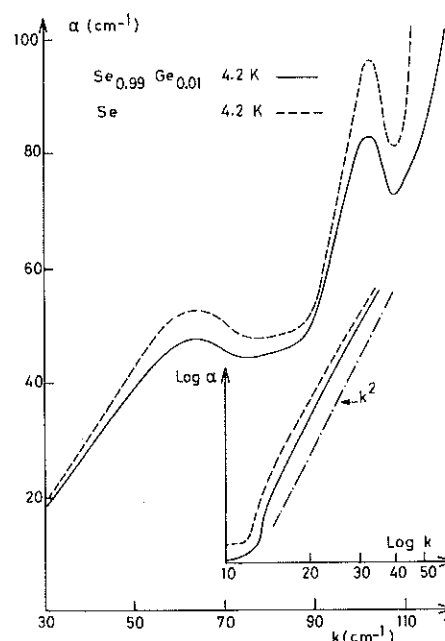


Fig. 1. Absorption in amorphous Se and $\text{Se}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}$ at 4.2 K.

where T is the measured transmission, e the sample thickness, k the wave number, α the absorption coefficient and n the refractive index.

The analysis of the absorption spectra of the amorphous Se and $\text{Se}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}$ at 4.2 K (see fig. 1), shows in the low frequency region ($k < 40 \text{ cm}^{-1}$) a usual dependence of the absorption which is nearly proportional to k^2 , with a more rapid variation below 15 cm^{-1} [1, 2]. The change in the frequency dependence occurring at 15 cm^{-1} corresponds to phonons having a wavelength of 25 Å. We have used for this determination a sound velocity $v = 1.19 \times 10^5 \text{ cm/s}$ for

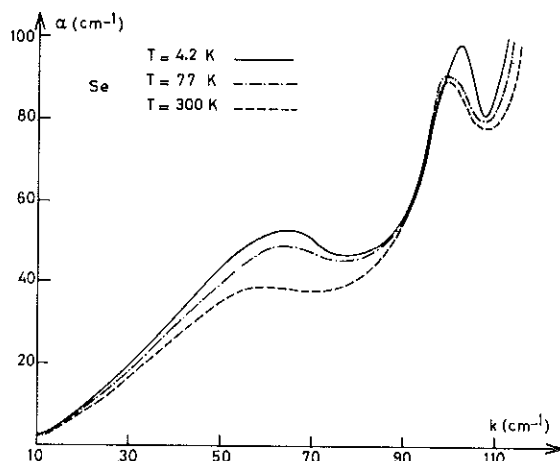


Fig. 2. Absorption in amorphous Se at 4.2 K, 77 K and 300 K.

the high frequency region there are two absorption lines at 65 cm^{-1} and 102 cm^{-1} , the line at 65 cm^{-1} is much broader than that at 102 cm^{-1} .

The work of Lucovsky [3] indicates that crystalline selenium exists in two forms: trigonal (chain structure) and monoclinic (ring structure). One absorption peak occurs at 97 cm^{-1} (for $T = 300\text{ K}$) in the monoclinic Se spectrum. We have attributed this peak to molecular vibration modes corresponding to Se_8 rings. In trigonal selenium, one absorption peak appears at 102 cm^{-1} in the 300 K spectrum. This peak corresponds to the lower energy optic mode of the chains, and its energy is independent of the binding between atoms in the chain, but depends strongly on the interaction between neighbouring chains [4].

Amorphous selenium is composed of a mixing of long chains and Se_8 rings [3, 5]. Lucovsky has attributed the 97 cm^{-1} mode at 300 K, identical with the peak at 102 cm^{-1} which we have observed at 4.2 K, to a molecular mode of the Se_8 rings. Moreover [6] the addition of a low concentration of germanium creates

bonds between the chains, each Ge atom being coordinated to four Se atoms. Thus the 102 cm^{-1} absorption peak can be attributed to the Se rings. The Se_8 molecular mode is not very sensitive to the amorphous character of the material: the linewidth of the peak remains narrow and this peak is changed very little by the addition of Ge atoms.

We attribute the 65 cm^{-1} absorption peak to vibration modes of the chains. The shift of the 102 cm^{-1} peak in trigonal crystalline selenium to 65 cm^{-1} and the large width of this line can be interpreted as due to the amorphous state. The interaction between the chains are in this case random and the interaction energy decreases.

The temperature dependencies of the absorption spectra of the amorphous Se and $\text{Se}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}$ are identical (see fig. 2) the absorption decreases when the temperature increases. This behaviour, different to that of collective modes, is to be compared to that of localised modes in the crystal [7]. It would thus seem that the modes attributed to the chains and rings in amorphous selenium are of a localised character and depend strongly on the local structure.

References

- [1] W. Bagdade and R. Stolen, *J. Phys. Chem. Solids* **29** (1968) 2001.
- [2] J. Blanc, D. Brochier and A. Ribeyron, *Phys. Lett.* **31A** (1970) 483.
- [3] G. Lucovsky, *The physics of Se and Te*, Proc. Intern. Symp., Montréal, October (1967).
- [4] M. Hullin, *thèse*, Paris (1963).
- [5] J. Cornet and Rossier, *Proc. 5th Intern. Conf. on Amorphous and liquid semiconductor*, September (1973).
- [6] P. Tronc, M. Bensoussan, A. Brenac and Sebenne, *Phys. Rev. B* **8** (1973) 5947.
- [7] R.W. Alexander, A.E. Hughes and A.J. Sievers, *Phys. Rev. B*, **4** (1970) 1563.

CHAPITRE V

SPECTRES D'ABSORPTION DES ALLIAGES $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$

($x = 1 \%$, 4% , 10% , 16% , 20% , 30%) ET INTERPRETATION

- I - GENERALITES
- II - ANALYSE DES SPECTRES D'ABSORPTION
 - A) LE PIC A 103 cm^{-1}
 - B) LE PIC A 102 cm^{-1}
 - C) PHONONS ACOUSTIQUES
 - D) IDENTIFICATION DE L'EXCES PAR RAPPORT A LA CONTRIBU-
TION ACOUSTIQUE POUR $x = 10 \%$ ET 16%
 - E) LE PIC A 62 cm^{-1}
 - F) CONCLUSION
- III - DEPLACEMENT DU PIC A 62 cm^{-1} ANALYSE THEORIQUE
- IV - MODELE DE STRUCTURE MOLECULAIRE
- V - RESEAUX DESORDONNES ET MODES ACOUSTIQUES

I - GENERALITES

Les conditions expérimentales sont contenues dans une annexe à la fin de ce mémoire.

Seuls, les résultats à 4,2 K sont étudiés de manière systématique, ce qui facilite :

- la comparaison des résultats,
- l'élimination de pics d'absorption dus à des bandes multiphonons, en particulier pour $k > 60 \text{ cm}^{-1}$ et pour les échantillons avec $x \geq 10 \%$ où l'absorption croît en fonction de la température.

Les résultats à 300 K et 77 K seront malgré tout très utiles dans la partie basse fréquence et interviendront dans la compréhension ou la justification de la décomposition des spectres.

II - ANALYSE ET INTERPRETATION DES SPECTRES D'ABSORPTION

- Pour les faibles concentrations (1 et 4 % de Ge) : les deux pics, apparaissant dans le sélénium pur, subsistent : un à 62 cm^{-1} , l'autre à 102 cm^{-1} .

- Pour les fortes concentrations (30 %, 20 %, 16 % de Ge) : un seul pic défini existe à 103 cm^{-1} , sous forme d'un épaulement accentué pour la concentration 10 %.

A) Le pic à 103 cm^{-1} .

Le pic à 103 cm^{-1} qui apparaît très clairement dans le spectre d'absorption de l'alliage SeGe 30 % (fig. 5), n'a certainement pas la même origine que le pic trouvé dans le sélénium à 102 cm^{-1} . En effet, son intensité est dix fois plus importante et sa largeur est double, alors que la concentration relative en sélénium diminue. Les résultats obtenus à l'aide de diverses techniques (chapitre III) indiquent la présence prépondérante de tétraèdres GeSe_4 dans cet alliage. C'est pourquoi nous examinons les modes de vibration de cette molécule.

Les modes normaux de vibration de la molécule XY_4 sont reportés sur la figure 1.

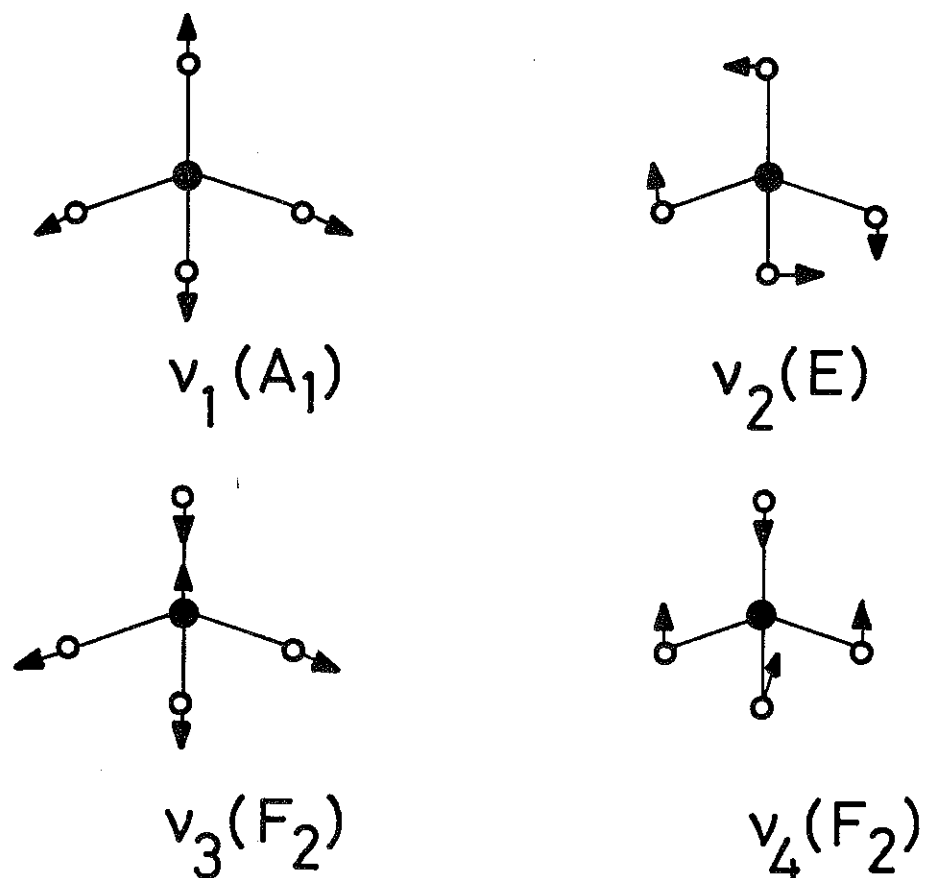


fig.1

v_1 , v_2 , v_3 et v_4 sont actifs dans la diffusion Raman, seuls sont actifs v_3 et v_4 dans l'absorption infrarouge.

Pour déterminer ces fréquences, dans le cas de la molécule $GeSe_4$, nous employons la méthode suggérée par LUCOVSKY⁽²⁾. Il compare les fréquences de vibration de "pseudo-molécule" identique comme $GeCl_4$, GeI_4 , etc... Nous appliquons cette méthode en nous appuyant sur les résultats obtenus pour GeS_2 amorphe.

L'énergie de ces modes est proportionnelle à :

$$\left(\frac{k(X,Y)}{M_y}\right)^{1/2}$$

$k(X,Y)$ est la constante de force entre les atomes X et Y ;

M_y est la masse de l'atome Y.

Connaissant $k(Ge,S)$, $k(Se,Se)$ et $k(S,S)$, et en nous référant à SOMYAJULU⁽³⁾, on a :

$$k(X,Y) = [k(X,X) \times k(Y,Y)]^{1/2}$$

On peut ainsi déterminer le rapport des fréquences de vibration des molécules GeS_4 et $GeSe_4$ dans les composés $GeSe_2$ et GeS_2 .

$$\frac{V(GeSe)}{V(GeS)} = 0,6$$

On trouve ainsi :

$$V_1(Ge,Se) = 197 \text{ cm}^{-1}$$

$$V_2(Ge,Se) = 217 \text{ cm}^{-1}$$

$$V_4(Ge,Se) = 96 \text{ cm}^{-1}$$

V_1 et V_2 correspondent à deux fréquences de vibration trouvées par TRONC⁽⁴⁾, respectivement à 195 cm^{-1} et 215 cm^{-1} . Ainsi, la méthode utilisée vérifie bien les résultats.

Le pic à 103 cm^{-1} est proche du mode V_4 ainsi trouvé (96 cm^{-1}). La différence est, en fait, plus minime, car nous reportons les mesures effectuées à 4,2 K. A une température de 300 K, le pic se déplace à 100 cm^{-1} .

Aussi, nous affectons le pic à 103 cm^{-1} au mode de vibration V_4 du tétraèdre $GeSe_4$.

Ce mode est de type moléculaire et l'on peut assimiler cette raie à une gaussienne⁽⁵⁾ (comme précédemment pour le sélénium pur).

On peut écrire l'intensité sous la forme :

$$I = I_0 e^{-\frac{(k - k_0)^2}{\sigma_0^2}}$$

I_0 est l'intensité maximum ;

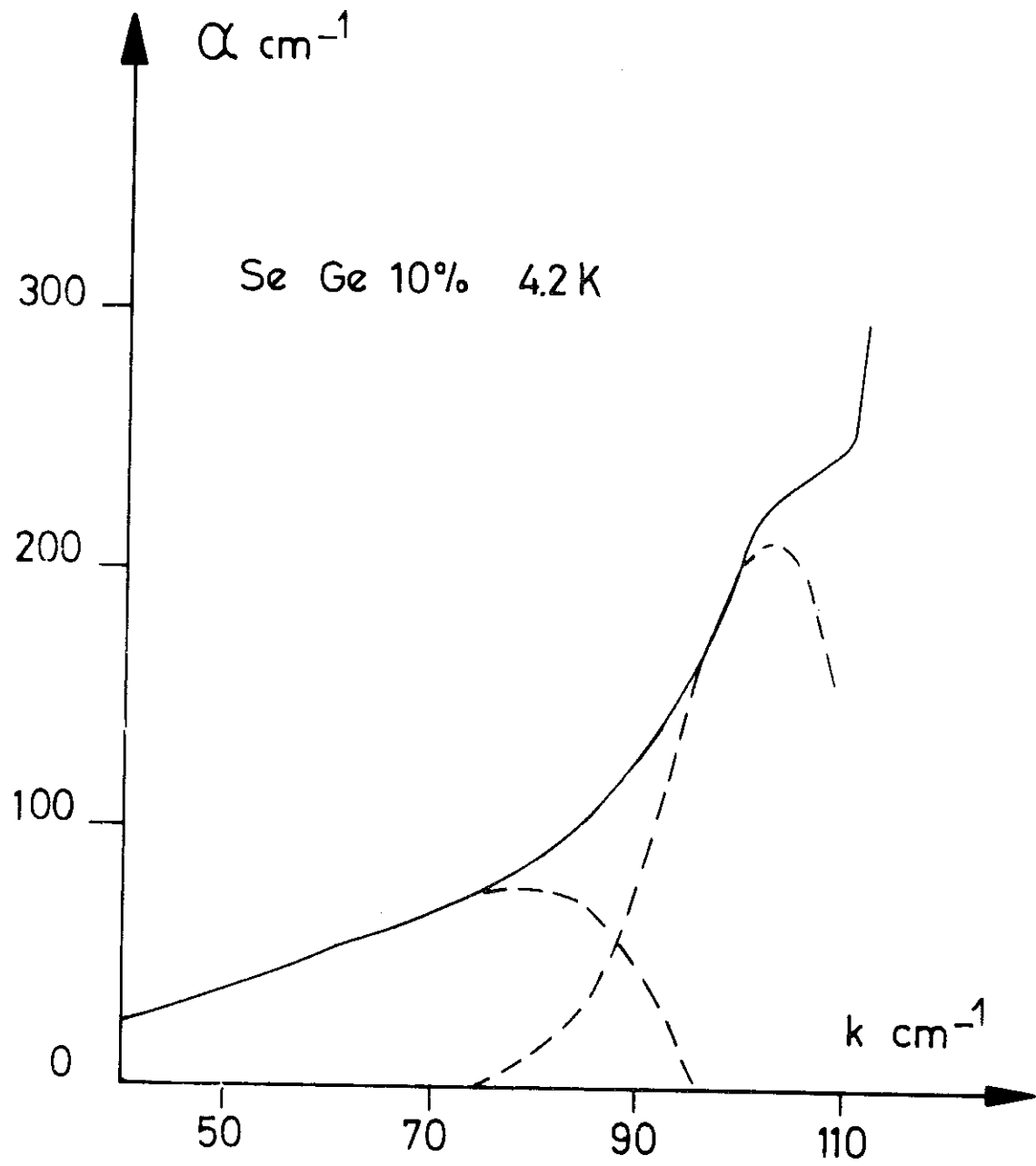


FIGURE 2

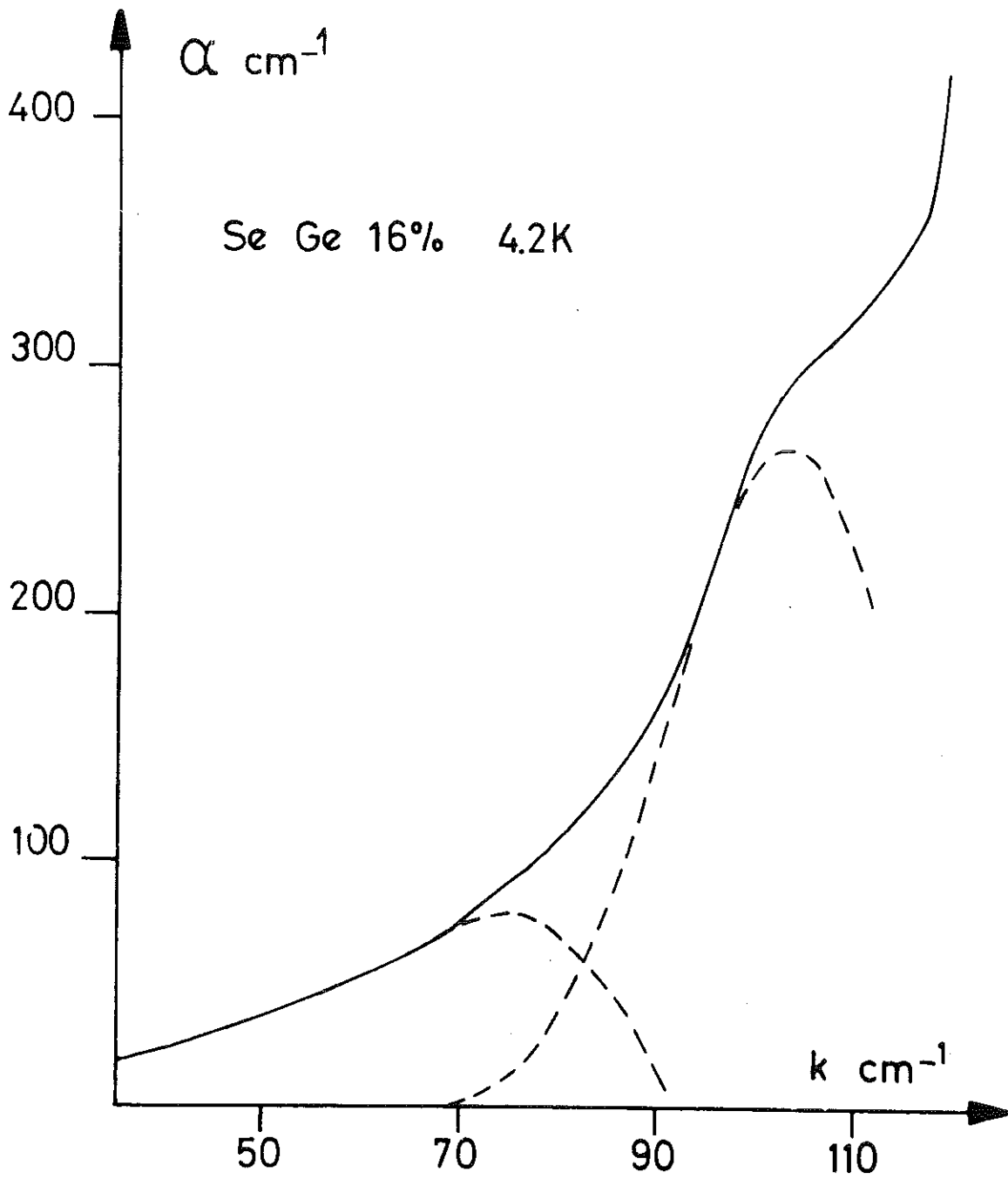


FIGURE 3

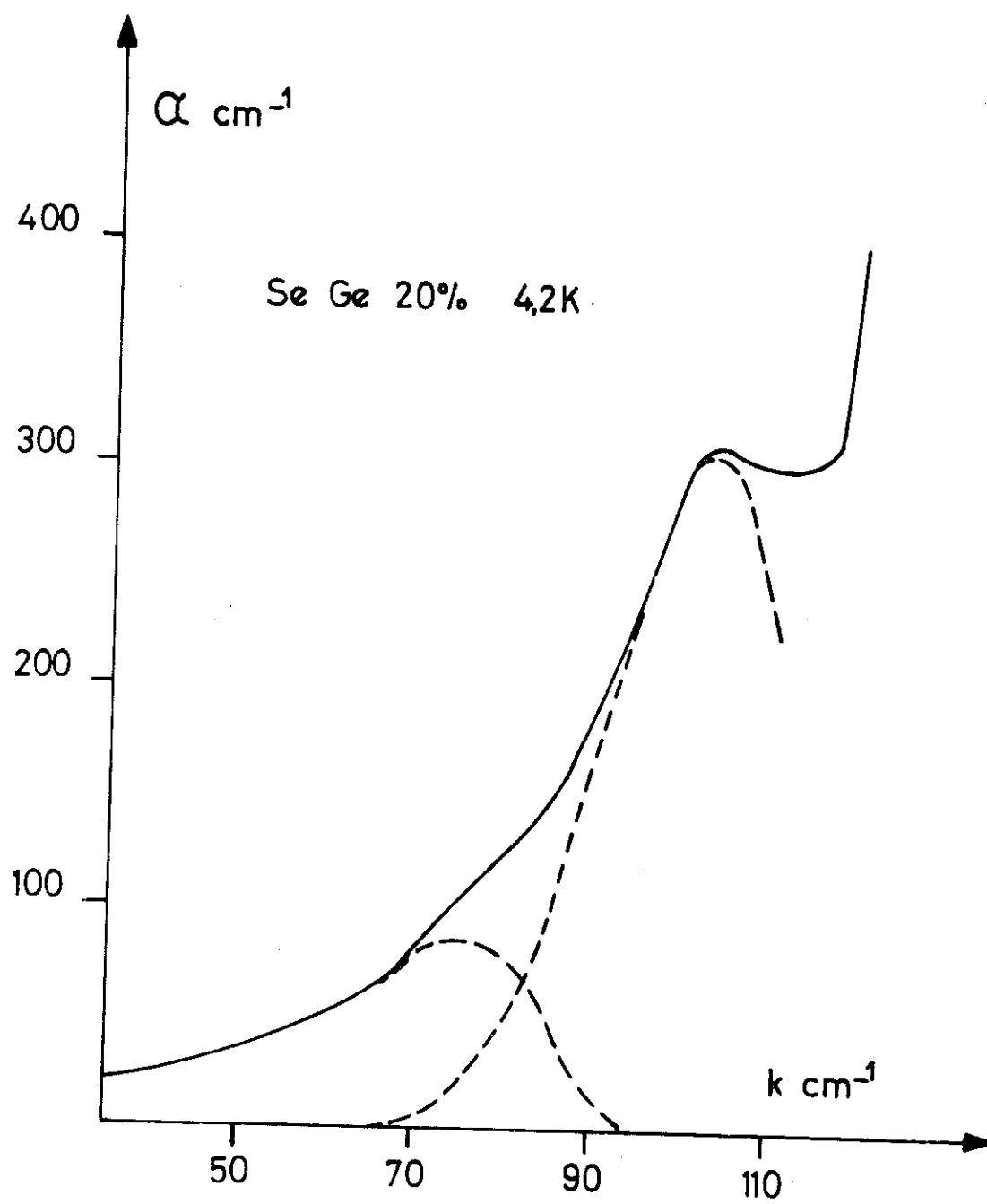


FIGURE 4

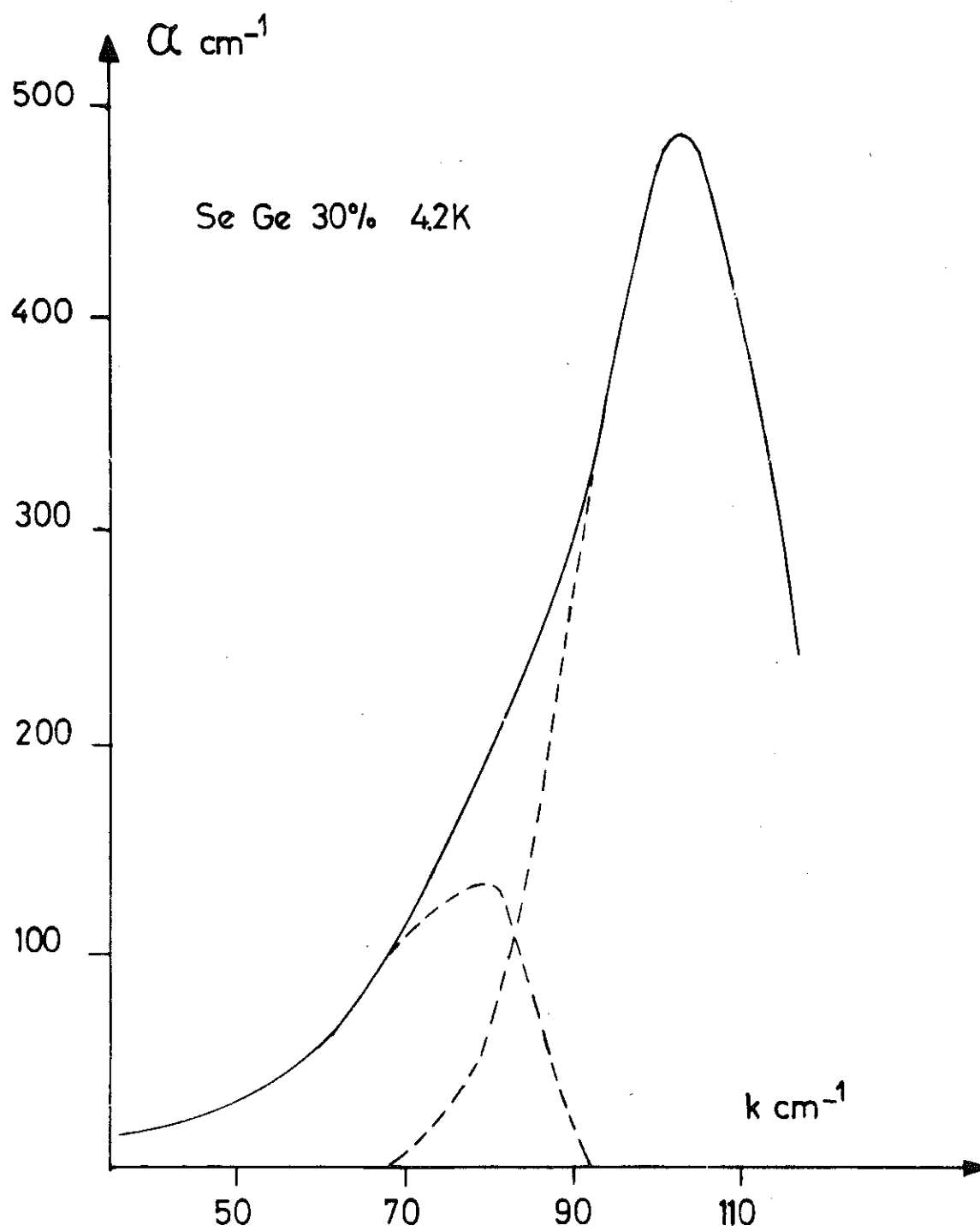


figure 5

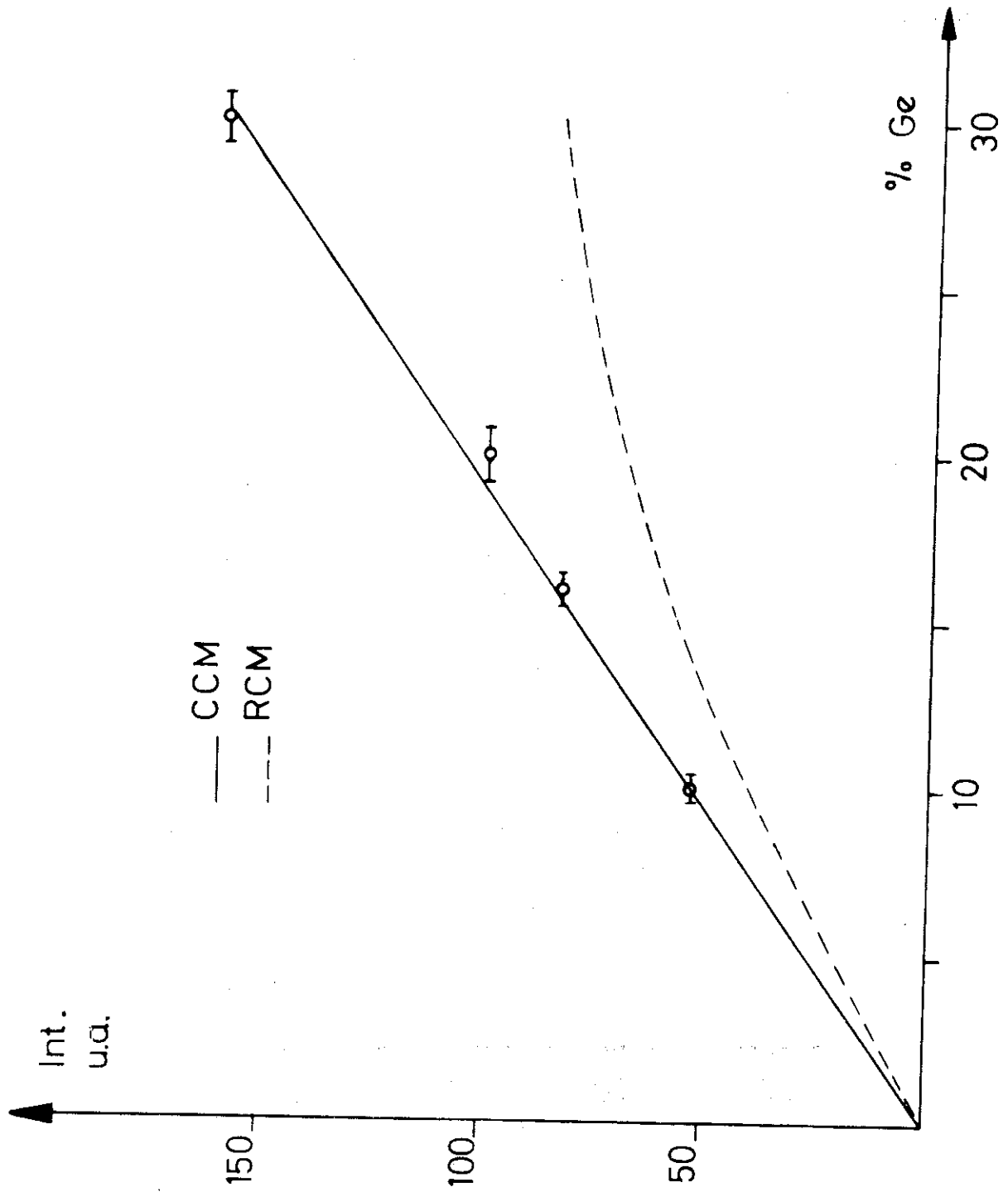


FIGURE 6

σ_0 est la largeur de la raie ;

k_0 est l'énergie du maximum.

L'intensité totale est alors proportionnelle au produit $I_0 \times \sigma_0$.
Pour chaque concentration, figures 2,3,4,5, le pic d'absorption a été décomposé.

Nous reportons dans le tableau ci-dessous les principaux résultats.

x en %	I_0 en cm^{-1}	σ_0 en (cm^{-1})	Intensité totale
10	215	25,5	54,8
16	260	32	83
20	305	32	97,5
30	515	33	165

Nous reportons sur la figure 6, l'intensité totale du pic à 103 cm^{-1} en fonction de la concentration en Germanium, nous obtenons une variation linéaire. L'intensité est évidemment proportionnelle au nombre de tétraèdres GeSe_4 . En conséquence, chaque atome de Ge se réticule à quatre atomes de Se pour former un tétraèdre GeSe_4 et nous avons une dilution complète du Germanium dans le Sélénium. Ce résultat est en accord avec le "chain crossing model".

Dans l'hypothèse du "random crossing model" où toutes les liaisons sont équiprobables et où il y a possibilité de liaison Ge-Ge, la variation de l'intensité du pic à 103 cm^{-1} serait plus faible. En effet, le nombre de liaisons GeSe pour le modèle "C.C.M." est :

$$4x$$

Le nombre de liaisons GeSe pour le modèle "R.C.M." est :

$$\frac{4x(1-x)}{1+x} \quad (6)$$

On peut ainsi reporter la variation de l'intensité du pic à 103 cm^{-1} pour chaque modèle (figure 6). Nous remarquons en particulier, que celle-ci devrait être deux fois plus faible pour $x = 30 \%$ si le modèle R.C.M. était applicable.

En conclusion : le modèle C.C.M. est bien vérifié.

B) Le pic à 102 cm^{-1} .

Ce pic est caractéristique des anneaux Se_8 (chapitre IV). Il existe pour les concentrations 1 % et 4 %.

La présence d'un pic à 103 cm^{-1} pour les concentrations supérieures ou égales à 10 % ne nous permet pas de déterminer a priori l'intensité du pic à 102 cm^{-1} . Les tétraèdres GeSe_4 ne disparaissent pas brutalement. Le pic à 103 cm^{-1} contribue cependant à l'absorption dans cette gamme de fréquence.

Nous supposons que la variation linéaire de l'intensité de ce dernier se poursuit pour les faibles concentrations. Cette hypothèse est raisonnable, car l'absence de liaison Ge-Ge pour $x \geq 10\%$, ne peut être que renforcée pour les plus faibles concentrations.

En conséquence, nous décomposons nos spectres dans la partie hautes fréquences ($k > 80\text{ cm}^{-1}$) pour SeGe 1% et SeGe 4 % en enlevant la contribution due à la présence de tétraèdres GeSe_4 (figures 7 et 8). L'intensité du pic à 103 cm^{-1} est normée de telle façon que sa valeur évolue de manière linéaire en fonction de la concentration en Ge, en accord avec le modèle C.C.M.

Le pic à 102 cm^{-1} est maintenant bien spécifié, et son intensité déterminée. On en déduit la variation du pourcentage de sélénium dans les anneaux Se_8 pour $x = 1\%$ et 4% .

Remarque : pour $x = 10\%$, ainsi que pour les concentrations supérieures, tous les anneaux Se_8 ont disparu.

On constate que, l'intensité du pic diminue en fonction de la concentration en Ge. Mais nous n'avons pas pu expérimentalement trouver la concentration exacte où disparaît ce pic. Nous verrons, lors de l'établissement du modèle de structure que cette concentration pourra tout de même être estimée.

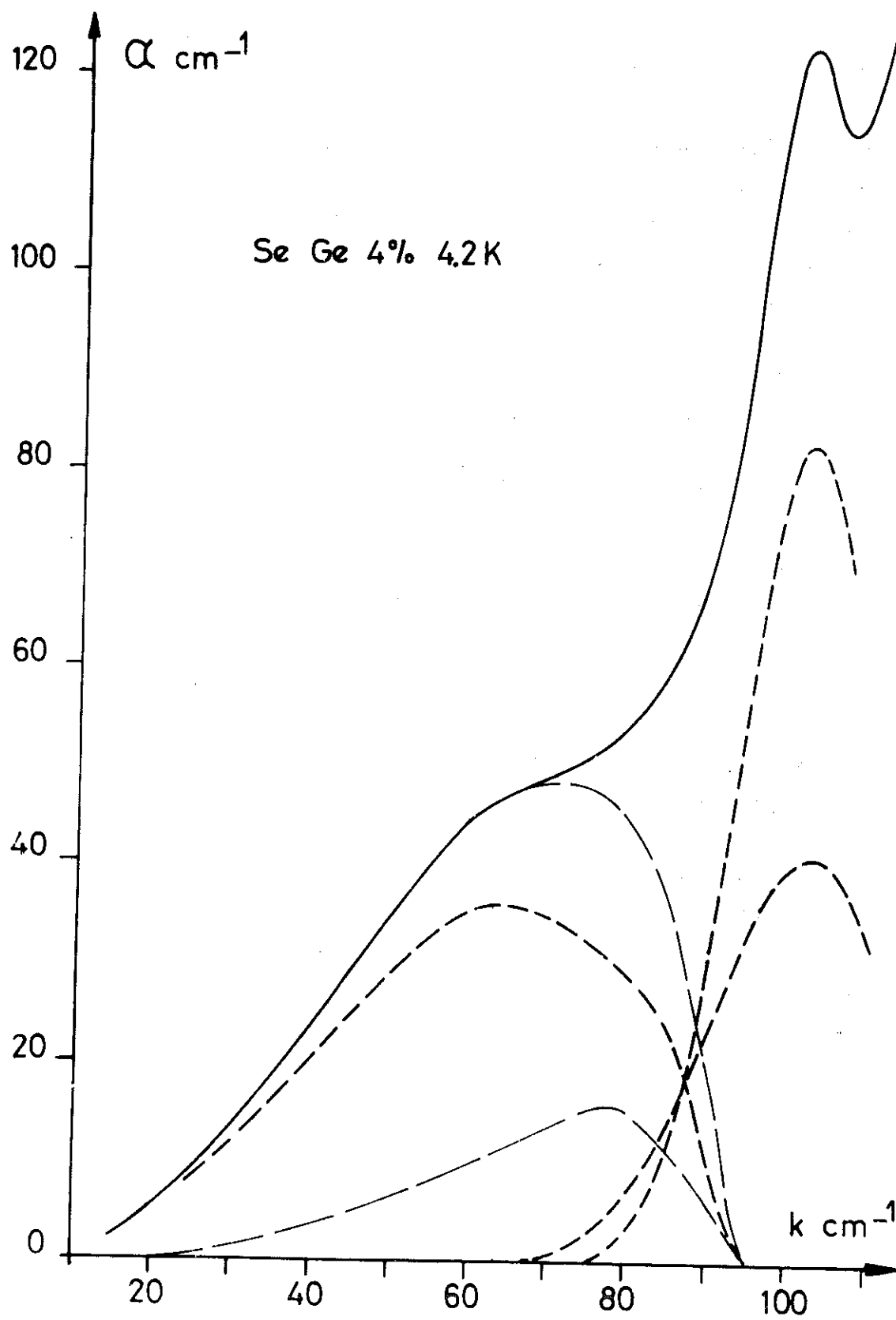


FIGURE 7

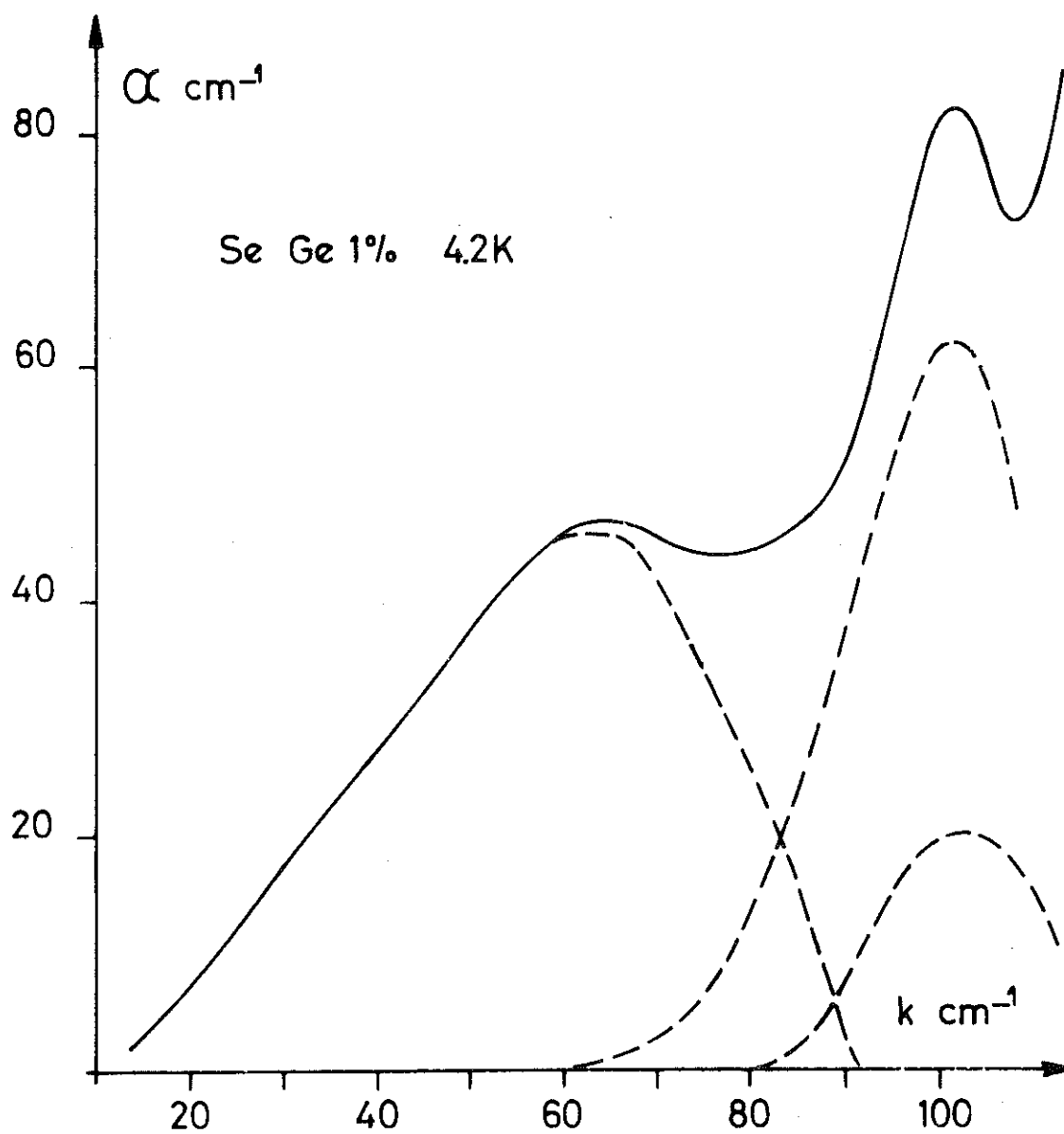


FIGURE 8

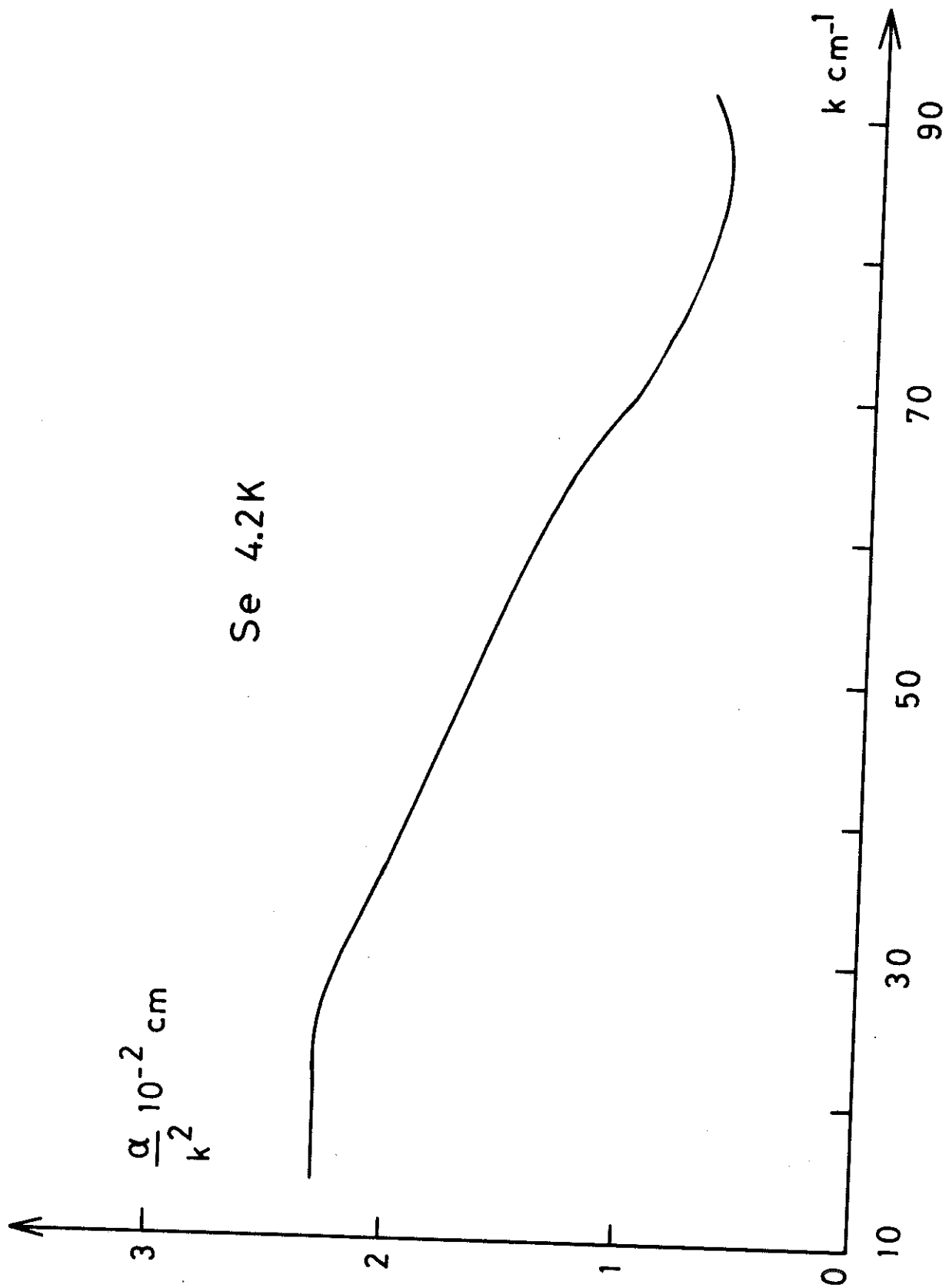


FIGURE 9

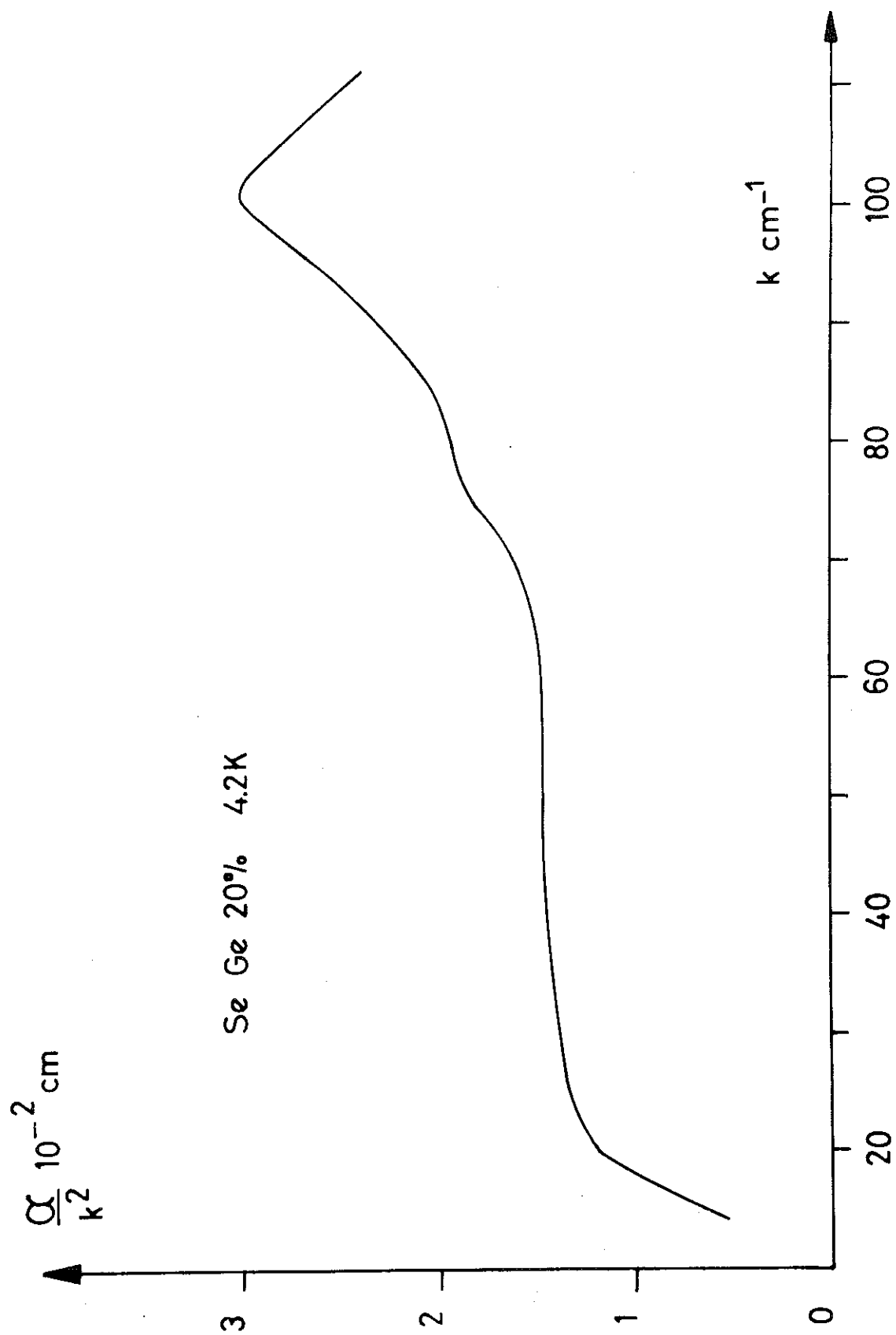


FIGURE 10

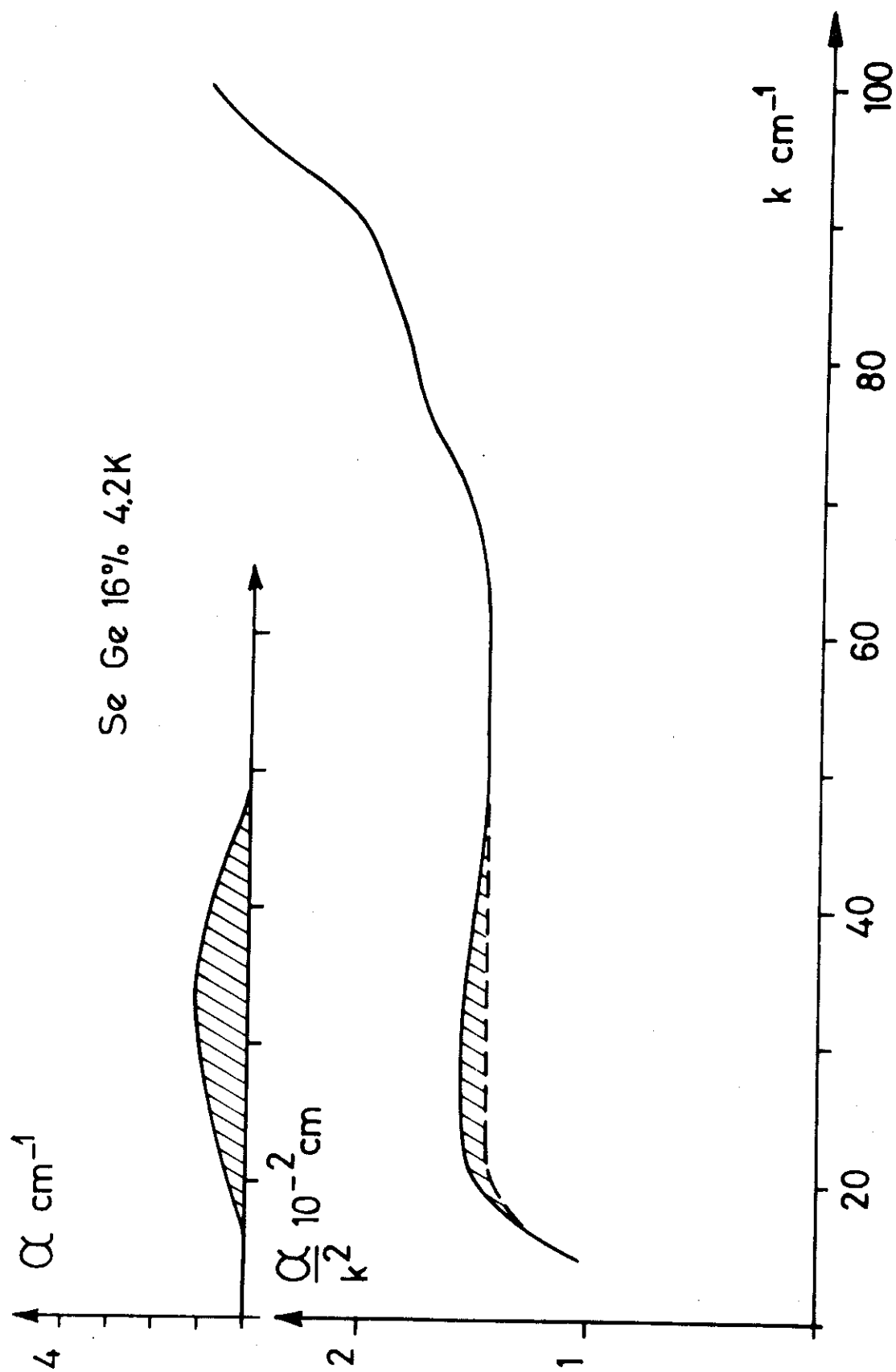


FIGURE 11

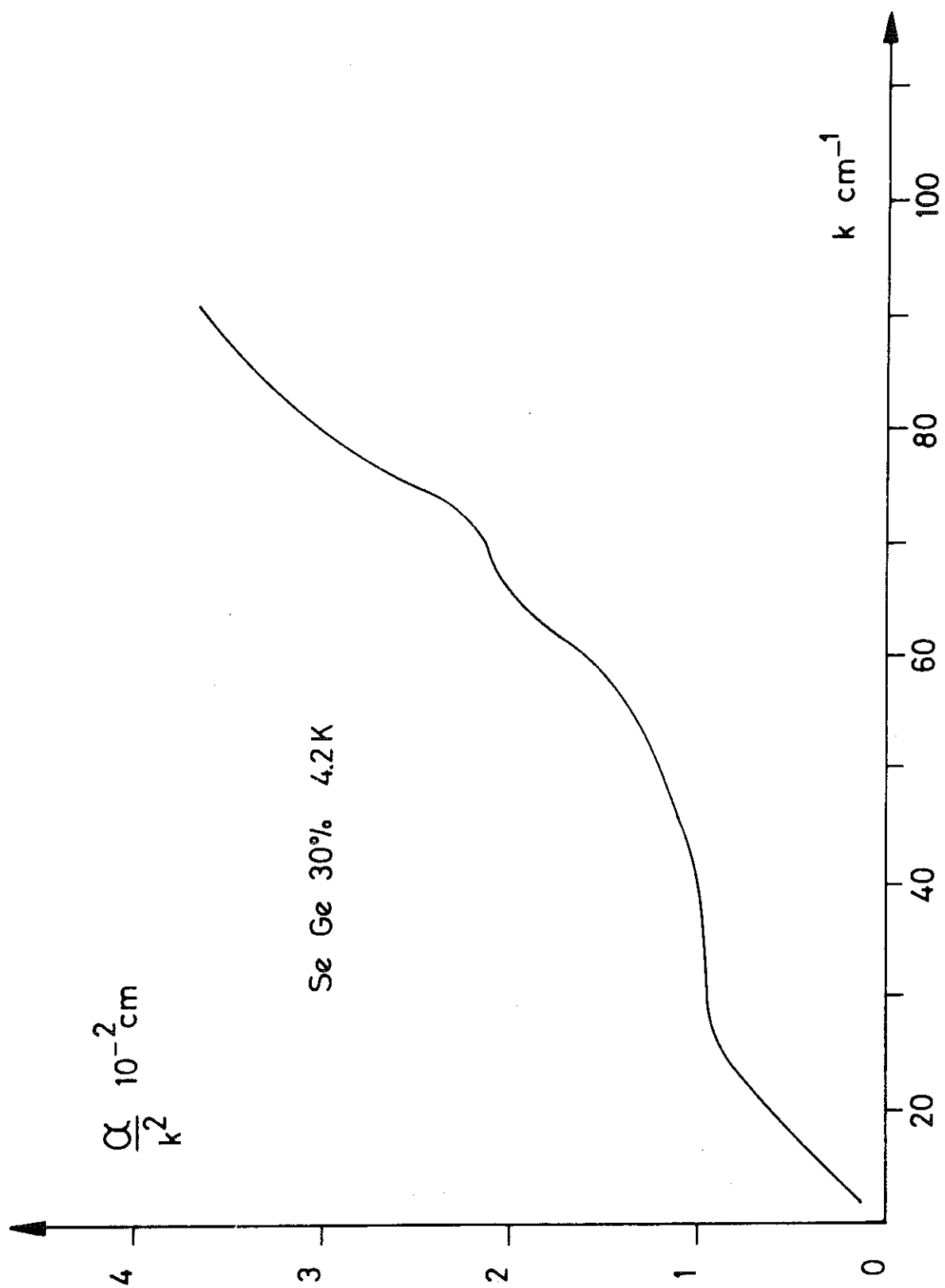


FIGURE 12

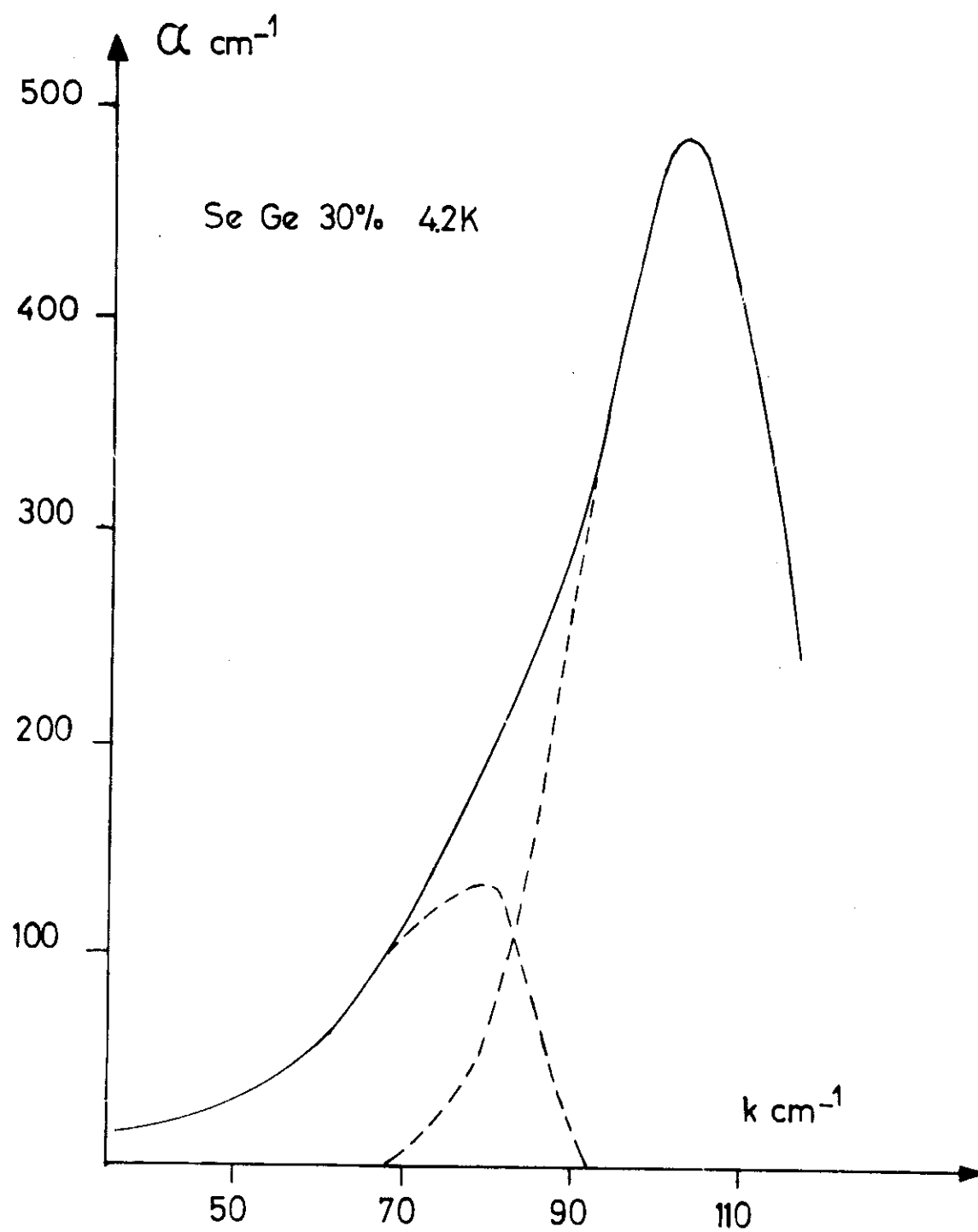


FIGURE 13

C) Phonons acoustiques.

L'analyse des spectres basses fréquences ($k < 80 \text{ cm}^{-1}$) d'échantillons amorphes tels que SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 ...^{(7),(8)}, montre une dépendance en k^2 de l'absorption pour des fréquences tel $\omega < \omega_D$ (ω_D , fréquence de Debye). Cette dernière est liée au couplage photon-phonons acoustiques, la densité d'état de ceux-ci variant en k^2 . C'est l'interprétation la plus couramment admise dans la littérature⁽⁷⁾⁽⁸⁾. Il se révèle que l'absorption correspondante est indépendante de la température. C'est une propriété intéressante.

Nous avons tracé pour chaque échantillon la courbe $\frac{\alpha}{k^2}$ en fonction de k :

- Concentrations 0 %, 1 %, 4 % :

Pour ces concentrations, aucune partie constante n'apparaît, en particulier, pour le Sélénium (figure 9). La courbe est décroissante, sauf peut-être dans la partie basse fréquence ($k < 25 \text{ cm}^{-1}$) mais sur une plage trop faible pour pouvoir conclure.

La dépendance en fonction de la température de l'absorption reste importante comme pour le Sélénium.

Donc, aucune propriété corrélée à une absorption liée aux phonons acoustiques n'existe pour ces concentrations.

- Concentrations 10 %, 16 %, 20 % et 30 % :

Inexistence de plateau bien défini pour $x = 10 \%$, par contre pour $x = 16 \%$ (excepté un léger excès à basse fréquence) et pour $x = 20 \%$ une partie constante se manifeste clairement entre 25 cm^{-1} et 65 cm^{-1} (figures 10,11). Ce plateau est toujours présent pour $x = 30 \%$ (figure 12), mais sur une plage de fréquence réduite, cette contraction apparente est plus particulièrement liée à l'intensité importante du pic à 103 cm^{-1} , pour cette concentration.

Notons que la température n'est pas un facteur influent (pour $k < 65 \text{ cm}^{-1}$) pour ces échantillons.

Il est clair qu'une composante acoustique se manifeste dans ces spectres et semble liée aux tétraèdres GeSe_4 .

Cette contribution est limitée vers les hautes fréquences. Elle est visible nettement dans les spectres $\alpha(k)$ décomposés pour les quatre concentrations (voir en particulier figure 13). On remarque que celle-ci passe par un maximum pour k peu différent de 75 cm^{-1} . Ce dernier est

également visible dans les diagrammes en $\frac{\alpha}{k^2}$ sous forme du premier pic limitant la loi en k^2 vers les hautes fréquences. Son importance croît nettement en fonction de la concentration (voir en particulier, figure 12).

Nous interprétons ce maximum d'absorption dans la contribution acoustique, comme étant attaché à la forte densité d'état des branches transverses acoustiques en bord de zone. Ce point est traité dans une publication annexée à ce chapitre :

"Specific Heat exces in Se and Se_{0,84}Ge_{0,16} Glasses : relationship to far infrared-absorption".

Dans la partie basse fréquence du spectre (k inférieur à 25 cm^{-1}) l'absorption décroît rapidement et se révèle comme un décrochement important à la loi en k^2 dans la partie basse fréquence, ce comportement se retrouve pour SiO₂ et GeO₂⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾.

L'interprétation proposée est la suivante : l'absorption induite par les phonons acoustiques est provoquée par la présence de défauts chargés. Ceux-ci permettent le couplage photon-phonon par création d'un vecteur dipolaire électrique induit : lorsque la longueur d'onde des phonons créés devient de l'ordre de grandeur de la distance entre ces défauts, le milieu apparaît alors comme neutre. L'absorption correspondante décroît plus rapidement. Cette interprétation un peu restrictive, car limitée à l'existence de défauts chargés statiques, peut être étendue à la notion de défauts de charges dynamiques, apparaissant lors des vibrations du réseau désordonné. Nous pouvons ainsi définir une longueur de corrélation.

Connaissant la vitesse du son dans les alliages Se_{1-x}Ge_x, STOURAC⁽⁹⁾, nous calculons la longueur d'onde des phonons où l'absorption décroche à la loi en ω^2 : les fréquences correspondantes sont déterminées dans les diagrammes $\frac{\alpha}{k^2}$. En conséquence, on peut en déduire l_0 , longueur de corrélation.

x %	k cm ⁻¹	v _{son} cm/s 10 ⁵	l ₀ en Å
10	16	1,30	27 Å
16	19	1,35	24 Å
20	21	1,40	22 Å
30	26	1,50	19 Å

l_0 ainsi défini est la longueur à partir de laquelle le matériau apparaît neutre. Etant donné que dans les cristaux les phonons acoustiques ne sont pas couplés aux ondes électromagnétiques, nous mettons en évidence des domaines où l'ordre se rapproche du cristal, ou, d'une façon plus exacte le désordre diminue localement.

Nous remarquons que cette longueur évolue en fonction de la concentration, nous interprétons cet effet dans le chapitre modèle. La longueur ainsi trouvée est du même ordre de grandeur que celle déterminée pour SiO_2 et GeO_2 ⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾. La taille des domaines ainsi définie est très proche des modèles "microcristallites".

D) Identification de l'excès pour $x = 10 \%$ et $x = 16 \%$.

En supposant que la contribution de Debye se poursuit en k^2 dans la zone de basse fréquence, nous pouvons déterminer cet excès pour $x = 10 \%$ et 16% (figures 14 et 15) et reporter cet excès en $\alpha(k)$. Nous trouvons un pic bien défini à 40 cm^{-1} pour $x = 10 \%$, et un pic bien défini à 33 cm^{-1} pour $x = 16 \%$, notons que cette bande d'absorption a une intensité très faible 5 cm^{-1} au maximum pour $x = 10 \%$, et 1 cm^{-1} maximum pour $x = 16 \%$, ce qui explique en particulier leur absence apparente dans les courbes $\alpha(k)$ correspondantes.

Ce pic peut être attribué au mode de rotation des chaînes libres de Se ; son énergie dépend uniquement de l'interaction avec ces seconds voisins.

- pour $x = 10 \%$, ceux-ci sont à $3,80 \overset{\circ}{\text{A}}$,
- pour $x = 16 \%$, ils sont à $3,84 \overset{\circ}{\text{A}}$.

L'interaction diminue ainsi que l'énergie du mode. Nous verrons dans l'étude théorique que ce déplacement est bien interprété.

Une constatation expérimentale donne un argument supplémentaire à l'origine de ce pic.

Pour la concentration $x = 10 \%$ l'effet de la température sur le pic d'absorption à 40 cm^{-1} est identique à celui observé pour le pic à 62 cm^{-1} . L'intensité de celui-ci diminue de l'ordre de 30% quand la température varie de $4,2 \text{ K}$ à 300 K . Pour la concentration $x = 16 \%$ cet effet n'est pas mesurable : l'intensité de l'excès devenant très faible.

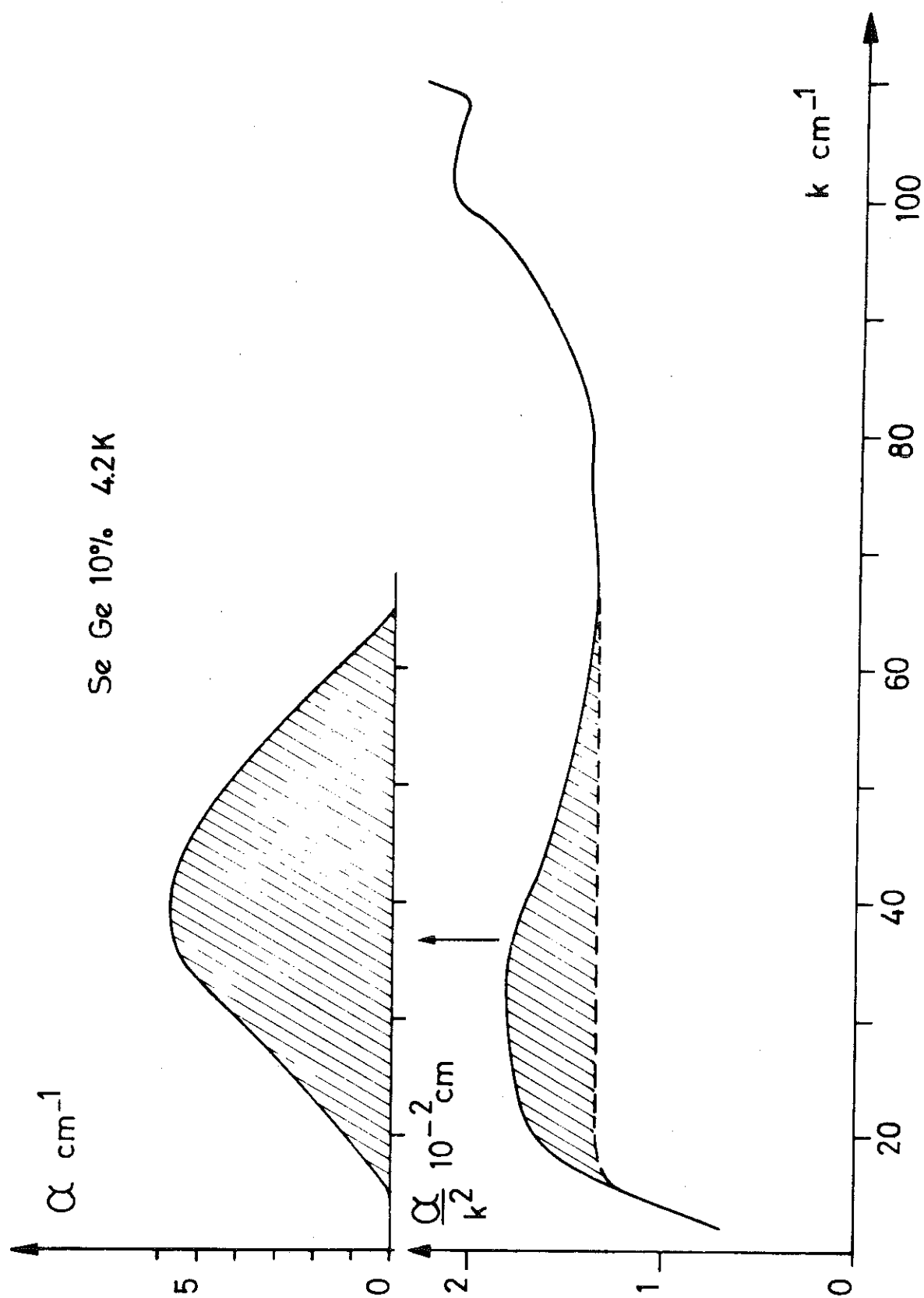


FIGURE 14

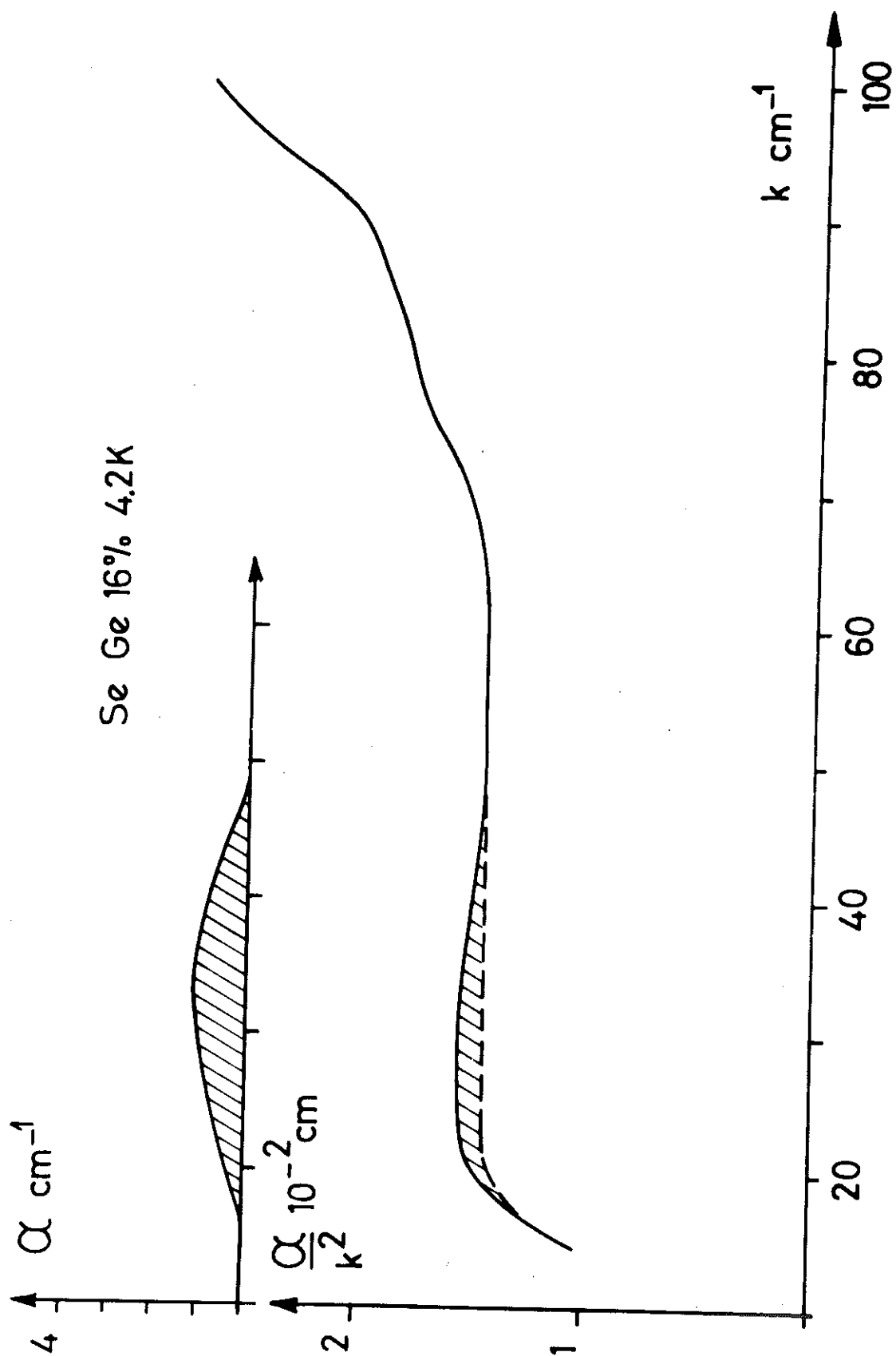


FIGURE 15

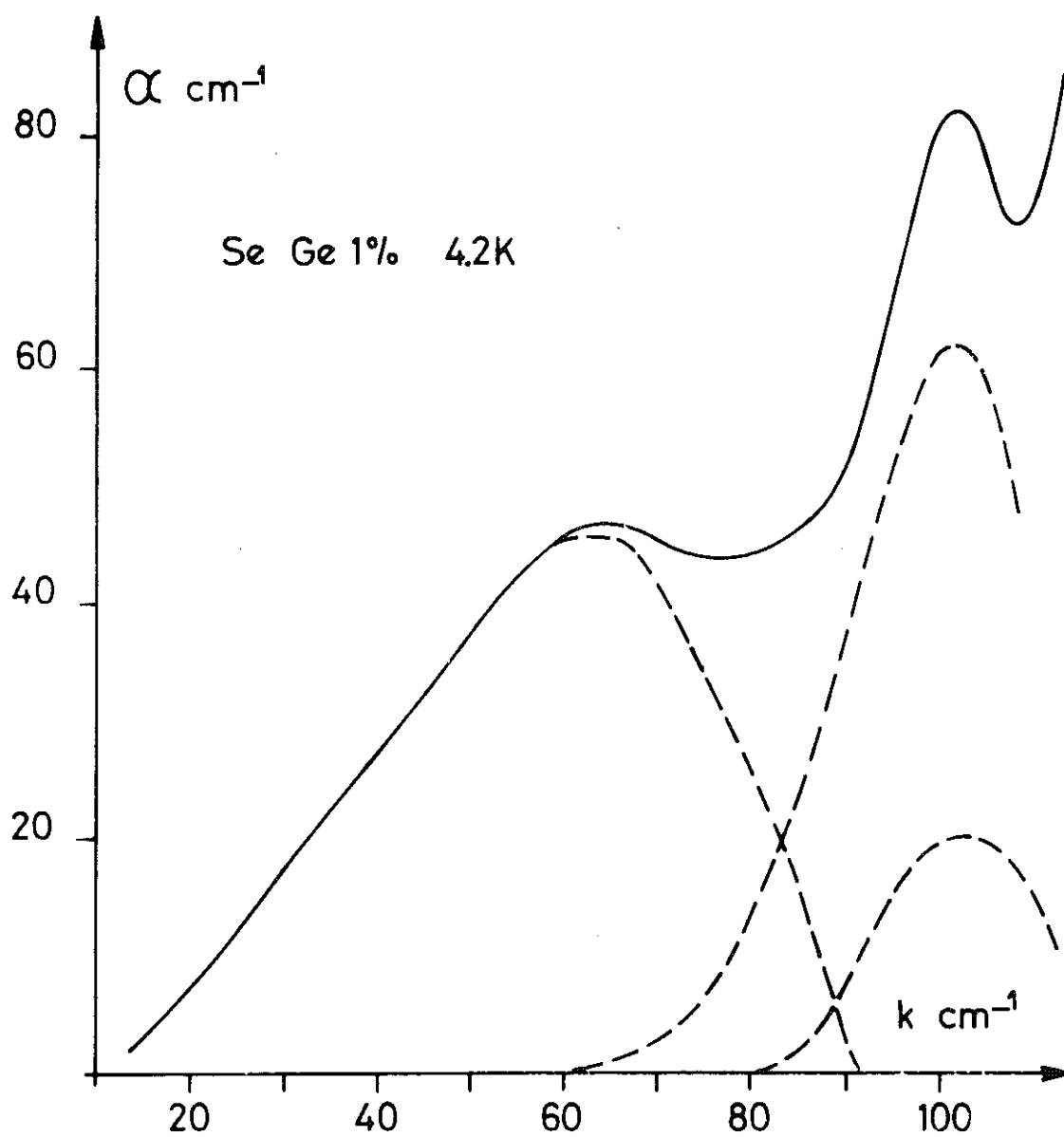


FIGURE 16

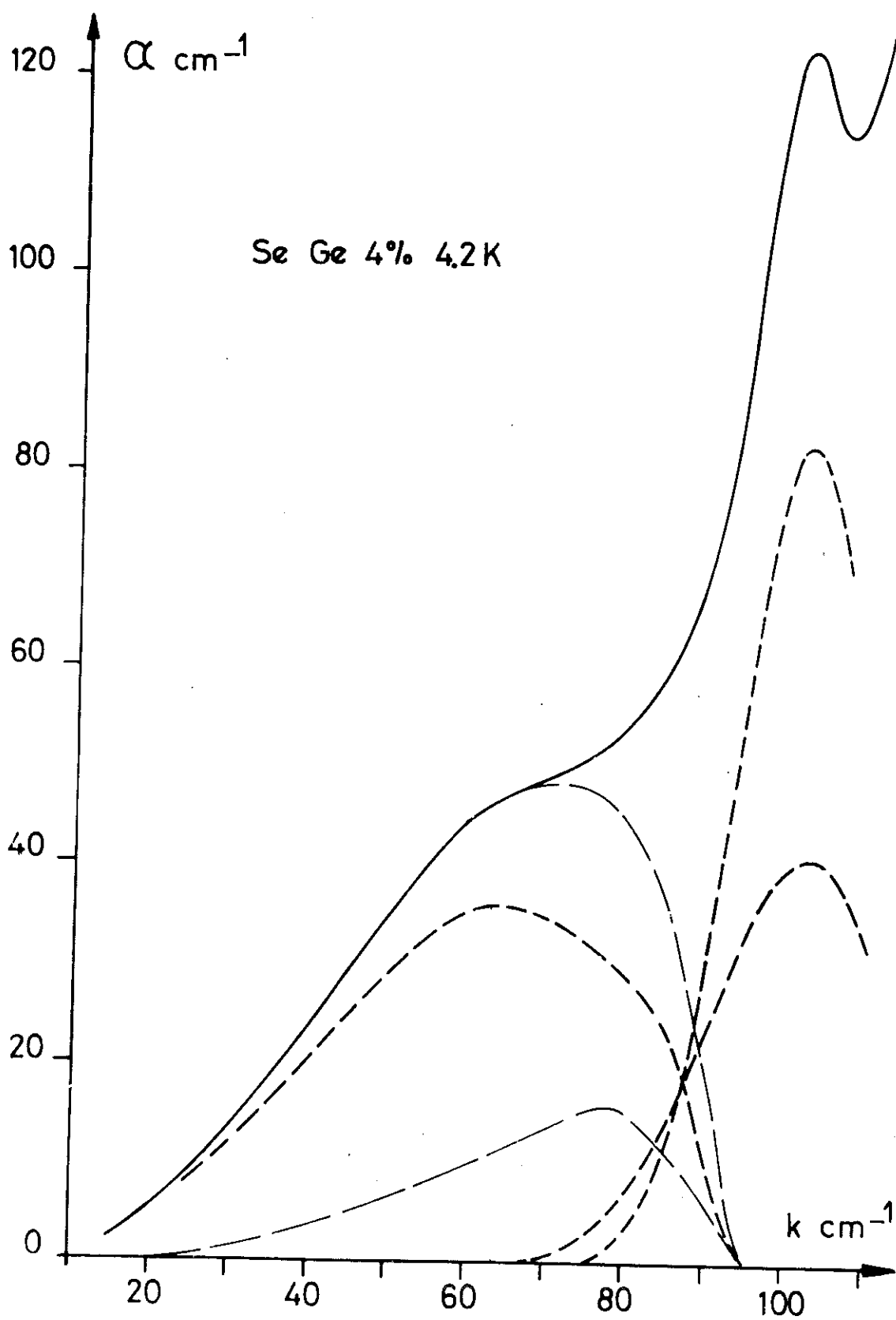


FIGURE 17

E) Le pic à 62 cm^{-1} .

Ce pic est caractéristique des chaînes libres de sélénium. Une analyse rapide des différents spectres le révèle pour les concentrations $x = 1 \%$ et 4% (figures 16 et 17).

Pour les concentrations 10% et 16% , il se déplace vers les basses fréquences, et se manifeste comme un excès par rapport à la contribution acoustique.

- pour $x = 1 \%$, le pic a diminué d'intensité ;
- pour $x = 4 \%$, cette dernière semble augmenter ainsi que son énergie.

Ce comportement est paradoxal. Mais dans la même gamme de fréquence existe une contribution acoustique de l'absorption, elle doit participer à l'absorption pour la concentration 4% . Nous avons considéré que celle-ci est proportionnelle au nombre de tétraèdres GeSe_4 . Elle représente les $4/10$ de la contribution trouvée pour $x = 10 \%$.

Sur la figure 17 est représentée la décomposition du spectre d'absorption de $\text{SeGe } 4 \%$, compte-tenu d'une absorption acoustique.

Le pic basse fréquence apparaît bien maintenant à 62 cm^{-1} , son intensité est plus faible que pour la concentration 1% . Nous avons vérifié que l'influence de la température sur le pic ainsi obtenu est identique à celle observée pour $x = 0 \%$ et 1% .

Remarque : le fait de soustraire la composante acoustique pour $\text{SeGe } 4 \%$ est correct, mais le fait d'admettre qu'elle soit les $4/10$ de la composante acoustique à 10% peut paraître hâtif. Deux points permettent de justifier ce choix : d'une part le respect de la dépendance en température de la raie à 62 cm^{-1} et sa position en fréquence, d'autre part, si on se réfère au paragraphe modèle, on constate que le "réseau SeGe " est pratiquement identique pour $0 \% < x \leq 10 \%$. Le nombre de modes acoustiques est alors directement proportionnel à la concentration en Germanium, si le coefficient de couplage est constant.

F) Conclusion.

Les spectres d'absorption des composés $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0 \%$ à 30%) révèlent 4 contributions.

- Un pic d'absorption joint au mode rotation des chaînes libres, il apparaît à 62 cm^{-1} pour les concentrations 0% et 4% et respectivement à 40 cm^{-1} pour $x = 10 \%$ et 33 cm^{-1} pour $x = 16 \%$. Son intensité diminue en fonction de la concentration.

- Un pic d'absorption lié à un mode de vibration des anneaux Se_8 à 102 cm^{-1} . Son intensité diminue quand la concentration augmente et disparaît pour une concentration légèrement inférieure à 10% .

- Un pic d'absorption attribué à un mode du tétraèdre GeSe_4 situé à 103 cm^{-1} , et qui se manifeste de manière explicite pour les concentrations 10% , 16% , 20% et 30% . Son intensité croît de manière linéaire en fonction de la concentration.

- Une contribution acoustique aux basses fréquences entre 20 et 65 cm^{-1} est présente pour $x = 10 \%$, 16% , 20% et 30% . Celle-ci est manifestement liée à la présence d'une structure tétraédrique.

III - DEPLACEMENT DU PIC A 62 cm^{-1} - ANALYSE THEORIQUE

Nous prenons les mêmes hypothèses que dans le calcul fait pour le sélénium amorphe, chapitre IV.

Seules les distances aux seconds voisins changent, respectivement $3,80 \text{ Å}$ pour $x = 10 \%$ et $3,84 \text{ Å}$ pour $x = 16 \%$.

La distance aux premiers voisins sera considérée comme constante et égale à $2,34 \text{ Å}$ (valeur trouvée dans le sélénium amorphe). Pour les mesures effectuées par Malaurent, cette distance croît en fonction de la concentration en Ge mais comprend aussi bien la longueur des liaisons Se-Se que la longueur des liaisons Ge-Se. Un calcul statistique effectué pour $x = 20 \%$, en admettant que la distance Se-Se reste constante, montre que la distance Ge-Se est de $2,40 \text{ Å}$. Cette valeur est en accord avec la présence de tétraèdres GeSe_4 .

L'équation permettant le calcul du mode rotation s'écrit alors :

$$\frac{m \omega^2 r_o^2}{\epsilon} = \frac{3a^2}{r_o^2} \times 30 [3x^{14} - 2x^{10}] + \frac{3a \times 30}{2b} [x^8 - x^{12}] \quad \text{Eq. 1}$$

$$x = \frac{r_2}{r_o} \quad r_o = 3,75 \text{ Å}$$

- Se Ge 10 % :

$$r_1 = 2,34 \text{ Å} = \sqrt{3b^2 + \frac{c^2}{9}}$$

$$r_2 = 3,80 \text{ Å} = \sqrt{3b^2 + \frac{4c^2}{9}} = \sqrt{a^2 + 3b^2 - 3ab + \frac{c^2}{9}}$$

On a alors les paramètres de la pseudo-maille :

$$a = 4,655 \text{ Å} \quad b = 0,91 \text{ Å}$$

On trouve ainsi en utilisant l'équation 1 :

$$k = 49 \text{ cm}^{-1}$$

Valeur à comparer à celle obtenue expérimentalement : 43 cm^{-1} à la température de 300 K .

- Se Ge 16 % :

$$r_1 = 2,34 \text{ \AA} = \sqrt{3b^2} = \frac{c^2}{9}$$

$$r_2 = 3,84 \text{ \AA} = \sqrt{3b^2 + \frac{4c^2}{9}} = \sqrt{a^2 + 3b^2 - 3ab + \frac{c^2}{9}}$$

On peut déterminer alors les paramètres de la pseudo-maille.

$$a = 4,66 \text{ \AA}$$

$$b = 0,89 \text{ \AA}$$

On trouve ainsi en utilisant l'équation (1) :

$$k = 41 \text{ cm}^{-1}$$

Valeur à comparer à celle obtenue expérimentalement : 35 cm^{-1} à la température de 300 K.

Conclusion :

Le déplacement de la raie à 62 cm^{-1} est bien interprété dans ce modèle. A partir d'hypothèses simples, il permet de confirmer l'attribution des pics à 40 cm^{-1} et 33 cm^{-1} au mode de rotation des chaînes, donc de prévoir la présence de chaînes libres pour les concentrations 10 % et 16 % de germanium. Un meilleur accord pourrait être obtenu en ajoutant un désordre de configuration à l'allongement des distances.

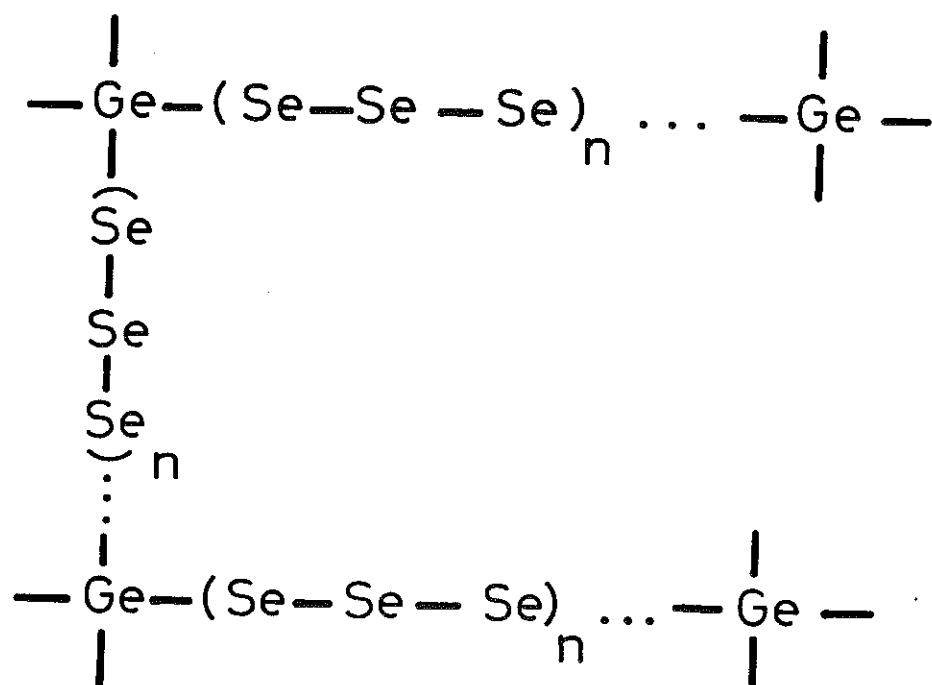


FIGURE 18

IV - MODELE DE STRUCTURE MOLECULAIRE

Nous fixons la concentration d'atomes de Se dans les anneaux, par rapport aux mesures faites par Briegbel pour les mêmes conditions de préparation. Donc pour le Se pur il y a 38 % de sélénium dans les anneaux Se_8 et 62 % de sélénium dans les chaînes libres, ces concentrations ne représentent pour nous qu'un ordre de grandeur et ce qui nous intéresse en premier lieu est la variation en fonction de la concentration de celles-ci.

D'après les mesures des différentes intensités de chaque pic d'absorption en fonction de la concentration en Ge nous pouvons en déduire la concentration de Se dans les anneaux Se_8 et dans les chaînes libres.

CONCENTRATION en % d'atomes de Ge	CONCENTRATION en % d'atomes de Se dans les anneaux Se_8	CONCENTRATION en % d'atomes de Se dans les chaînes libres
0 %	38 %	62 %
1 %	30 %	58 %
4 %	19 %	44 %
10 %	0 %	4 %
16 %	0 %	1 %

On remarque que même pour les concentrations faibles en Ge ($x = 1 \%$ et 4%) un certain nombre d'atomes de Se se trouvent ni compris dans les chaînes, ni dans les anneaux, ni dans les tétraèdres GeSe_4 .

L'hypothèse que nous retenons, est que les atomes restant sont compris entre motifs tétraédriques, ou tout simplement entre site de Ge, ce qui facilitera les décomptes en ne différenciant pas les Se reliés à un atome de Ge des autres atomes de Sélénium (figure 18).

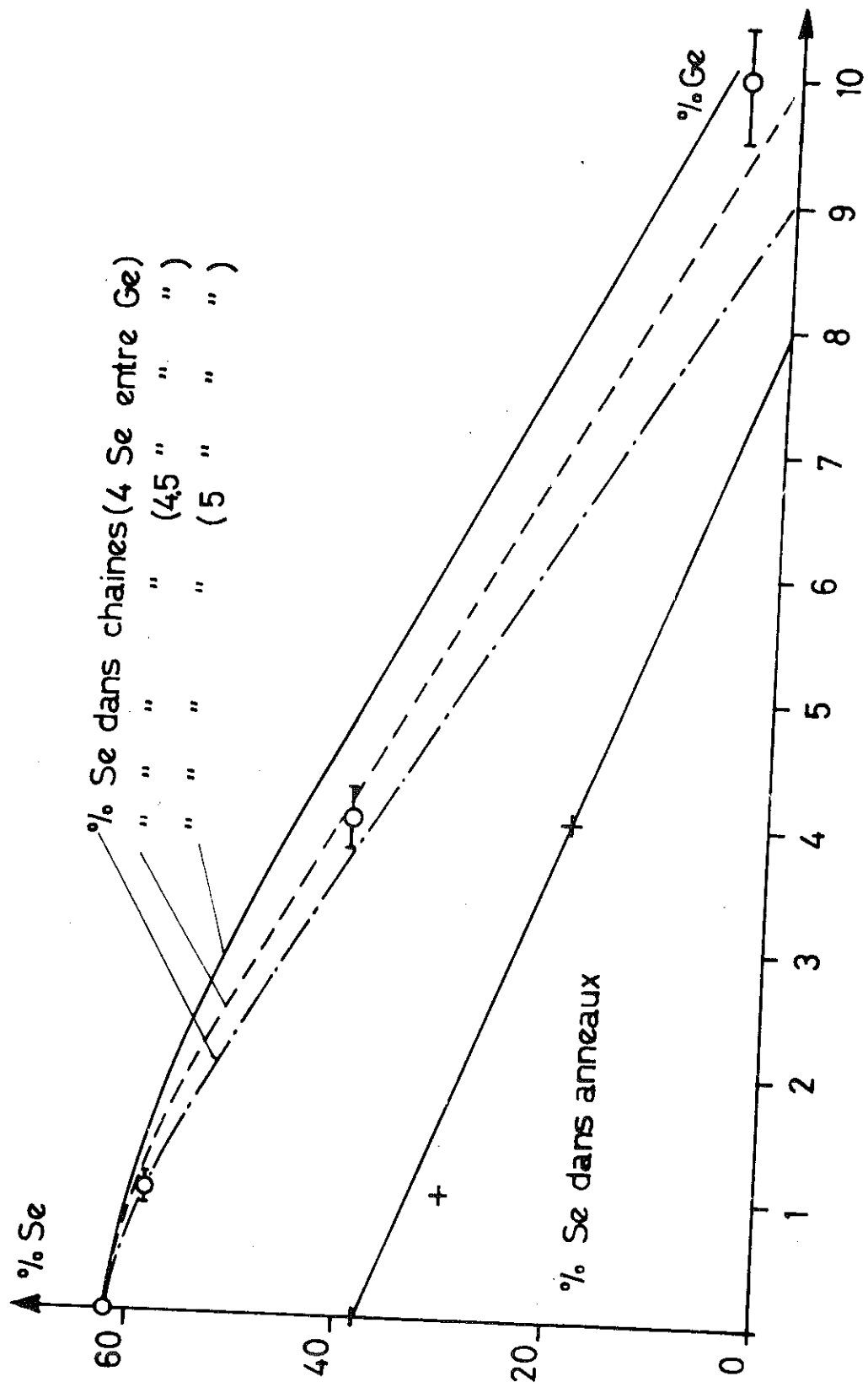


FIGURE 19

Nous avons calculé n pour chaque concentration en Ge en utilisant la formule :

$$C_1 + C_2 + 2xn = 1 - x$$

C_1 = concentration de Se dans les anneaux Se_8 ;

C_2 = concentration de Se dans les chaînes de Se ;

n = nombre de Se entre site de Germanium ;

x = concentration en Ge de l'alliage.

Le terme $2xn$ correspond à la concentration d'atome de Se entre atome de Ge, compte-tenu que le Ge doit avoir ces quatre valences satisfaites.

Les valeurs de n ainsi trouvés sont respectivement :

pour $x = 1 \%$, $n = 5$

pour $x = 4 \%$, $4,5 \leq n \leq 4$

pour $x = 10 \%$, $4,5 \leq n \leq 4$

Sur la figure 19, est reporté le % de Se compris dans les chaînes et les anneaux, on vérifie que le modèle satisfait à la variation de % Se dans les chaînes, si n est compris entre 4 et 5 atomes.

Nous remarquons que le nombre de Se entre sites de Ge est compris entre 4 et 5 atomes pour des concentrations en Ge comprises entre 1 et 10 %, cet élément va nous permettre de trouver la concentration en Ge pour laquelle le % de Se dans les anneaux Se_8 va s'annuler en utilisant la formule précédente, on trouve ainsi une concentration comprise entre 8 et 10 %. Sur la figure 19, nous avons choisi cette concentration à 8 % qui satisfait le mieux aux résultats expérimentaux.

Pour les concentrations supérieures à 10 % en Ge, le nombre Se moyen compris entre site de Ge est donné par :

$$n = \frac{1 - x}{2x}$$

Le nombre de Se compris dans les chaînes devient très faible pour $x > 10 \%$. Le fait que les anneaux Se_8 disparaissent pour x compris entre 8 et 10 % trouve une explication simple. En effet, l'encombrement des anneaux est tel qu'ils ne peuvent plus se placer à l'intérieur des "mailles Se Ge" quand n devient de l'ordre de 4 (figure 20).

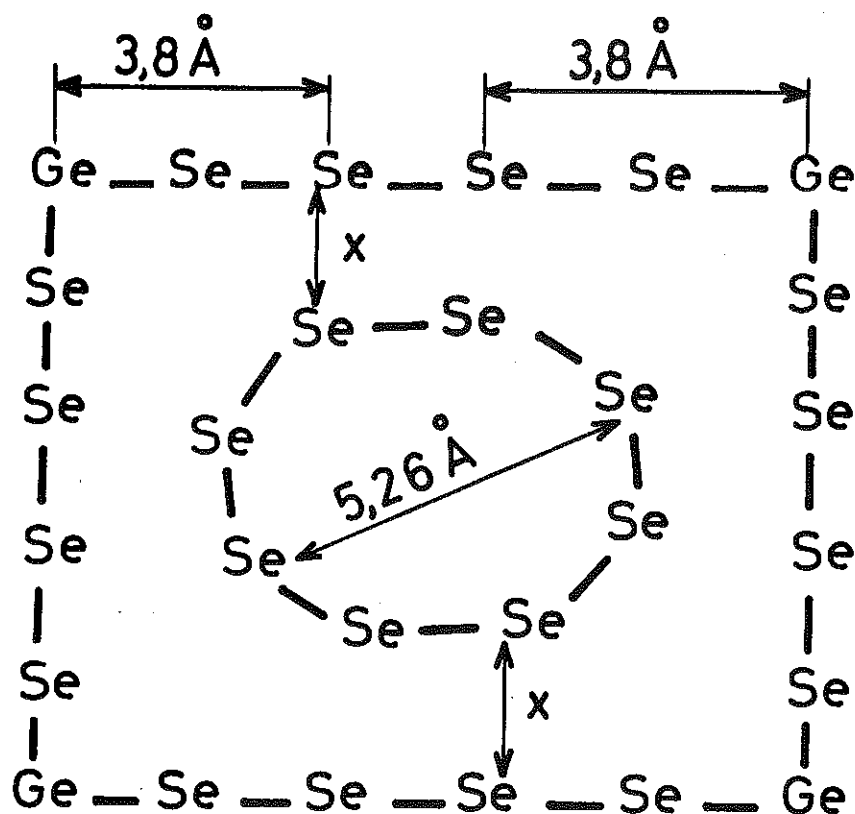


FIGURE 20

On peut constater que la distance (x) entre seconds voisins devrait être inférieure à 3,8 Å pour que les anneaux Se₈ puissent s'intercaler dans le "réseau Se Ge".

Cette interprétation qui conclut en une disparition des anneaux Se₈ pour x compris entre 8 et 10 % est en accord avec le modèle suggéré pour l'interprétation des mesures de viscosité sur les alliages Se_{1-x}Ge_x. Ce fait permet de constater la convergence de certaines propriétés du liquide et des composés amorphes correspondants, comme nous l'avons déjà vu dans le cas du sélénium.

V - RESEAUX DESORDONNES ET MODES ACOUSTIQUES

Nous avons constaté l'apparition d'une absorption proportionnelle à ω^2 dans la partie basse fréquence, de manière explicite pour des concentrations $x \geq 10\%$. Cette partie basse fréquence correspond directement à la contribution acoustique en nous référant au chapitre II. La plupart des modèles proposés pour l'absorption des réseaux désordonnés donnent une absorption telle que : $\alpha(\omega) = k g(\omega)$ où k est la constante de couplage. Si dans la région considérée seules les vibrations acoustiques sont présentes, l'absorption est alors proportionnelle à ω^2 . Nos résultats ainsi que ceux obtenus sur SiO_2 ⁽⁷⁾ et GeO_2 ⁽¹⁰⁾ permettent de confirmer que le modèle de couplage ondes électromagnétiques et phonons acoustiques est bien celui-ci. Seuls Whallye et Bertie prévoient un coefficient de couplage proportionnel à ω^2 ce qui implique : $\alpha(\omega) = C\omega^4$, cette dépendance n'est pratiquement jamais vérifiée, seule, pour les mesures effectuées pour ces auteurs mais sur une très faible plage de fréquence (25 cm^{-1} à 35 cm^{-1}), ce qui semble insuffisant pour justifier ce choix.

D'autre part de manière systématique, l'absorption décroît plus rapidement que ω^2 vers les très basses fréquences pour k compris entre 15 cm^{-1} et 30 cm^{-1} . Cette décroissance est aussi observée par d'autres auteurs⁽⁷⁾⁽⁸⁾ dans des matériaux à structures tétraédriques. Nous pouvons généraliser le modèle proposé par Bagdade et Stolen, en admettant que tous les défauts statiques et fluctuation dynamique de charges permettent le couplage photon-phonon dans la zone acoustique. Nous avons précédemment trouvé une longueur de corrélation entre ces défauts dépendant de la concentration. Cette longueur est évidemment liée à la distance entre ces défauts lorsque la distance entre ceux-ci devient de l'ordre de grandeur de la longueur du phonon créée, le vecteur dipolaire électrique créé diminue et l'absorption décroît plus rapidement. Nous pourrions donc calculer le nombre de défauts N_d .

$$N_d = \frac{1}{10^3}$$

On constate sur la figure 21 que le nombre de défauts ainsi calculés est sensiblement proportionnel à la concentration en Ge, donc aussi directement proportionnel aux nombres de tétraèdres GeSe_4 .

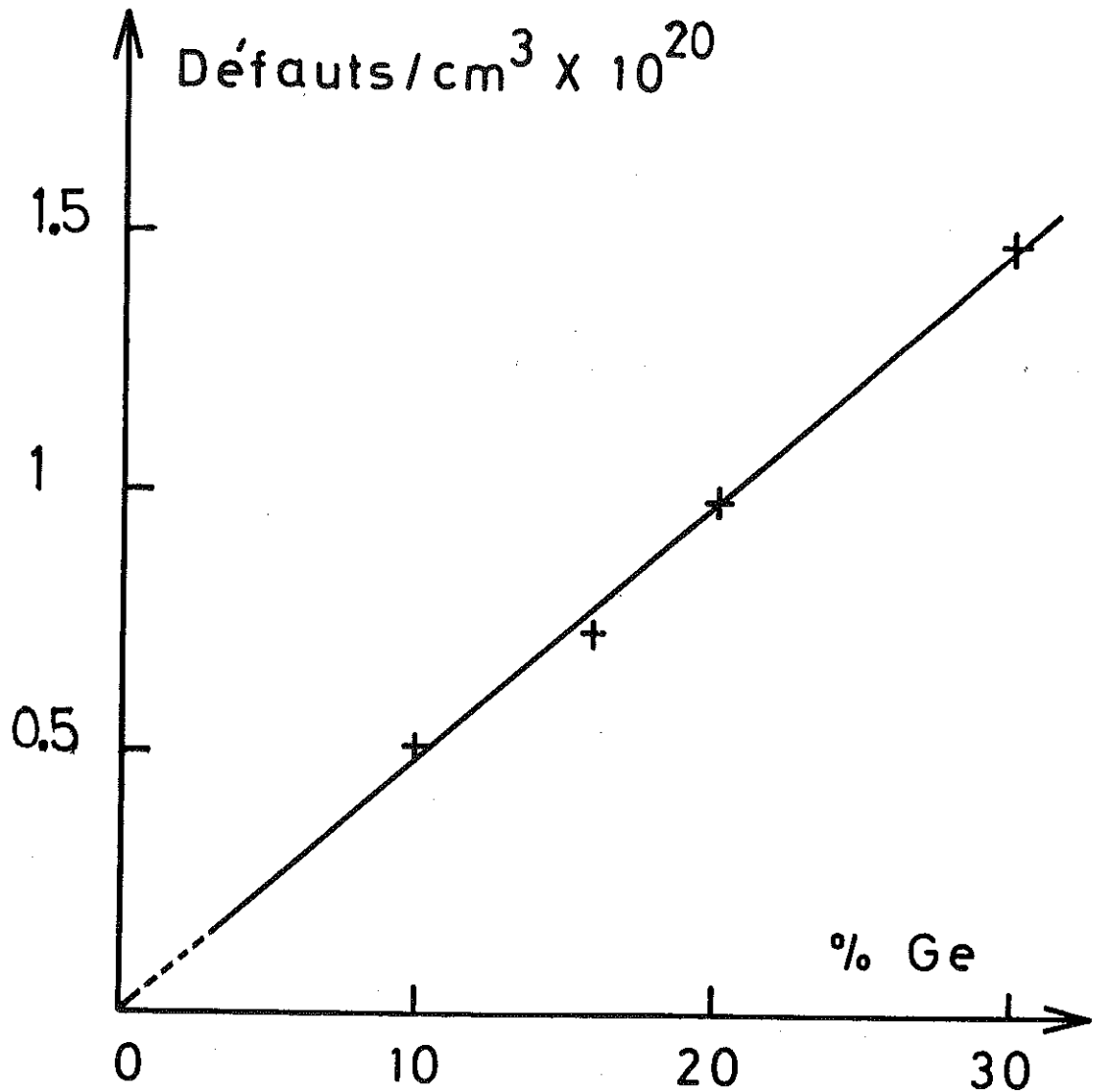


FIGURE 21

Par conséquent, la présence de défauts est liée à la présence de tétraèdres Ge Se_4 , celle-ci permet donc le couplage ondes électromagnétiques phonons acoustiques. Cette constatation permet de justifier que dans le Se amorphe aucune composante acoustique n'apparaît, tout du moins dans la gamme de fréquence mesurée, a fortiori aucune longueur de corrélation n'est mesurable, tout au plus nous pouvons assurer que celle-ci est supérieure à 37 Å, longueur d'onde des phonons correspondant à la fréquence de mesure la plus faible. Donc le nombre de défauts dans le Se amorphe est inférieur à 2×10^{19} défauts/cm³.

En conclusion, le Se amorphe reste fortement covalent et ne permet pas un couplage mesurable des phonons acoustiques, l'addition de Ge augmente de manière progressive le caractère "dipolaire" des alliages Se Ge.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - TRONC, Thèse d'Etat Paris 1974.
- 2 - G. LUCOVSKY, J.P. de NEUFVILLE, F.L. GALEENER, Phys. Rev. B9 (1974) 1591.
- 3 - S.R. SOMYAJULU, J. Chem. Phys. 28 (1958) 814.
- 4 - P. TRONC, M. BENSOUSSAN, A. BRENAC, C. SEBENNE, Phys. Rev. B8 (1974), 5947.
- 5 - P.C. TAYLOR, S.G. BISHOP, D.L. MITCHELL, Solid State Comm. 8 (1970), 1783.
- 6 - R.W. FAWCETT, C.N.J. WAGNER, G.S. GARGILL, Jour. of Non-Crystal Solids, 8-10 (1972) 969.
- 7 - W. BAGDADE, R. STOLEN, J. Phys. Chem. 29 (1968), 2001.
- 8 - U. STROM, J.R. HENDRICKSON, R.J. WAGNER, P.C. TAYLOR, Solid State Comm. 15 (1974), 1875.
- 9 - L. STOURAC, A. VASKO, C. MUSIL, F. STRBA, Czech. J. Phys. B18 (1968), 1067.
- 10 - J. BLANC, D. BROCHIER, A. RIBEYRON, Phys. Letters 31A (1970), 483.
- 11 - J.C. LASJAUNIAS, A. RIBEYRON, B. SOULETIE, Solid State Comm. 23 (1977), 745.

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.

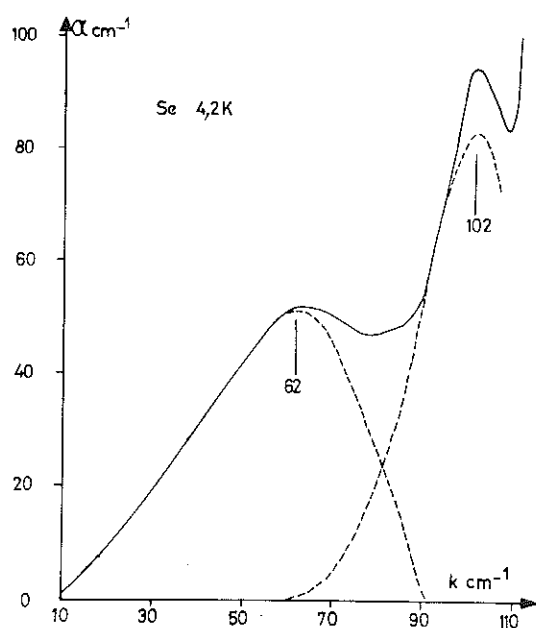


FIG. 1. — Décomposition du spectre d'absorption de Se amorphe.

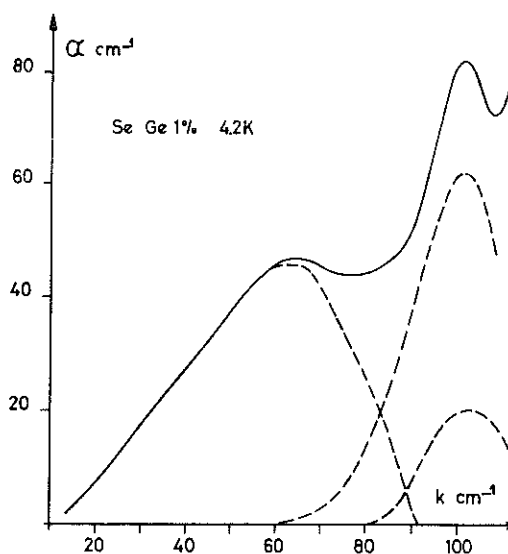


FIG. 2. — Décomposition du spectre d'absorption de $\text{Se}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}$ amorphe.

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

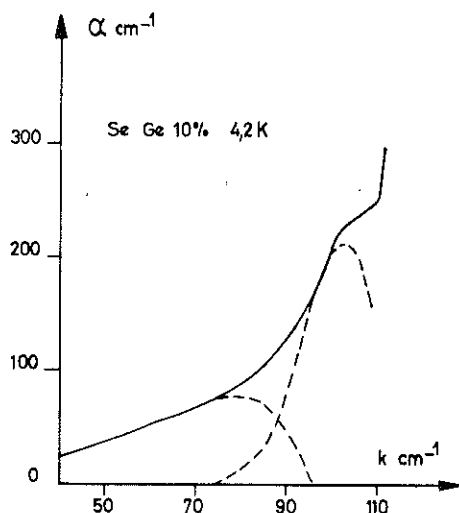


FIG. 3. — Décomposition du spectre d'absorption de $\text{Se}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ amorphe.

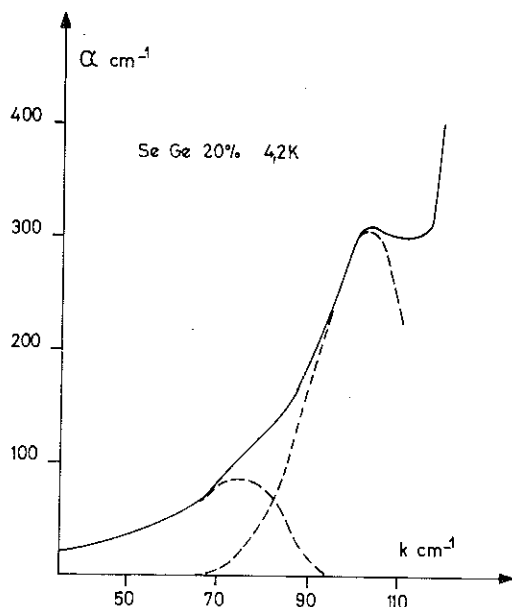


FIG. 4. — Décomposition du spectre d'absorption de $\text{Se}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ amorphe.

vibration). Ce mode est très dépendant des liaisons interchaînes et indépendant des liaisons intrachânes ; 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 Vals 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 excès en $\alpha(k)$, (Fig. 5) on trouve un pic bien défini à 40 cm^{-1} . Ce pic

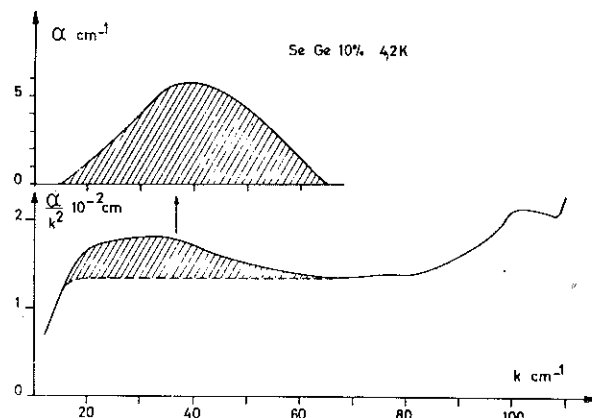


FIG. 5. — Détermination des modes en excès à basse fréquence pour $\text{Se}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$.

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

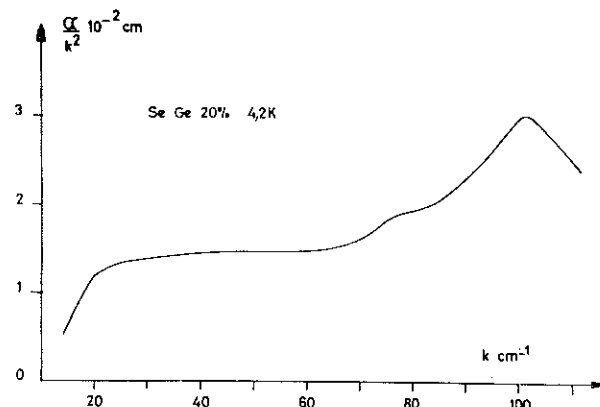


FIG. 6. — Disparition des modes en excès à basse fréquence pour $\text{Se}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$.

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} ,

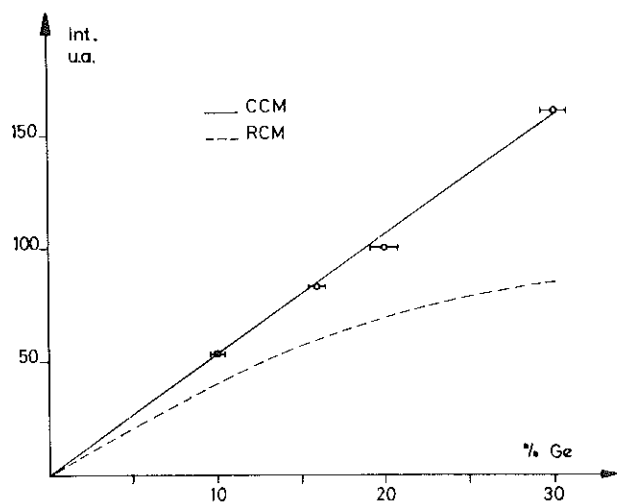


FIG. 7. — Comparaison des modèles R. C. M. et C. C. M. avec les résultats expérimentaux.

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

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] LUCOWZKY, 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.

SPECIFIC HEAT EXCESS IN Se AND $\text{Se}_{.84}\text{Ge}_{.16}$ GLASSES :
RELATIONSHIP TO FAR INFRA-RED ABSORPTION

J.C. Lasjaunias, A. Ribeyron, B. Souletie

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,
CNRS, BP 166 X, 38042 Grenoble Cedex, France

(Received 8 July 1977 by E.F. Bertaut)

Whereas far infra-red measurements reveal a strong modification in the vibrational density of states and consequently of the structure between pure vitreous selenium and the $\text{Se}_{.84}\text{Ge}_{.16}$ alloy, the specific heat data in the temperature range 1.3-20 K show that the excess characteristic of the amorphous phase remains almost unchanged in temperature. An interpretation of this excess as mainly due to modes originating in transverse acoustic bands (by analogy with the crystalline state) fails for these glasses.

Although different models (1) have been proposed to take into account the specific heat excess over the Debye law for amorphous isolating systems at a few Kelvin, the exact origin of this anomaly is not yet satisfactorily explained (2).

Such an excess also exists for the corresponding crystalline phase, but it is systematically shifted to a higher temperature than in the amorphous state. It is assigned to the first peak in the phonon spectrum associated with relatively low energy ($\omega \lesssim 100 \text{ cm}^{-1}$) transverse acoustic (T.A.) branches. The position of this peak is very sensitive to the acoustical properties and to the structure of the crystal.

In systems such as SiO_2 (vitreous and cristobalite crystalline phases (3)) and Ge (4) where the densities of the amorphous and crystalline phases differ only by a few percent, the specific heat excesses in a C/T^3 versus T diagram show little variation in position and magnitude between the two phases. Consequently it has been concluded that a close similarity exists for these systems between the amorphous and crystalline vibrational density of states, with the amorphous spectrum shifting to lower frequency and broadening. This would imply that the amorphous excess is due to phonon-like modes, a remnant of the crystalline T.A. branches.

Leadbetter et al. also assert that the excess in vitreous BeF_2 (5) and GeO_2 (6) is mainly due to such modes, this assumption being corroborated by their neutron scattering experiments. In the same way, Wu and Luo (7) recently interpreted the progressive shift to low temperature of the C/T^3 excess for different crystalline and vitreous phases of Se, as being related to a corresponding spreading of T.A. modes towards low frequency.

On the other hand, the excess has also been attributed to extra-acoustic modes such as localized modes (Dreyfus et al. (8)), not necessarily related to T.A. bands, but no further hypothesis about their physical origin was made.

In this paper, we report specific heat and far I.R. spectroscopy data on the vitreous $\text{Se}_{.84}\text{Ge}_{.16}$ alloy. When the previous specific heat data of pure Se (9) are also taken into

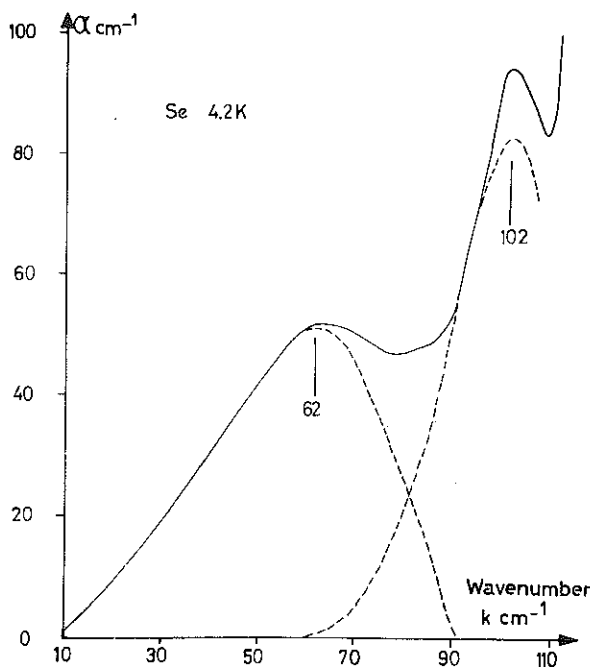


Figure 1. Spectral analysis of the optical absorption for vitreous Se.

account, the results show that the explanation of the excess in terms of T.A. modes fails for this system.

The vitreous $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys have been studied in the concentration range $0 < x < 0.3$ using various techniques : Raman spectroscopy and optical studies of the absorption edge (10), X-ray diffraction (11), sound velocity (12). These experiments already established that the Ge concentration had an important effect on the structure. On going from pure Se to the $\text{Se}_{.84}\text{Ge}_{.16}$ alloy the large variations of the micro-hardness (13), the glass transition temperature and the sound velocity (see table I) indicate an increase in the elastic stiffness. On the contrary the first neighbor distance re-

Table I - Structural and acoustical parameters for vitreous Se and Se_{.84}Ge_{.16}

System	Density (g/cm ³)	First and second neighbor distances (Å)		T _g (°C)	Vickers micro- hardness	Sound velocity (10 ⁵ cm/s)		C T ³ acoustic (e) (cal/mole.K ⁴)
		r ₁ (b)	r ₂ (b)			v _l (c)	v _D (d)	
Se	4.27	2.34	3.75	~30	35	1.825	1.21	3.04 x 10 ⁻⁴
Se _{.84} Ge _{.16}	4.365 ^(a)	2.36	3.84	135 ^(a)	110	2.045	1.355	2.1 x 10 ⁻⁴

(a) From ref. 13.

(b) From ref. 11.

(c) From ref. 12.

(d) v_D is the averaged Debye value : $3v_D^{-3} = v_l^{-3} + 2v_t^{-3}$. As v_t has not been measured by Stourac et al, it is approximated for both systems by 0.6 v_l. In the case of Se, where v_t has been measured by Kurkjian, the exact calculation leads to v_D = 1.19 x 10⁵ cm/s.(e) The acoustical component of specific heat is calculated from the density ρ and v_D as :

$$\frac{C_{ac}}{T^3} = \frac{2\pi^2 k^4}{5N v_D^3 \rho}$$
 per unit of mass. We take for a mole of Se_{.84}Ge_{.16} : 77.9 g.

mains almost unchanged and the density varies by no more than 2 %.

The samples studied here were supplied by the C.N.E.T. (13). The way the structure modifies has been obtained from analysis of the far I.R. spectra (14) : pure Se is a mixture of long chains and Se₈ rings, whereas alloys with a Ge content larger than 10 at. percent are essentially composed of GeSe₄ tetrahedra linked together by at most three atoms of selenium. Only a small fraction of Se remains in the form of free chains : respectively 4 % for x=10 at.% and 1 % for x=16 %.

The absorption spectra for pure Se and the Se_{.84}Ge_{.16} alloy are given in fig. 1 and 2. For Se the peak at 62 cm⁻¹ is characteristic of the free chains and the one at 102 cm⁻¹ of the Se₈ rings. No acoustic contribution corresponding to an absorption proportional to k² (with $k = \frac{\omega}{2\pi c}$, c : velocity of light) appears. On the contrary for Ge concentration x ≥ 10 % this acoustic contribution is clearly seen between 25 and 70 cm⁻¹, due to the presence of GeSe₄ tetrahedra (fig. 3 and 4 : the results are plotted in a $\frac{\alpha}{k^2}$ diagram). Below 25 cm⁻¹ the absorption coefficient α decreases more rapidly, the usual behaviour in tetrahedrally coordinated systems such as SiO₂ and GeO₂ (15, 16).

Beyond 70 cm⁻¹ the first absorption peak appears at about 75 cm⁻¹ limiting the k² law to the lower frequencies. Its position does not depend upon the Ge concentration. It cannot be ascribed to a molecular vibrational mode of the tetrahedra because its intensity increases more rapidly than linearly with the concentration, nor a fortiori to a vibrational mode of the chains.

Moreover the first peak in the crystalline phonon spectrum deviating from the Debye law is attributed to T.A. bands ; this concept can be extended to amorphous systems where the vibrational spectrum is directly accessible by I.R. and Raman spectroscopy (in particular for amorphous Ge) and indicates a ω² dependence at low frequencies in many cases (15, 16, 17, 18).

The peak at 75 cm⁻¹ is therefore interpreted as being due to the first maximum in the

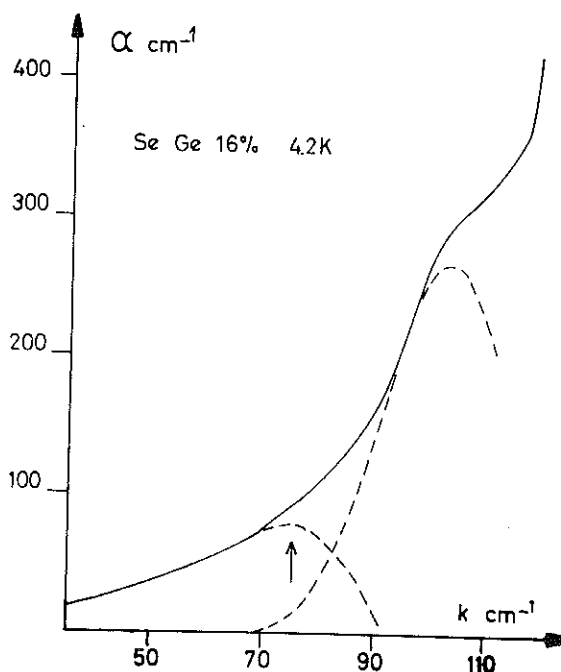


Figure 2. Spectral analysis of the optical absorption for vitreous Se_{.84}Ge_{.16} : the spectrum is decomposed into a low frequency ($k < 90$ cm⁻¹) mainly acoustic contribution plus a peak at 103 cm⁻¹ related to a molecular vibrational mode of the GeSe₄ tetrahedron (ref. 14).

vibrational density of states, related to T.A. type modes, by analogy with the crystalline state. This result is to be compared with that for amorphous Ge, where this peak is localized at 80-90 cm⁻¹ (18, 19, 20).

The broad excess in the spectra near 35 cm⁻¹ seen at lower Ge content (14) becomes a slight deviation to the k² law at x = 16 % and vanishes by x = 20 %. This excess is ascribed to vibrational modes of the free chains : it corresponds

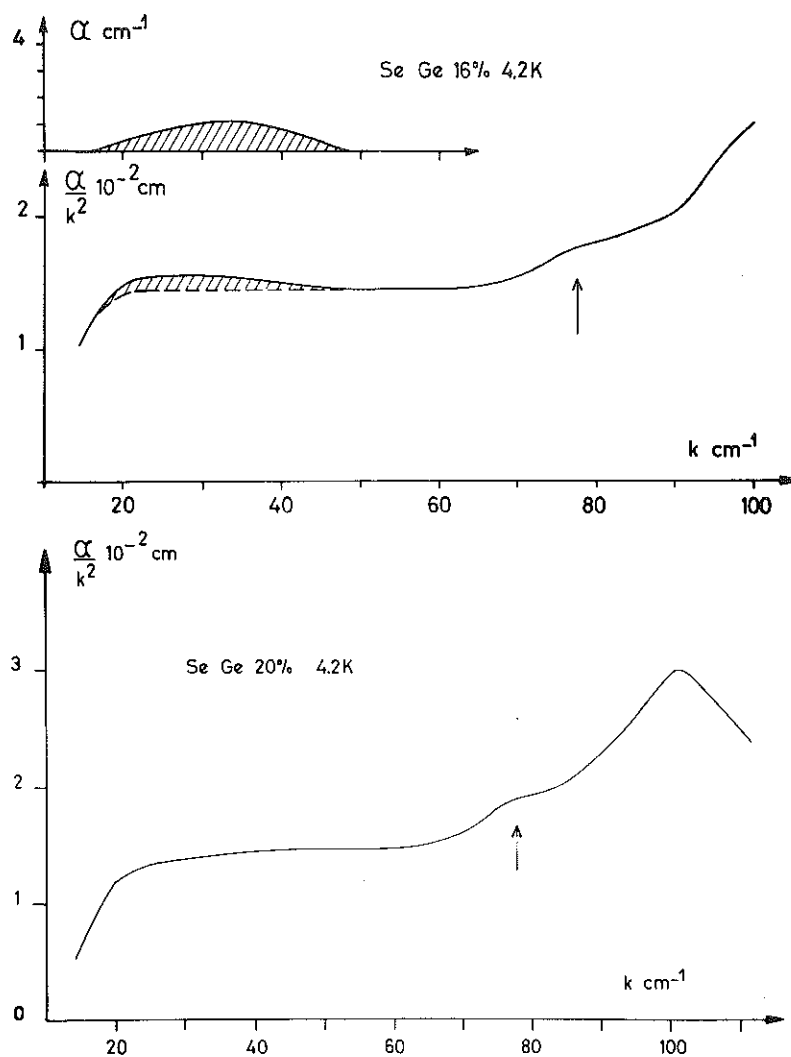


Figure 3 and 4 :
Absorption spectra for vitreous Se_{0.84}Ge_{0.16} and Se_{0.80}Ge_{0.20} in a α/k^2 plot.

to the shift towards low frequency of the peak at 65 cm^{-1} in Se due to the increase of the second neighbor distance (14).

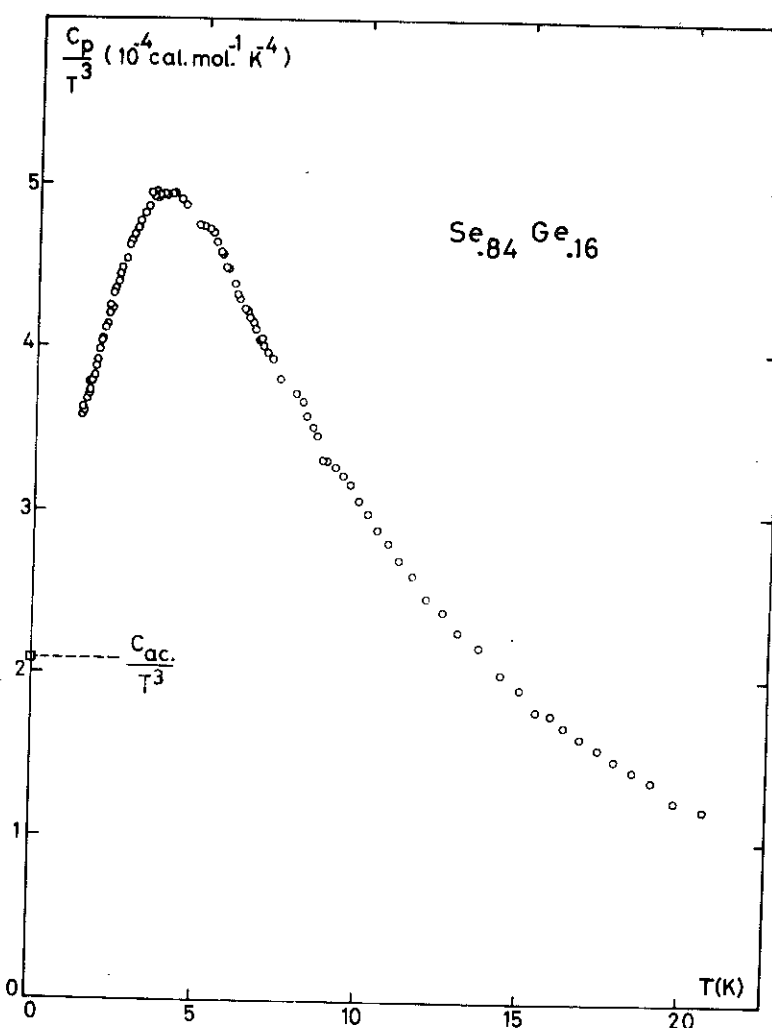
The specific heat measurements (1.3–20 K) were made on a 3.84 g sample by an adiabatic method, using a mechanical heat switch and a thermal shield regulated to the sample temperature (21). The carbon thermometer is calibrated in situ, just after the specific heat measurements, against He³, He⁴ and H₂ vapor pressure and a gas thermometer.

The experimental values are reported in figure 5, on a C/T^3 vs. T diagram. The acoustic limit is also shown calculated from the sound velocity and the density. A large excess in the specific heat is seen with respect to this limit and the peak characteristic of the vitreous state, located here near 3.5–4 K: this temperature range is very close to that found in vitreous selenium (9).

If one tries to analyse precisely the specific heat excess defined as $\Delta C_{\text{exc.}} = C - C_{\text{ac.}}$, one needs the entire variation $C(T)$ up to its saturation at high temperature, which is not the

case here. For Se, where the whole curve $C(T)$ is available and thus the analysis possible (22), we have used for the acoustic contribution $C_{\text{ac.}}$ the model of Tarasov, which reduces to the Debye law at low temperatures, the difference being less than 2 % below 6 K. It is not the purpose of this paper to make a precise analysis and we will use the Debye approximation for $C_{\text{ac.}}$ ($\propto T^3/\rho v_D^3$) up to a few Kelvin to extract $\Delta C_{\text{exc.}}$.

This excess is shown in figure 6 on a C/T^3 vs. T^2 diagram for $T \lesssim 6 \text{ K}$, together with the previous results on vitreous Se. The shape of the two curves is remarkably similar, the position of the maxima being shifted by no more than 0.2 or 0.3 K. In the case of amorphous systems, it is not possible to fit the excess in a large temperature range by means of only one Einstein term. For selenium we have used for the spectrum of additional excitations $g_{\text{exc.}}(\omega)$ a wide distribution of such modes spreading over a frequency range between about 7 and 60 cm^{-1} . From the similarity of the two curves of fig. 6 it appears that the spectra

Figure 5 : Specific heat of vitreous $\text{Se}_{.84}\text{Ge}_{.16}$.

$g_{exc}(\omega)$ must be also very similar in their analytic form up to frequencies of several tens of cm^{-1} . For example the shift of the maximum in C/T^3 by 0.2 or 0.3 Kelvin arises from a corresponding shift $\Delta\omega$ for the dominant excitations of 0.7 or 1 cm^{-1} . It is therefore impossible to ascribe the excess in the Se-Ge alloy to T.A. modes lying near 75 cm^{-1} because they would dominate the specific heat at a temperature of about 20 K.

On the other hand the similarity of the excesses in both systems suggests a common physical origin. For $\text{Se}_{.84}\text{Ge}_{.16}$ a contribution to this excess may arise from the modes lying in the range $20\text{--}40 \text{ cm}^{-1}$ which in I.R. measurements appear in addition to the acoustic component (fig. 3). However, their position shifts to higher frequencies when the Ge content decreases and therefore they cannot be at the origin of the Se excess.

The rejection of the common origin in T.A. type modes is supported by the strong evolution of the structure, from a linear character (chains and rings) in pure Se to a predominant-

ly tetrahedral three-dimensional one for the alloy, which leads to a variation of the acoustic properties and surely implies a frequency shift for such modes.

A possible explanation may be in the Rosenstock's model (23) : it ascribes the excess modes to low frequency vibrations of atoms or groups of atoms which are located in cavities formed by structural disorder and are weakly bound to the rest of the lattice. The frequencies of these vibrations are controlled by the mass of atoms and the dimensions of the cavities. In favour of the model are the close values of the mass of atoms Se and Ge constituent of the structure, and also of the densities. On the other hand, it seems rather difficult to imagine that the sizes of the cavities, if they exist, should be of the same magnitude in two so different structures.

ACKNOWLEDGEMENT

We are thankful for Mr. M. Bensoussan of the Centre National d'Etude des Télécommunications for providing the samples of $\text{Se}_{.84}\text{Ge}_{.16}$.

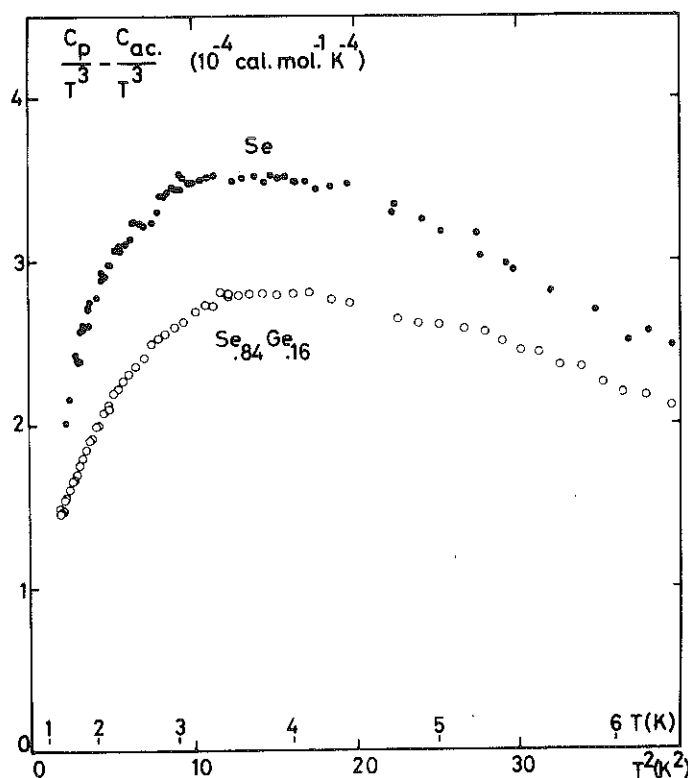


Figure 6 : Specific heat excess for vitreous Se and Se_{.84}Ge_{.16} obtained by subtracting from the experimental value the acoustic contribution (numerical values in table I).

REFERENCES

1. See for example the review paper of : H. BÖTTGER, Phys. Stat. Sol. (b), 62 (1974) 31-32 and papers cited therein.
2. In particular no relationship has yet been made between this excess and the anomaly below 1 Kelvin, which can be explained by tunneling two-levels systems.
3. N. BILIR, W.A. PHILLIPS, Phil. Mag. 32 (1975), 113 ;
LEADBETTER A.J., Proc. Int. Conf. on Phonon Scattering in Solids, Paris, 1972 (Edited by ALBANY H.J.), C.E.N. Saclay (1972).
4. C.N. KING, W.A. PHILLIPS, J.P. de NEUFVILLE, Phys. Rev. Lett. 32 (1974), 538.
5. A.J. LEADBETTER, A.C. WRIGHT, J. of non Crystalline Solids 3 (1970), 239 ;
A.J. LEADBETTER, K.E. WYCHERLEY, Phys. and Chem. of Glasses 12 (1971), 41.
6. A.J. LEADBETTER, D. LITCHINSKY, Discuss. Faraday Soc. 50 (1970), 62.
7. C.T. WU, H.L. LUO, J. of Low Temp. Phys. 23 (1976), 487.
8. B. DREYFUS, N.C. FERNANDES, R. MAYNARD, Phys. Letters 26A (1968), 647.
9. J.C. LASJAUNIAS, C.R. Acad. Sc. B 269 (1969), 763.
10. P. TRONC, M. BENSOUSSAN, A. BRENAC, C. SEBENNE, Phys. Rev. B 8 (1973) 5947.
11. J.C. MALAURENT, J. DIXMIER, "Colloque C.N.R.S. sur le Sélénium" (Univ. Rouen 1974), and to be published.
12. L. STOURAC, A. VASKO, I. SRB, C. MUSIL, F. STRBA, Czech. J. Phys. B 18 (1968), 1067.
13. R. AZOULAY, H. THIBIERGE, A. BRENAC, J. of non Crystalline Solids 18 (1975), 33.
14. J.M. LAURANT, A. RIBERYON, Rev. Phys. Appliquée 12 (1977), 759.
15. J. BLANC, D. BROCHIER, A. RIBERYON, Phys. Letters 31A (1970), 483.
16. W. BAGDADE, R. STOLEN, J. Phys. Chem. 29 (1968), 2001.
17. U. STROM, J.R. HENDRICKSON, R.J. WAGNER, P.C. TAYLOR, Solid State Comm. 15 (1974), 1875.
18. J.S. LANNIN, Solid State Comm. 11 (1972), 1523.
19. M. WIHL, M. CARDONA, J. TAUC, J. of non Crystalline Solids 8-10 (1972), 172.
20. M.H. BRODSKY, A. LURIO, Phys. Rev. B 9 (1974), 1646.
21. A. BERTON, J. CHAUSSY, J. ODIN, B. SOULETTE, Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, Besançon 13-14 Mai 1976, tome VII ;
22. J.C. LASJAUNIAS, R. MAYNARD, J. of non Crystalline Solids 6 (1971), 101 .
23. H.B. ROSENSTOCK, J. Phys. Chem. Solids 23 (1962), 659.

C O N C L U S I O N

Les conclusions obtenues sur le sélénium et les alliages $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$ ne sont pas séparées, car les diverses interprétations montrent une variation continue de la structure de ces composés.

Nous séparons cette analyse en trois parties correspondant chacune à un domaine de fréquences distinct, dans l'ordre :

- l'aspect moléculaire,
- l'ordre local lié aux modes intermoléculaires,
- l'aspect macroscopique.

Deux pics sont attribués à des vibrations de type moléculaire, le pic à 102 cm^{-1} caractéristique des anneaux Se_8 , le pic à 103 cm^{-1} qui est lié à la présence de tétraèdres GeSe_4 .

On trouve le premier par analogie avec les spectres du cristal monoclinique de sélénium, ainsi que par des modifications de fabrication de l'échantillon. La variation de son intensité en fonction de la concentration nous conduit à trouver le pourcentage d'atomes de sélénium dans les anneaux Se_8 , et en particulier la disparition de ceux-ci pour une concentration en germanium de 8 à 10 %. Ce dernier fait est en accord avec l'interprétation des mesures de viscosité des liquides correspondants.

Le pic à 103 cm^{-1} est attribué au mode V_4 de vibration du tétraèdre GeSe_4 à partir d'un calcul simple sur la pseudo-molécule équivalente GeS_4 . L'évolution de son intensité nous permet, sans aucune hypothèse, 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.

L'ordre local est abordé grâce à la présence d'un pic à 62 cm^{-1} , il est identifié comme le mode de rotation des chaînes libres de Se. Un modèle de liaison de type Van der Waals entre tous les atomes, excepté les premiers voisins, est développé. Nous caractérisons ce potentiel en prenant l'hypothèse que localement dans l'amorphe les atomes seconds voisins se placent dans des minima de potentiel, les autres paramètres sont déterminés par les équations de stabilité du

réseau trigonal de sélénium, ainsi que par le calcul du mode de rotation dans ce même cristal. Le fort déplacement de 112 cm^{-1} dans le cristal trigonal de Se, à 62 cm^{-1} dans l'amorphe est bien interprété en considérant uniquement un allongement des distances aux seconds voisins, le même modèle explique le déplacement en fonction de la concentration en germanium de ce mode. Le faible écart obtenu entre les mesures et le modèle indique un faible désordre d'orientation qui s'accroît sensiblement pour les concentrations 10 % et 16 % de Ge.

L'ordre local est précisé et nous pouvons déduire aussi le pourcentage des atomes compris dans les chaînes libres de sélénium présentes encore pour les concentrations en Ge de 10 % et 16 % (4 % et 1 % respectivement). Ce résultat est remarquable et montre l'homogénéité ainsi que la bonne précision des mesures.

Nous trouvons ainsi la proportion d'atomes dans les trois structures locales considérées. Nous montrons que les atomes de sélénium restant pontent les tétraèdres GeSe_4 , le nombre de Sélénium entre site de germanium reste constant pour les concentrations de 1 à 10 %, ce fait est en accord dans notre modèle avec la disparition des anneaux Se_8 à 10 % de germanium.

Enfin, la contribution acoustique est clairement mise en évidence pour les fortes concentrations; nous montrons que le couplage est lié à la présence de tétraèdres GeSe_4 , le nombre de défauts induits est directement proportionnel à la concentration en germanium. La longueur de corrélation déduite nous permet de trouver des domaines où le désordre devient moins important et du même ordre de grandeur pour GeSe_2 que pour SiO_2 et GeO_2 .

Nous avons montré dans cette étude que l'ordre aux premiers voisins reste identique à celui observé dans les cristaux correspondants. La distance aux seconds voisins est allongée, mais le désordre d'orientation reste faible : la contribution minime des voisins plus éloignés à l'énergie du mode de rotation indique une position aléatoire de ces atomes. Enfin l'ordre à longue distance est caractérisé par une longueur de corrélation pour les alliages à forte concentration en germanium ; elle définit des défauts d'une portée spatiale de l'ordre de $20 \text{ \AA}$. Pour

le sélénium et les alliages à basse concentration en germanium cette distance si elle existe ne peut être que beaucoup plus grande, ce qui est en accord avec la structure plus linéaire et moléculaire du sélénium.

Cette étude nous a permis d'apporter une contribution importante à la compréhension de l'ordre dans les matériaux amorphes.

A N N E X E

PROCEDURE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION

I - ECHANTILLON

- A) PREPARATION
- B) MISE EN FORME ET POLISSAGE
- C) HISTOIRE THERMIQUE

II - CONDITIONS EXPERIMENTALES ET EXPLOITATION DES RESULTATS

- A) CONDITIONS GENERALES
- B) CHOIX DES PARAMETRES DE LA MESURE
- C) OBTENTION DES SPECTRES D'ABSORPTION
- D) INCERTITUDE SUR LE COEFFICIENT D'ABSORPTION ET CHOIX DE L'ÉPAISSEUR DE L'ÉCHANTILLON

I - INTRODUCTION

Cette annexe a pour but d'exposer la procédure expérimentale employée, partie commune au chapitre IV et V : d'une part, la préparation des échantillons et leur caractérisation, ainsi que les différentes précautions prises en particulier pour connaître leur histoire thermique et d'autre part, les différentes étapes nécessaires entre l'expérience et l'obtention des spectres d'absorption.

II - ECHANTILLONS

A) Préparation.

1) Sélénium amorphe "normal" :

Le sélénium sous forme de poudre (pureté 99,999 %) est introduit dans un tube en pyrex de diamètre intérieur 12 mm et de diamètre extérieur 14 mm. L'ensemble est porté à une température supérieure à celle de la fusion du sélénium (250°C), et maintenu sous vide primaire pendant 24 heures afin d'éliminer les gaz inclus. Avant la trempe, on introduit une surpression d'argon pour prévenir toute formation de bulles dans l'échantillon, lors du refroidissement.

Le sélénium amorphe que nous appellerons normal a été obtenu par trempe du liquide à 250°C, à l'air comprimé. Bien que nous n'ayons pas réalisé de mesures précises concernant la vitesse de trempe, le temps de passage de l'état liquide à l'état solide est estimé à 30 secondes. On obtient des lingots de 12 mm de diamètre.

2) Sélénium amorphe obtenu par trempe rapide :

Des essais effectués mettent en évidence la difficulté d'influencer la vitesse de trempe en modifiant les conditions du refroidissement (trempe à l'eau par exemple). C'est pourquoi nous avons fabriqué l'échantillon directement sous forme d'une lame mince (0,3 mm d'épaisseur) dans une cuve en pyrex de 1 mm d'épaisseur et de 10 mm de côté se terminant par un embout cylindrique. Avant la trempe les précautions exposées précédemment sont identiques à celles utilisées pour la fabrication du sélénium amorphe "normal". Par trempe à l'eau, le temps de

passage de l'état liquide à l'état solide est de l'ordre d'une seconde. Deux types d'échantillons ont été ainsi fabriqués pour des températures du liquide de 300°C et 400°C avant la trempe. Les échantillons obtenus sont difficilement récupérables de manière classique en cassant l'enveloppe de pyrex. L'échantillon ici est beaucoup trop fragile. Nous avons dissous la cuve de pyrex dans un bain d'acide (fluorhydrique), celui-ci est refroidi à 0°C à l'aide de glace pour éviter tout recuit incontrôlé. Cette opération est effectuée en 48 h.

Les échantillons obtenus n'ont malheureusement pas des caractéristiques géométriques idéales. L'épaisseur n'est pas suffisamment uniforme pour pouvoir faire des mesures quantitatives.

3) Alliages $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($1\% \leq x \leq 30\%$) :

Les échantillons sont fournis par le C.N.E.T.⁽¹⁾. Nous rappelons les caractéristiques essentielles de leur préparation :

- les matériaux de départ sont de haute pureté : germanium intrinsèques de résistivité 50 $\Omega \cdot \text{cm}$ (Vieille Montagne) et sélénium 99,999 %.
- l'ampoule en silice de 17 mm de diamètre intérieur est remplie et scellée sous vide. Celle-ci est ensuite introduite dans un four et maintenue une dizaine d'heures dans le four à une température de l'ordre de 100°C en moyenne au-dessus de la température du liquidus correspondant à la composition de l'alliage. L'ampoule est agitée en permanence pour assurer une bonne homogénéisation du mélange. Le matériau est refroidi plus ou moins rapidement selon la teneur en germanium.
- les compositions où x est inférieur ou égal à 4 % nécessitent une trempe à l'eau, les autres échantillons sont obtenus par refroidissement lent dans le four sauf pour la composition $x = 0,3$ une trempe à l'air est indispensable. L'uniformité de la composition est vérifiée par analyse chimique et sonde électronique, les écarts sont inférieurs à 3 % en valeurs relatives. Les échantillons fournis se présentent sous forme de plaquettes de diamètre 17 mm, généralement avec une épaisseur de l'ordre de 1 mm.
- la vérification de l'état vitreux pour tous les échantillons (Se et alliages SeGe) est faite en constatant l'absence totale de raies dans les spectres de diffraction x.

B) Mise en forme, polissage et histoire thermique.

Les échantillons de sélénium fabriqués par trempe rapide se sont révélés beaucoup trop fragiles pour supporter des contraintes mécaniques. Ils sont utilisés tels que nous les avons obtenus précédemment.

- Pour le sélénium normal, les échantillons utilisés sont découpés sous forme de rondelles cylindriques de 12 mm de diamètre et de plusieurs épaisseur (0,3 mm ; 0,6 mm et 1 mm). Le découpage est effectué à la scie diamantée en prenant soin de ne pas élever la température de l'échantillon. Pendant cette opération, une bonne irrigation en eau est nécessaire.

Le doucissage est fait aux émeris courants. Il permet en particulier d'obtenir les épaisseurs désirées. Le polissage optique de l'ordre du micron est fait grâce à l'utilisation de pâtes diamant sur support feutre autocollant avec grains de taille de plus en plus faible jusqu'à 1/4 de microns. Le parallélisme est meilleur que 2 μ .

- Pour les alliages $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$, le doucissage et le polissage (mêmes conditions que pour le sélénium) permettent d'obtenir les épaisseurs désirées qui sont :

e = 1 mm et 0,3 mm	pour SeGe 1 % ;
e = 1 mm , 0,36 mm et 0,2 mm	pour SeGe 4 % ;
e = 1 mm , 0,3 mm et 0,1 mm	pour SeGe 10 % ; 16 % et 20 % ;
e = 1 mm , 0,3 mm et 0,1 mm	pour SeGe 30 %.

Pour l'alliage à 30 % de germanium, il est nécessaire de mesurer un échantillon de 40 μ d'épaisseur pour définir clairement l'absorption à haute fréquence. Celui-ci est obtenu par polissage chimique d'une pastille de 80 μ d'épaisseur, dans un bain comprenant 20 % d'acide sulfurique plus 50 % d'acide nitrique et 30 % d'acide acétique saturée d'iode.

Les précautions concernant l'histoire thermique sont :

- pour le sélénium obtenu par trempe rapide :

Les échantillons immédiatement après leur fabrication sont conservés à 5°C, puis ils sont montés directement à froid dans le cryostat à 77 K. Pendant le montage la température n'excède jamais 10°C. Les expériences ont été faites à 77 K et 4,2 K pour éviter tout recuit incontrôlé près de la température ambiante. Après démontage, les

échantillons sont conservés systématiquement à 5°C. Les recuits que nous avons effectués sur ces échantillons, sont faits dans une enceinte thermostatée à 26°C à $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

- pour le sélénium normal :

Pendant la fabrication, le doucissage et le polissage, la température des échantillons n'a jamais dépassée 20°C. Entre chaque expérience, ceux-ci sont conservés à 5°C. Les expériences ont été faites à 77 K et 4,2 K et 300 K. Sur ces échantillons, aucun effet de recuit à 26°C n'est perceptible sur nos résultats.

- pour les alliages $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$:

Pour les échantillons à 1 % de concentration en germanium, le T_g est toujours proche de la température ambiante. Nous avons conservé ces échantillons à 5°C entre chaque expérience. Les autres alliages sont gardés à 20°C entre chaque mesure.

III - CONDITIONS EXPERIMENTALES ET EXPLOITATION DES RESULTATS

A) Conditions générales.

Toutes les mesures sont effectuées systématiquement à trois températures 4,2 K, 77 K et 300 K. Une exception pour le sélénium obtenu par trempe rapide dont les mesures sont réalisées à 4,2 K et 77 K, afin d'éviter des recuits incontrôlés. Des mesures à 1,2 K se sont révélés inutiles : aucun changement mesurable n'est perceptible entre les résultats obtenus à 4,2 K et 1,2 K.

La résolution choisie est de $1,2\text{ cm}^{-1}$, elle correspond à une différence de marche maximum de 0,6 cm. Le dépouillement de l'interférogramme est fait avec et sans apodisation linéaire. Nous avons ainsi trouvé que la résolution est suffisante. Aucune différence mesurable n'est constatée, seul le bruit est atténué dans le cas d'une apodisation linéaire. La largeur des raies d'absorption indique que la résolution utilisée est très largement suffisante.

La gamme de fréquence s'étend de 10 cm^{-1} à 120 cm^{-1} , ce qui nécessite l'emploi de deux lames séparatrices : une de $50\text{ }\mu$ pour couvrir la gamme de 10 cm^{-1} à 50 cm^{-1} , une autre de $25\text{ }\mu$ pour couvrir la gamme de 20 cm^{-1} à 120 cm^{-1} . Nous remarquons que la gamme de fréquence de 20 cm^{-1} à 50 cm^{-1} est mesurée au minimum deux fois, ceci nous permet de

vérifier le bon recouvrement de deux mesures indépendantes au niveau des paramètres utilisés et également de l'échantillon mesuré (il peut être d'épaisseur différente). Nous reviendrons sur cet aspect des erreurs ultérieurement.

B) Choix des paramètres de la mesure.

Trois paramètres essentiels de la mesure sont à préciser :

- τ , la constante de temps de la mesure ;
- v , la vitesse de défilement du miroir mobile;
- Δx , l'intervalle de différence de marche entre chaque point de mesure.

La présence du bruit dans la mesure de l'interférogramme nécessite l'emploi d'un filtre. C'est un filtre R.C. de constante de temps τ . Sa valeur est choisie pour que le bruit n'excède pas ± 4 pour une valeur de la ligne de base de l'interférogramme de 4 000 ($I(\Delta \rightarrow \infty)$) : elle est généralement de 2 secondes dans la mesure sans échantillon et de 8 secondes pour la mesure avec échantillon.

Cette condition est respectée en adaptant la valeur de la constante de temps pour chaque échantillon et chaque gamme de fréquence (lame séparatrice 50 μ et 25 μ). On obtient ainsi un bruit aléatoire dans la transmission de 0,2 % en valeur absolue ; sauf en dessous de 15 cm^{-1} et au-dessus de 110 cm^{-1} où il est supérieur. La cause principale est la faiblesse de l'énergie dans ces zones de fréquences. Elle est la suivante :

- à basse fréquence, la faible intensité de la source lumineuse, conjuguée avec la baisse d'efficacité de la lame séparatrice ;
- à haute fréquence, la présence de quartz naturel sur le trajet optique (employé comme hublot du cryostat), celui-ci présente une forte absorption dans cette gamme d'énergie.

1) Mesure théorique sans bruit de fond :

Nous devons définir la courbe $I(\Delta)$ par un nombre suffisant de points pour pouvoir calculer ensuite $S(k)$ l'intensité du spectre. Pour définir un élément spectral de nombre d'onde k_0 qui se manifeste dans l'interférogramme par une sinusoïde de période $\Delta = \frac{1}{k_0}$, il suffit de prendre des points de mesure à une distance $\frac{1}{2k_0}$ (théorème de l'information).

Pour calculer par sommation numérique $S(k)$ limité à $k_{\max}$, à partir de $I(\Delta)$, il suffira de prendre des points sur l'interférogramme $I(\Delta)$ à une distance $\frac{1}{2k_{\max}}$.

Le théorème de l'information permet d'écrire que la valeur calculée $S'(k)$ du spectre d'intensité à partir d'une sommation finie de pas Δx , a pour expression, $S(k)$ étant le spectre vrai :

$$S'(k) = S(k) + \sum_{n=-\infty}^{n \rightarrow +\infty} S(k + \frac{n}{a}) \quad n \text{ entier} \neq 0.$$

Le spectre $S(k)$ est limité à $k_{\max}$ par l'emploi de filtre optique et si $\Delta x \leq \frac{1}{2k_{\max}}$, on a :

$$S'(k) = S(k)$$

Pour une résolution fixée à $\frac{1}{\Delta_{\max}}$, les points indépendants dans le spectre sont à une distance égale à $\frac{1}{2\Delta_{\max}}$.

2) Mesure réelle avec bruit de fond :

a) Choix du produit τv :

Le spectre d'intensité est déformé vers les hautes fréquences par l'emploi d'une constante de temps dans la mesure.

Soit $S_0(k)$, la valeur vraie du spectre, sa valeur obtenue est :

$$S_1(k) = \frac{S_0(k)}{\sqrt{1 + (2\pi k \tau v)^2}}$$

On limite supérieurement τv à la valeur $\frac{1}{\pi} \frac{1}{2k_{\max}}$. En effet, pour $\tau v = \frac{1}{\pi 2k_{\max}}$.

$$S_1(k_{\max}) = \frac{S_0(k_{\max})}{\sqrt{2}}$$

La valeur du produit τv est identique dans les interférogrammes avec échantillon et sans échantillon. La déformation n'est alors pas gênante car la transmission est le rapport de spectres déformés de manière identique. Il faut cependant limiter cette déformation, en particulier, à cause de la détérioration du rapport signal sur bruit qu'elle entraîne. Nous avons choisi à cause des paramètres discrets

utilisables. $\tau_V = \frac{1}{4 \times 2 k_{\max}}$ soit 4 fois plus faible que s'il n'y avait pas de bruit de fond.

b) Choix de la distance entre les points de mesure :

En réalité, on fait une sommation en prenant des points dans l'interférogramme distant de Δx , au lieu de faire une intégration. Nous avons vu précédemment que l'on peut écrire :

$$S_2(k) = S_1(k) + \sum_{n=-\infty}^{n+\infty} S_1\left(k + \frac{n}{a}\right) \quad \text{avec } n \neq 0.$$

Soit $B(k)$, l'intensité moyenne du bruit résultant $[\overline{B(k)}]^2 = \sigma^2 = \text{constante de bruit blanc} :$

$$S_2(k) = \frac{S_0(k) + B_0(k)}{\sqrt{1 + (2\pi k \tau_V)^2}} + \sum_{\substack{n \rightarrow \infty \\ n \neq 0}} \frac{S_0\left(k + \frac{n}{a}\right)}{\sqrt{1 + [2\pi\left(k + \frac{n}{a}\right)\tau_V]^2}} + \sum_{\substack{n \rightarrow \infty \\ n \neq 0}} \frac{B_0\left(k + \frac{n}{a}\right)}{\sqrt{1 + [2\pi\left(k + \frac{n}{a}\right)\tau_V]^2}}$$

Les deux derniers termes sont des termes d'erreur qui sont introduits par le fait que l'on remplace l'intégration numérique par une sommation finie. Le deuxième terme est rendu nul, d'une part en faisant par filtrage optique $S_0(k) = 0$ pour $k > k_{\max}$, et d'autre part, en prenant Δx tel que :

$$\Delta x \leq \frac{1}{2k_{\max}}$$

Le troisième terme est un terme de bruit, il n'est pas nul, le bruit ayant une étendue en fréquence bien supérieure à $k_{\max}$. Si l'on fait le rapport du bruit obtenu dans le spectre par une sommation finie, à celui obtenu par intégration, on a

$$\frac{\sigma'(k)}{\sigma(k)} = 1,44 \quad \text{pour } \Delta x = \frac{1}{2k_{\max}}$$

Mais si l'on prend :

$$\Delta x = \frac{1}{\pi 2k_{\max}} \quad \frac{\sigma'(k)}{\sigma(k)} = 1,04$$

Soit un bruit supplémentaire, introduit par la sommation finie de 4 % seulement.

En résumé, les paramètres de l'expérience sont donnés par la relation suivante :

$$\Delta x = \tau v = \frac{1}{4 \times 2k_{\max}}$$

Δx est égal à 10 μ pour les expériences effectuées avec la lame séparatrice de 25 μ , et de 20 μ avec la lame séparatrice de 50 μ .

C) Obtention des spectres d'absorption.

La transmission que l'on trouve dans le cas d'un faisceau parallèle et d'un échantillon à faces parallèles (chapitre I) s'exprime :

$$T = \frac{A}{\text{sh}X} [1 + 2e^{-X} \cos Y] \quad (1)$$

Le terme $2e^{-X} \cos Y$ rend compte des interférences produites dans l'échantillon.

Nous rappelons en détail les paramètres de cette équation :

$$A = \frac{8v^2}{(v^2 - 1)^2}$$

$$X = \alpha d + \text{Log} \left(\frac{v + 1}{v - 1} \right)^2$$

$$Y = 4\pi k v d$$

- k le nombre d'onde ;
- v l'indice de réfraction réel ;
- d l'épaisseur de l'échantillon ;
- α le coefficient d'absorption ;
- $\left(\frac{v - 1}{v + 1} \right)^2$ représente le coefficient de réflexion.

En pratique, le faisceau incident qui traverse l'échantillon n'est pas parallèle, mais légèrement convergent, dans ce cas, on peut écrire T réellement mesurée :

$$T = \frac{A}{\text{sh}X} (1 + 2B e^{-X} \cos Y) \quad (2)$$

B est un nombre plus petit que l'unité, il représente le pourcentage d'efficacité des interférences, ce coefficient est variable si

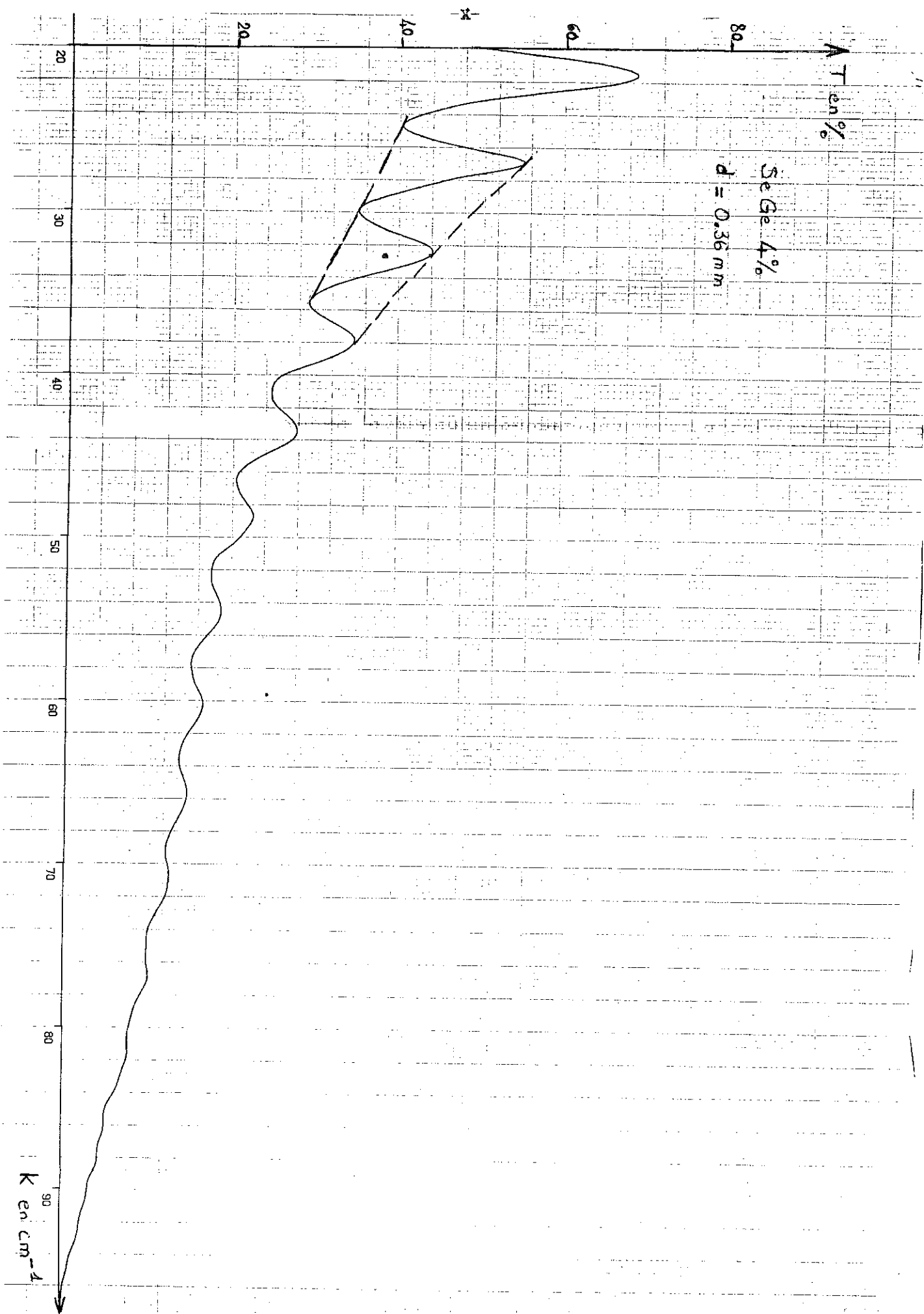


FIGURE 1

l'interférogramme est apodisé ou non, nous rappelons que l'information liée aux interférences est contenue dans l'interférogramme dans un pic situé à une distance $2Vd$ du centre de celui-ci.

Pour atteindre le coefficient d'absorption à partir de l'équation (2) deux paramètres sont à déterminer : B et V.

Estimation de B :

Sur la figure 1 est représenté le spectre de transmission de l'alliage SeGe 4 %, il est obtenu à l'ordinateur en effectuant le rapport du spectre avec et sans échantillon, en dessous de 20 cm^{-1} le spectre n'est pas utilisé puisque mesuré avec la lame séparatrice de 25μ . Les franges d'interférences produites sont très bien définies. Pour estimer B, on repère dans une gamme de fréquences les valeurs de la transmission minimum et maximum que nous notons : $T_{\min}$ et $T_{\max}$; et la valeur de la transmission moyenne qui correspond à la moyenne des deux courbes enveloppes qui passent par les valeurs de $T_{\min}$ et $T_{\max}$ (figure 1) ; on a :

$$T_{\max} = \frac{A}{\text{sh}X} (1 + 2B) \quad T_{\min} = \frac{A}{\text{sh}X} (1 - 2B)$$

$$T_{\text{moy}} = \frac{A}{\text{sh}X}$$

$$B = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{2 T_{\text{moy}}}$$

Estimation de V :

Une première approche est faite en repérant le pic d'interférence situé à une distance $X = 2Vd$ du centre de l'interférogramme. Une deuxième possibilité est de mesurer la période Δk des franges d'interférences dans le spectre de transmission, on a $\Delta k = \frac{1}{2Ve}$. En pratique, les deux méthodes sont utilisées de manière complémentaire.

Si l'on résoud l'équation (2) précédente, l'expression exprimant le coefficient d'absorption α se met sous la forme suivante :

$$\alpha = \frac{1}{d} \left[\text{Log} \left[\frac{A}{T} + \sqrt{\frac{A^2}{T^2} + 4B \cos Y + 1} \right] - \text{Log} \left(\frac{V+1}{V-1} \right)^2 \right]$$

Au cours des essais que nous avons effectués le coefficient B introduit s'est révélé suffisamment défini par le calcul précédent, par contre la valeur de l'indice de réfraction V est très sensible.

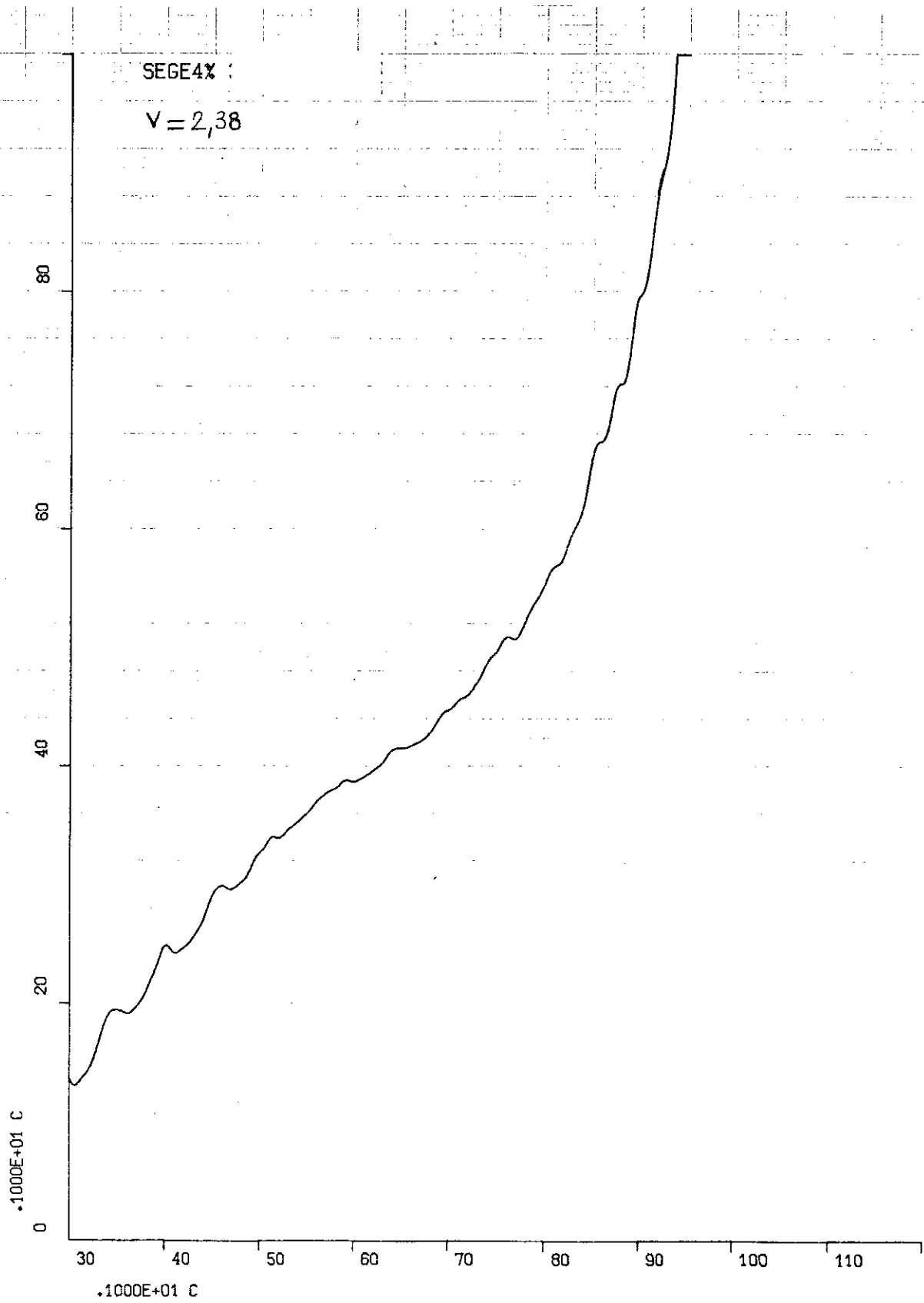


FIGURE 2

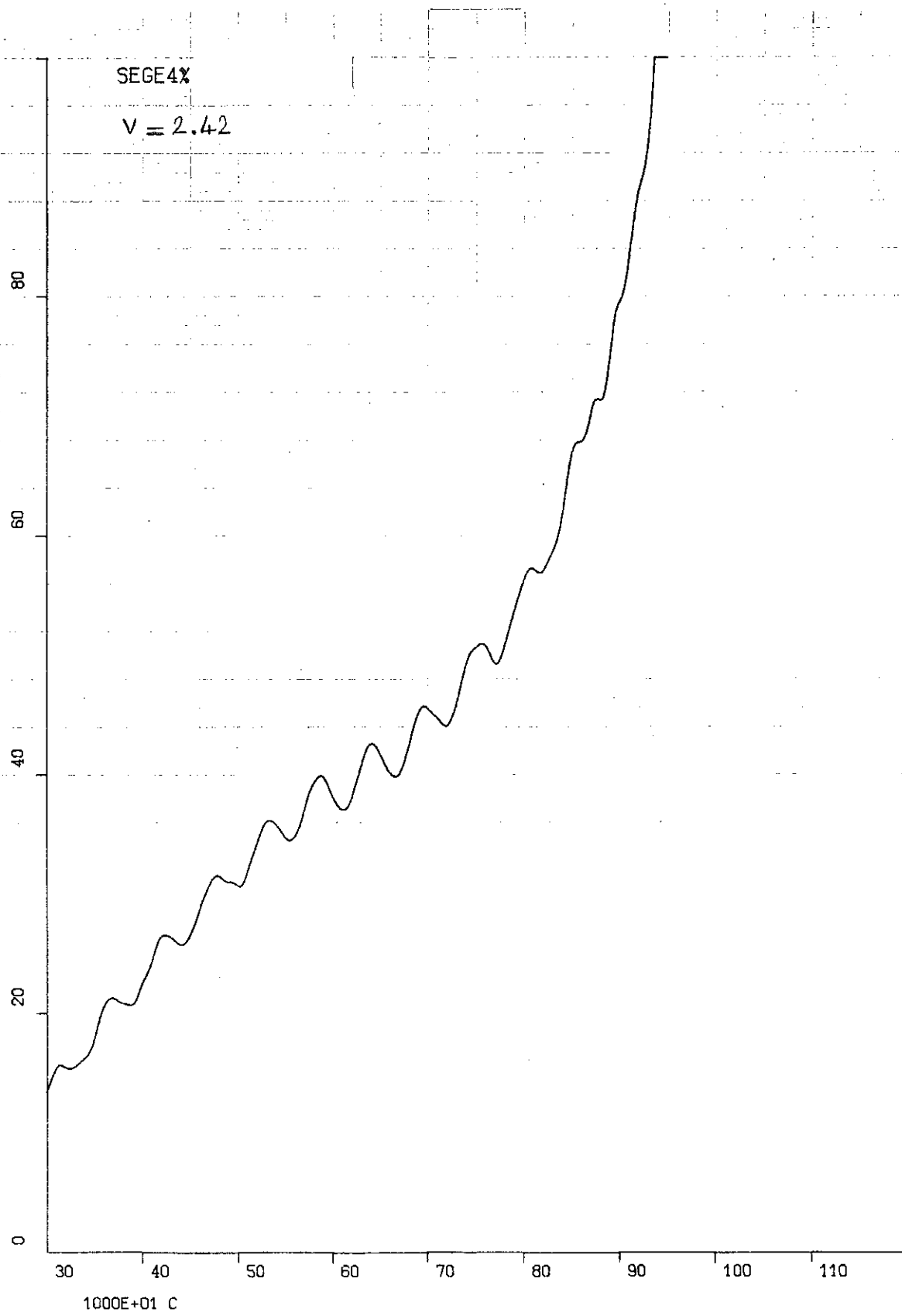


FIGURE 3

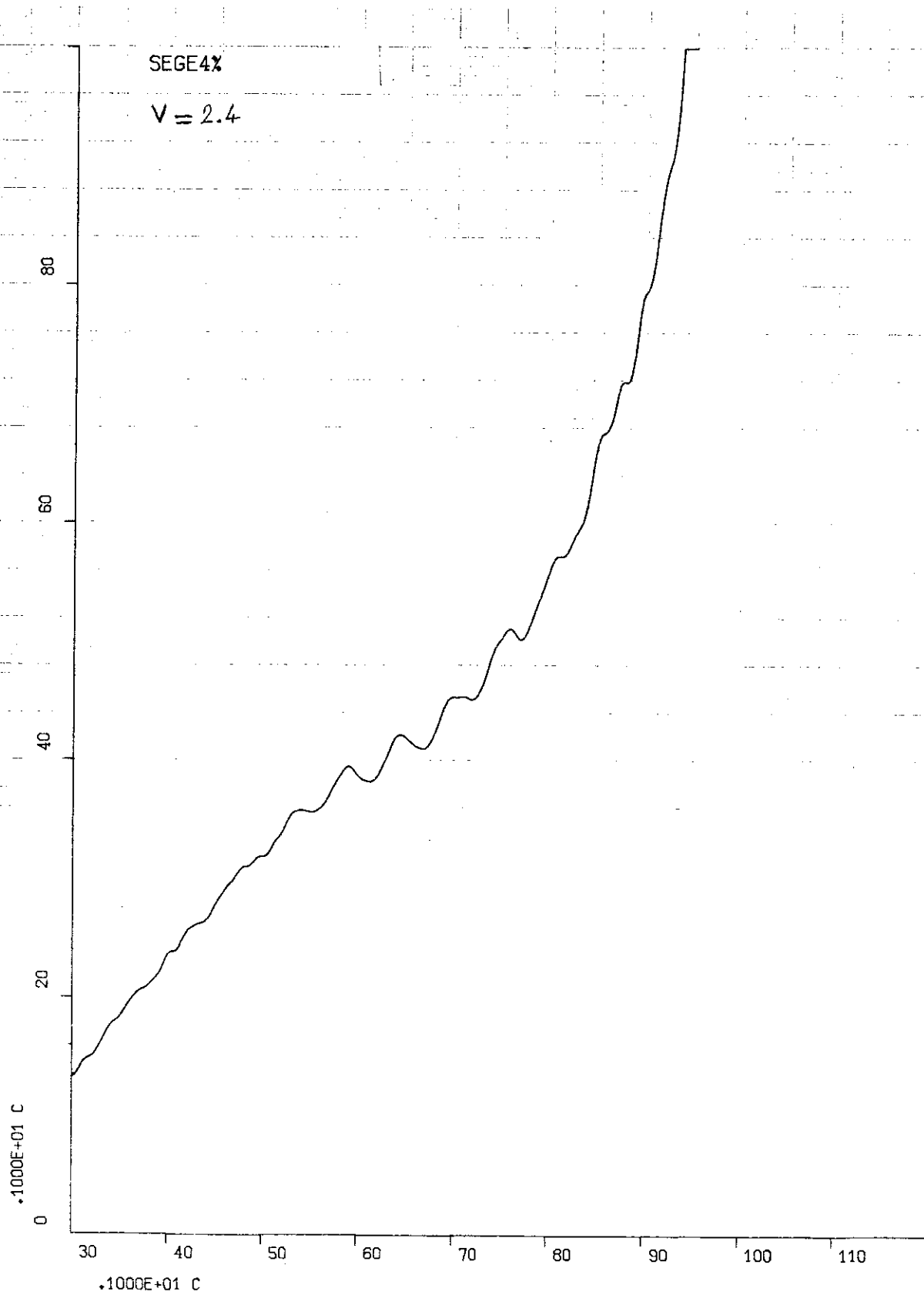


FIGURE 4

Nous avons mis au point un programme permettant le calcul de α pour des valeurs de l'indice réel variant de $\frac{1}{100}$ en valeur absolue. La bonne valeur correspondante de α étant la valeur où l'on supprime toute oscillation liée aux interférences, pour une valeur de l'indice, elle n'est valable que dans une petite zone de fréquences.

Si on se reporte aux figures 2, 3 et 4, on note que la bonne valeur de l'indice réel est 2,4 entre 35 cm^{-1} et 50 cm^{-1} et de 2,38 dans la gamme 50 cm^{-1} à 70 cm^{-1} , pour $V = 2,42$ les franges d'interférences ne sont pas éliminées dans cette gamme de fréquence. La variation reste faible (inférieure à 0,1 en valeur absolue) pour tous les échantillons, il est malgré tout nécessaire de tracer plusieurs courbes par échantillon, pour éliminer les franges d'interférences dans toute la gamme de fréquence. De proche en proche, nous obtenons α et V .

Remarques : les spectres reportés sont obtenus à l'aide d'un échantillon de 0,36 mm d'épaisseur, ils sont utilisables entre 30 cm^{-1} et 80 cm^{-1} , le spectre est complété dans la partie basse fréquence par la mesure d'un échantillon de 1 mm d'épaisseur et dans la partie haute fréquence par la mesure d'un échantillon de 0,2 mm d'épaisseur.

D) Incertitude sur le coefficient d'absorption et choix de l'épaisseur de l'échantillon.

Pour faciliter la discussion, nous considérons que le terme lié aux interférences est nul, ce qui revient à prendre la valeur moyenne de l'absorption ou de la transmission, on a alors :

$$T = \frac{A}{\text{sh}X}$$

$$\text{et } \alpha = \frac{1}{d} \left[\text{Log} \left(\sqrt{\frac{A^2}{T^2} + 1} + \frac{A}{T} \right) - \text{Log} \left(\frac{V+1}{V-1} \right)^2 \right]$$

Compte-tenu de la valeur de l'indice trouvé précédemment, on a $\left(\frac{A}{T}\right)^2 \gg 1$.

Cette dernière condition est mieux respectée pour les fortes absorptions.

Les expressions précédentes s'écrivent :

$$\alpha = \frac{1}{d} \left[\text{Log} \left(\frac{2A}{T} \right) - \text{Log} \left(\frac{V+1}{V-1} \right)^2 \right]$$

et $T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d}$

Si l'on admet que l'erreur principale provient de l'erreur de mesure sur la transmission, il vient :

$$\Delta\alpha = \frac{\Delta T}{T \times d}$$

et $\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \frac{\Delta T}{\alpha d \times (1 - R)^2 e^{-\alpha d}}$

Remarques :

$\Delta T \leq 0,2 \%$ dans toute la gamme de fréquence utilisée de 15 cm^{-1} à 110 cm^{-1} , et maximum aux deux extrêmités du spectre de fréquence ainsi défini.

En effet $\Delta T = \frac{\Delta S}{S} (1 + T)$.

S est le spectre d'intensité sans échantillon, l'expression de ΔT tiend compte du bruit identique dans le spectre avec échantillon et sans échantillon obtenu grâce à la variation de la constante de temps. ΔS est constant, mais ΔT est variable, car S n'est pas constant, il dépend principalement de la source et de l'efficacité de la lame séparatrice, c'est pourquoi nous allons estimer l'erreur maximum.

$\frac{\Delta\alpha}{\alpha}$ est une fonction du produit αd , cette erreur est minimum pour $\alpha d = 1$. Compte-tenu que l'indice réel V ne s'écarte guère de 2,4 pour tous les échantillons, on calcule R et $(1 - R)^2$.

$$R = 0,17 \quad ; \quad (1 - R)^2 = 0,7$$

avec $\Delta T = 0,2 \%$.

On a : $\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = 0,8 \%$ pour $\alpha d = 1$.

Il faut choisir $\alpha \times d$ le plus proche possible de l'unité, pour que l'erreur soit minimum.

α est une grandeur qui varie très rapidement dans notre cas, pour tous les échantillons étudiés. Nous fixons les limites du produit αd , tel que $\frac{\Delta\alpha}{\alpha} \leq 1,5 \%$ pour mesurer un nombre d'épaisseurs raisonnables.

On détermine ainsi : $0,3 \leq \alpha d \leq 3$ qui donne pour une épaisseur d

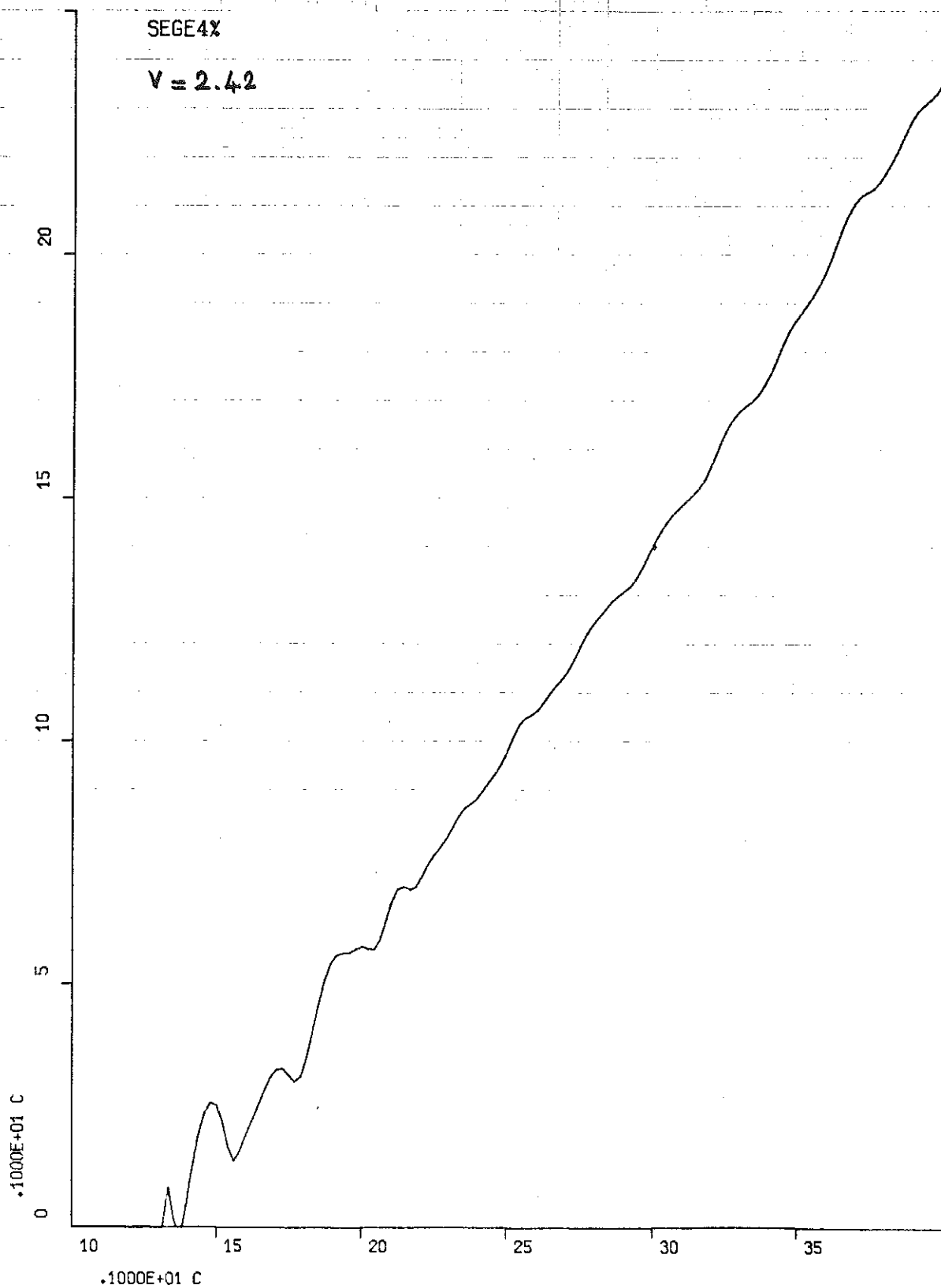


FIGURE 5

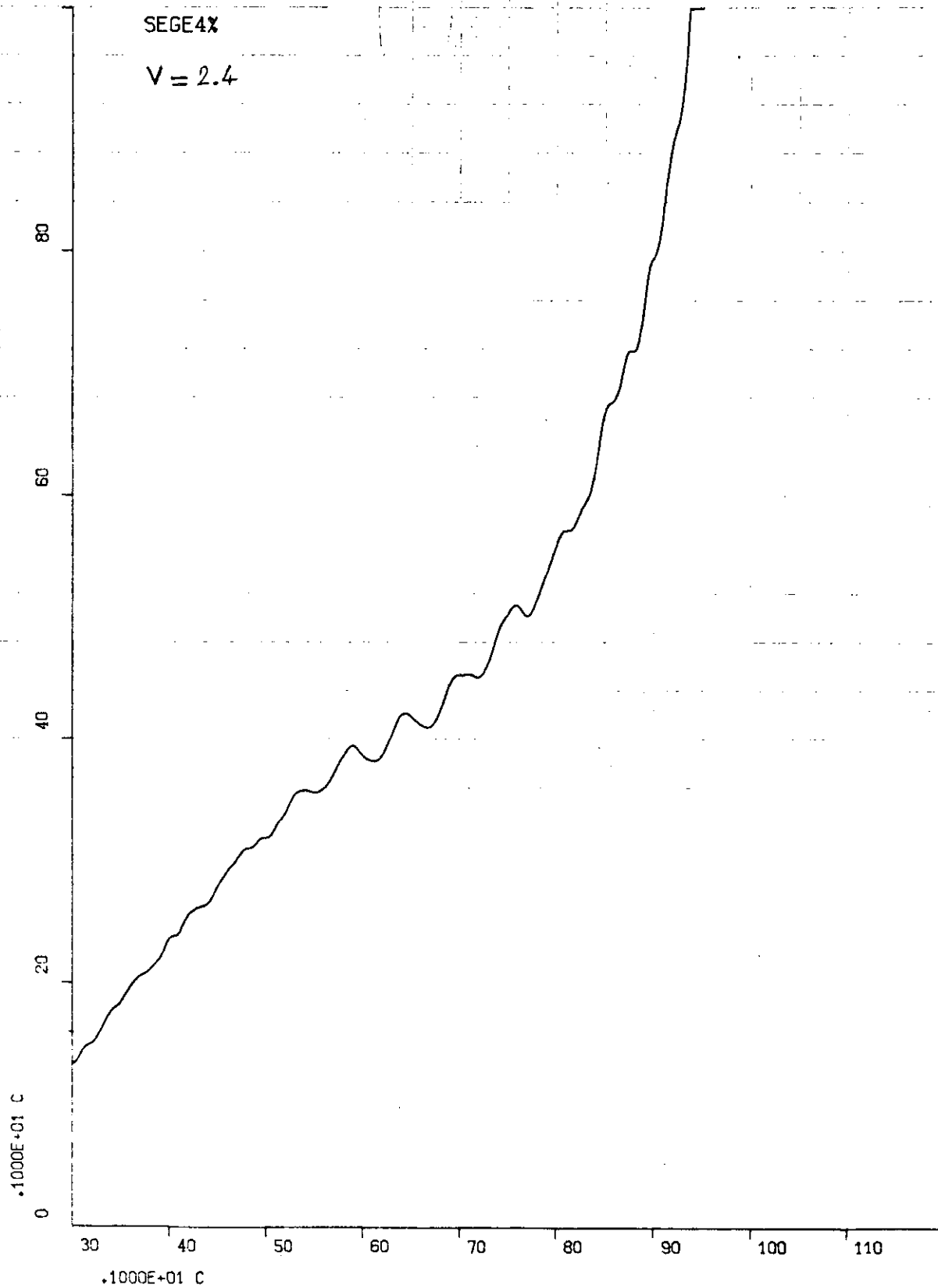


FIGURE 6

de l'échantillon la gamme de variations de α pour laquelle l'incertitude relative sera inférieure à 1,5 %. On choisit alors des épaisseurs de façon à couvrir toute la gamme de variation de α pour les fréquences comprises entre 15 et 110 cm^{-1} .

Cette incertitude ainsi calculée est réduite. En effet, chaque gamme de fréquences est mesurée plusieurs fois de manière indépendante, pour deux raisons essentielles :

- utilisation de deux lames séparatrices,
- échantillon de différentes épaisseurs.

Le bon recouvrement des spectres indique la validité des résultats obtenus et permet une dernière vérification des résultats.

Sur les figures 4 et 5, est reporté le coefficient d'absorption de l'alliage SeGe 4 %. Le spectre de la figure 4 est obtenu avec une lame séparatrice de 50 μ et un échantillon de 1 mm d'épaisseur. Celui de la figure 5 est obtenu avec une lame séparatrice de 25 μ et un échantillon de 0,36 mm d'épaisseur.

On note la plus grande échelle utilisée dans la partie basse fréquence, les deux spectres se recouvrent bien dans la gamme de fréquences 30 à 40 cm^{-1} .

