Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 9 (1956)

Heft: 5: Colloque Ampère

Artikel: Absorption dipolaire Debye de composés minéraux et organiques : effets photodiélectriques

Autor: Freymann, René / Freymann, M. / Blanchard, M.L.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739004

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Absorption dipolaire Debye de composés minéraux et organiques
Effets photodiélectriques

par M. René FREYMANN, en collaboration avec Mme M. FREYMANN, Mlles M. L. BLANCHARD, M. HAGENE et M. LE PAGE, MM. H. CORNETEAU et B. HAGENE.

Travaux effectués au Laboratoire de physique de la Faculté des Sciences de Rennes.

RÉSUMÉ.

Les théories classiques de l'absorption dipolaire Debye * faisaient intervenir la rotation des molécules. Les travaux de Breckenridge (NaCl) et les recherches effectuées à Rennes (B, Se, Cu_2O, Zn_3P_2 Meinnel; oxydes de fer, B. HAGENE; oxydes de zinc, uranium..., M. et R. FREYMANN et coll.) avaient montré que, pour les cristaux ioniques et les semi-conducteurs, *seule la conception des défauts de réseau* permettait de rendre compte de l'A.D.D. *: il ne pouvait être question ici de rotation de molécules !

Le présent travail confirme et développe ce point de vue: 1° par l'étude de l'A.D.D. de ZnO dopé de diverses *impuretés*; 2° par l'examen des effets *photodiélectriques* de ZnS (Cu).

Mais doit-on conserver l'hypothèse de la rotation des molécules pour les composés *organiques*, du type « composé moléculaire » ? C'est ce qui est critiqué dans la deuxième partie de l'exposé (camphre et fenchone; thiophène).

---

* Dans ce qui suit, nous utiliserons l'abréviation A.D.D. = Absorption dipolaire Debye.

I. L'absorption Debye dipolaire et les défauts de réseau dans les composés minéraux. Effets photodiélectriques.

1. *Effet du dopage des oxydes de zinc sur leur A.D.D.*

A. *ZnO et* $ZnO_{1-\delta}$

L'oxyde de zinc *pur*, qui n'a pas été traité à haute température, est sensiblement stoechiométrique (ZnO) et ne présente pas de bande d'A.D.D. notable. Le traitement (pendant 6 heures avec trempe) vers 1200° C environ, amène un départ d'oxygène, donc un écart à la stoechiométrie, que l'on symbolise ($ZnO_{1-\delta}$). M. et R. Freymann [1] ont montré qu'il apparaît alors une (ou plusieurs) bandes intenses d'A.D.D. Rohmer et Mme Tiennot [4] ont précisé que leur aspect dépend de la méthode de préparation de ZnO.

B. *ZnO (X) et* $ZnO_{1-\delta}$ *(X).*

Mais, jusqu'ici, il n'avait pas été fait de recherche systématique relativement à *l'influence sur l'A.D.D. du dopage de ZnO par une impureté X* (X = Cu^{2+}, Al^{3+}, etc.). Deux groupes de recherches préliminaires ont été faites à Rennes dans ce sens:

a) ZnO (X). — La figure 1 résume les résultats inédits de B. Hagene et H. Corneteau: L'oxyde de zinc « Vieille Montagne A »* traité à 850° C ne montre qu'une A.D.D. très faible; mais *l'introduction, dans le produit pur, de 0,01% de cuivre amène l'apparition d'une bande intense* après traitement à 850° C. La position et l'intensité de cette bande dépendent de la fréquence (U voisin de 0,2 eV environ) et de la concentration en cuivre.

B. Hagene et H. Corneteau examinent actuellement, en collaboration avec Mlle Blanchard, le rôle de la concentration en impureté Cu^{2+} (jusqu'à 0,00001%).

b) $ZnO_1^{-\delta}$ (X). — Les résultats des figures 2 et 3 ont été obtenus par Mlle Blanchard pour un oxyde de zinc préparé *à partir de l'oxalate* (selon

---

* Les produits sont dus à l'obligeance de la Société française « Vieille-Montagne »: French process, fusion du zinc, volatilisation, oxydation; Pb 0,002%; Cd 0,002% Fe 0,002%; particules sensiblement sphériques 0,17 μ).

On imbibe l'un des échantillons par une solution d'ammoniaque seule, l'autre par une solution d'ammoniaque renfermant du chlorure cuivrique, en quantité convenable. Les deux échantillons sont portés ensuite ensemble à 850° pendant 4 heures, puis trempés.

une méthode préconisée par Rohmer). L'oxalate de zinc a été traité à 1200° C (6 heures avec trempe), soit pur, soit dopé par des quantités croissantes d'oxalate *d'aluminium* (0,1 à 4% environ).

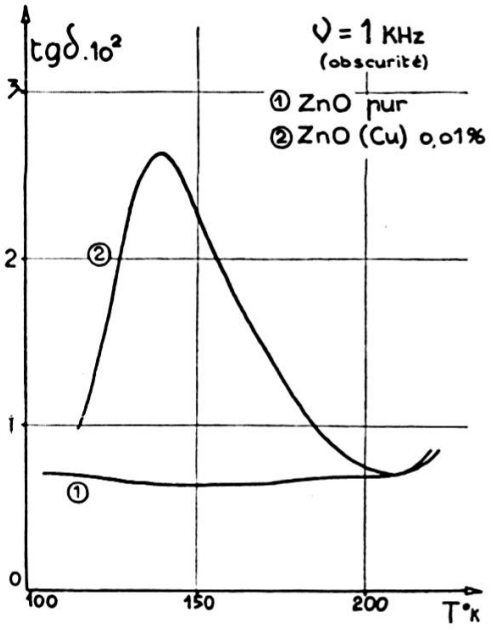


Fig. 1.

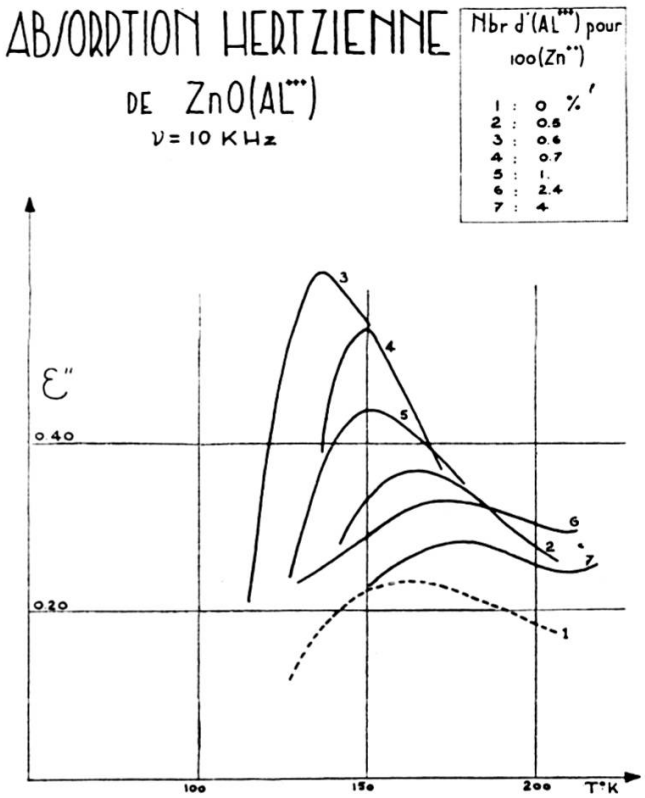


Fig. 2.

On note deux effets de ce dopage: 1° *L'intensité* de la bande croît jusque pour une concentration voisine de 0,6%, passe par un maximum, puis décroît à nouveau; 2° *La position* de la bande (pour la même fréquence, 10 KHz) varie également avec la concentration (ce qui traduit les variations de U et A dans la formule $\nu_c = A \exp. - U/kT$).

Mlle Blanchard se propose de rechercher, en collaboration avec MM. B. Hagene et H. Corneteau, l'effet de quantités nettement plus faibles de Al^{3+} sur des oxydes de zinc de préparations diverses.

C. *Interprétation de ces effets du dopage; « dipôle de Frohlich ».*

Pour $ZnO_{1-\delta}$ *pur*, l'origine des dipoles liés au défaut de réseau peut être attribuée à l'un ou l'autre des schémas suivants (sans ou avec piégeage d'électron).

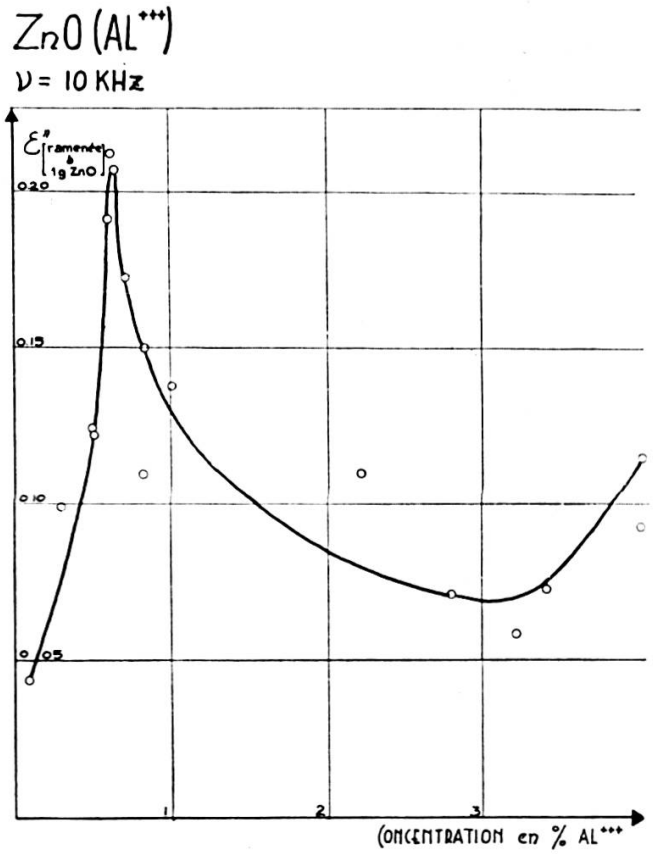
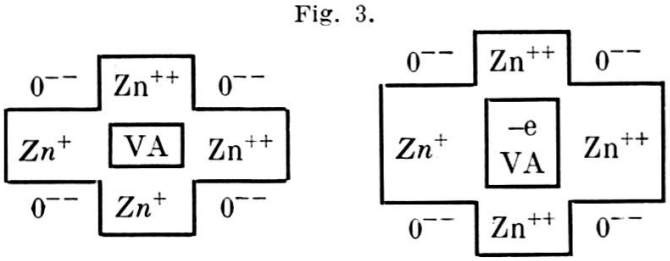


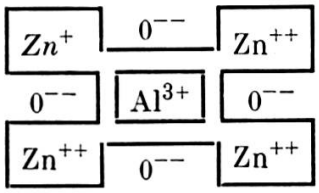
Fig. 3.



VA = vacance d'anion.
—*e* = électron piégé dans la vacance d'anion.

Comme nous l'a fait remarquer H. Frohlich (communication verbale), on ne peut attribuer à un ion Zn^{++} particulier l'électron qui le transforme en Zn^{+}: C'est donc *l'ensemble des quatre ions* Zn^{++} environnant VA qui est affecté par la présence de l'électron; nous désignerons le schéma correspondant ci-dessus par « dipôle de Frohlich ».

Pour $ZnO_{1-\delta}$ *(X) dopé*, le schéma provisoire suivant peut être envisagé:



2. *Effets photodiélectriques.*

Les défauts de réseau peuvent être modifiés par l'influence de la lumière. Reprenant les expériences de Garlick [2], Gisolf [3] et Roux [5], Mlle Le Page et R. Freymann ont examiné des produits préparés par M. Grillot (Laboratoire de luminescence, Paris): *ZnS (Cu)* de diverses concentrations et, plus particulièrement, un produit dopé à 5.10^{-4} environ en cuivre.

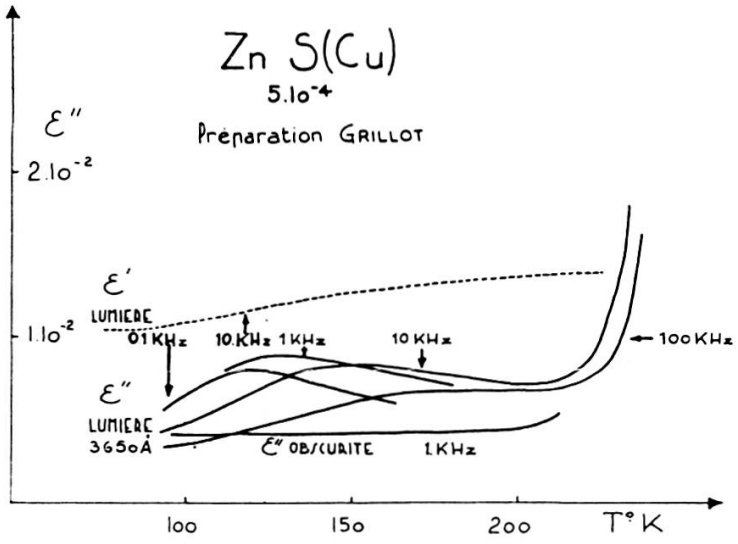


Fig. 4.

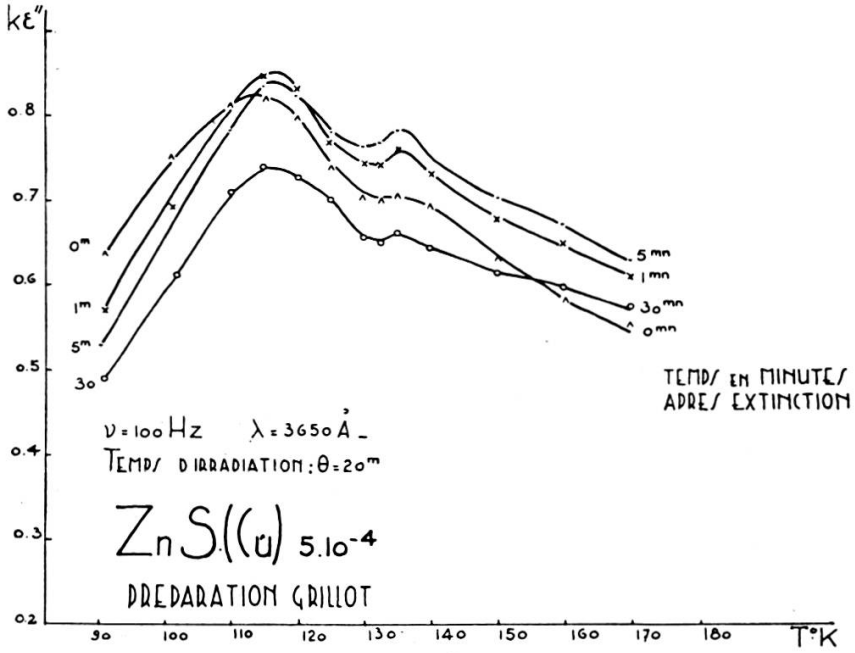


Fig. 5 A.

Grâce à un condensateur spécial (conçu et réalisé par M. Giquelais), les mesures de ε' et ε'' ont été faites: 1° pour une *irradiation constante* (3650 Å) *en fonction de la fréquence* ν (0,1 à 100 KHz) *et de la température T* (77 à 250° K environ): figure 4; 2° pour une fréquence et une température données, d'une part *en fonction du temps* t *de déclin dans l'obscurité*, d'autre part *en fonction de la durée* θ *de l'irradiation*, et ceci pour les fréquences 0,1, 1, 10 et 100 KHz, ainsi que de 10° en 10° pour les températures comprises entre 90 et 180° K: figures 5A et B.

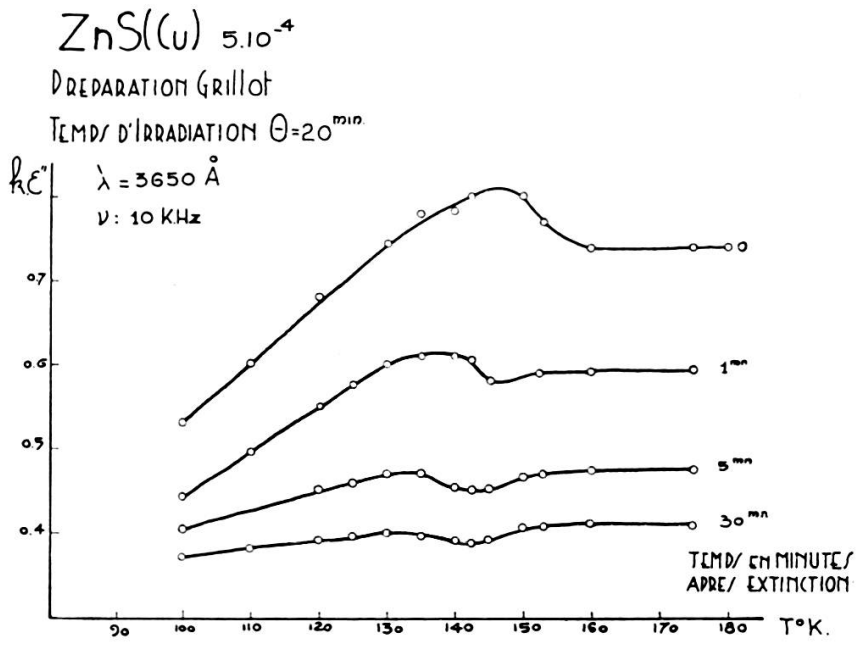


Fig. 5 B.

Alors que ZnS (Cu) n'absorbe pas dans l'obscurité, *sous illumination constante, une bande intense et large apparaît.* Son déplacement avec ν et T permet, par la représentation log ν_c, 1/T, de déterminer l'énergie d'activation U = 0,22 eV environ. Mais, en réalité, cette large bande est *double*: c'est ce que montre la figure 5 donnant les courbes à diverses époques après extinction de la lumière. Les deux énergies d'activation sont *voisines de 0,27 et 0,40 eV* environ; mais de nouvelles expériences sont en cours pour les préciser.

L'extension de ces recherches en fonction des paramètres T, ν, t, θ, etc. doit apporter d'utiles données sur le remplissage et le vidage des pièges.

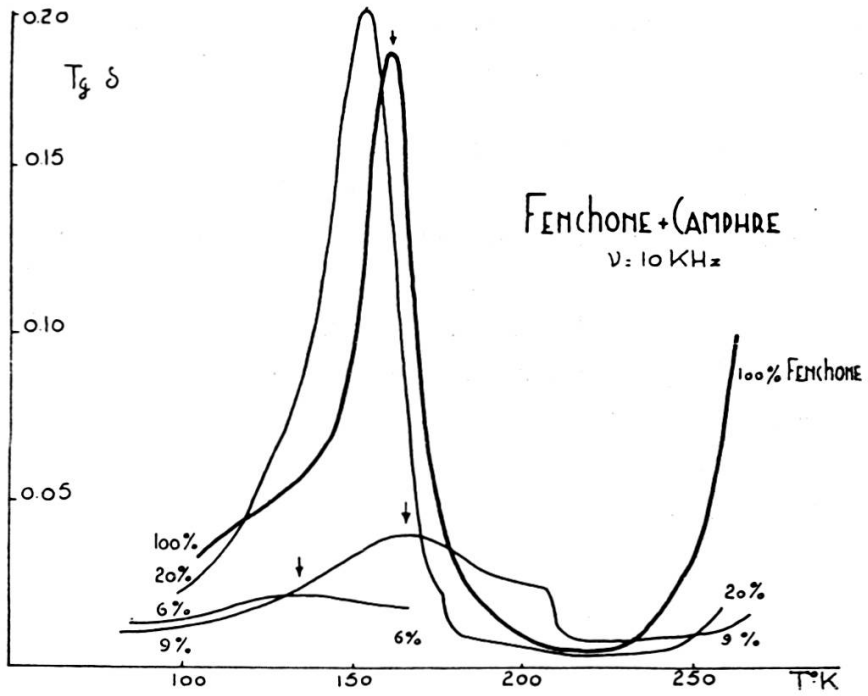

0.20
Tg δ
0.15
0.10
0.05
FENCHONE + CAMPHRE
ν: 10 KHz
100% FENCHONE
100%
20%
6%
9%
6%
20%
9%
100
150
200
250
T°K

Fig. 6 A.

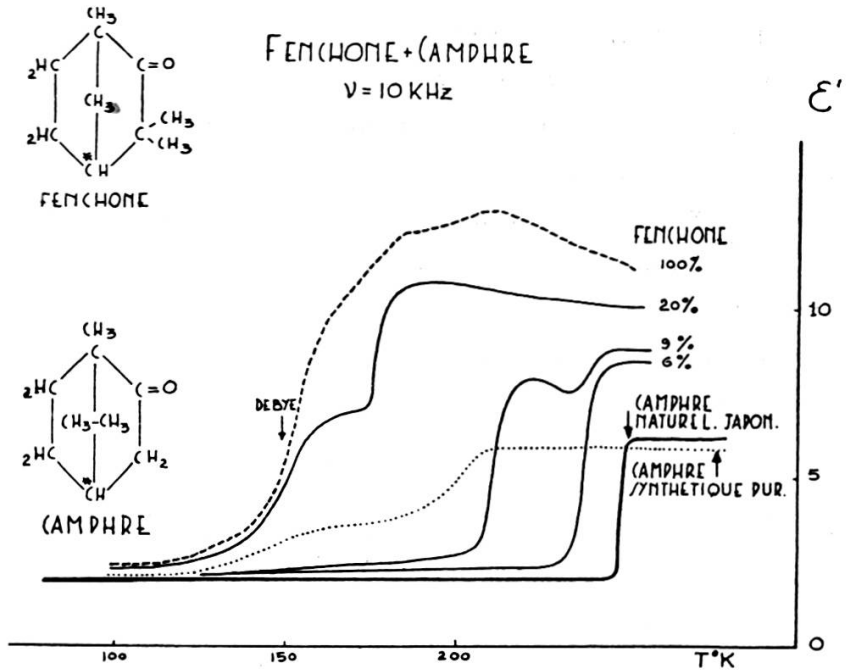

FENCHONE
CAMPHRE
FENCHONE + CAMPHRE
ν = 10 KHz
ε'
FENCHONE
100%
20%
9%
6%
DEBYE
CAMPHRE
NATUREL. JAPON.
CAMPHRE
SYNTHETIQUE PUR.
10
5
0
100
150
200
T°K

Fig. 6 B.

II. L'absorption Debye dipolaire des composés organiques est-elle liée a la rotation des molécules ou a la structure électronique ?

On a généralement considéré jusqu'ici (Bottcher, Smyth...) que, pour les molécules organiques, l'AD.D. est due à l'orientation, dans le champ de haute fréquence, de la molécule (ou encore de groupements, OH, C = O, etc.). Toutefois Sack [6] donna un aspect différent à la question.

Si l'interprétation par défauts de réseau peut ici être critiqué, on est néanmoins tenté de faire jouer un rôle essentiel aux électrons renfermés dans la molécule. C'est dans cet esprit (distinct de celui des travaux de Smyth) que Mme M. Freymann a entrepris de nouvelles recherches expérimentales sur le camphre et la fenchone d'une part, sur le thiophène, d'autre part.

1. *Camphre et fenchone.*

Lors du précédent Colloque Ampère (*Cahiers Phys.*, 1956, sous presse), des différences avaient été signalées entre camphres naturels et synthétique: en accord avec Yager et Morgan [7], on notait d'une part des différences dans l'A.D.D., d'autre part dans la température des transitions de phase.

Mme M. Freymann a montré (à paraître *J. Phys. Rad.*, 1956) que l'absorption attribuée par divers auteurs *au camphre synthétique est due, en réalité, à la présence dans celui-ci d'une impureté isomère: la fenchone.*

Les figures 6A et B résument les résultats obtenus pour des mélanges en différentes proportions de camphre naturel du Japon et de fenchone.

Ces premières expériences nous conduisaient déjà à relier l'A.D.D. à un phénomène électronique plutôt qu'à la rotation des molécules (celle-ci étant responsable seulement des transitions de phase). Toutefois, on pouvait objecter que, dans la fenchone, le groupement C = 0 pouvait tourner.

2. *Thiophène.*

C'est ce qui a conduit Mme Freymann à examiner l'A.D.D. du thiophène: L'étude poursuivie jusqu'à 4° K, en collaboration avec M. J. Le Bot, a montré l'existence de *plusieurs bandes d'absorption dont l'intensité et la position varient avec la fréquence* (fig. 7).

Or, dans le thiophène, aucun groupement ne peut tourner étant donné sa formule et, par contre, les électrons peuvent intervenir dans ce composé.

Sous quelques réserves, on serait tenté d'établir ainsi un lien entre les données des spectres électroniques ultraviolets, la susceptibilité magnétique, les moments dipolaires, *l'absorption Debye dipolaire et le problème de la mésomérie.*

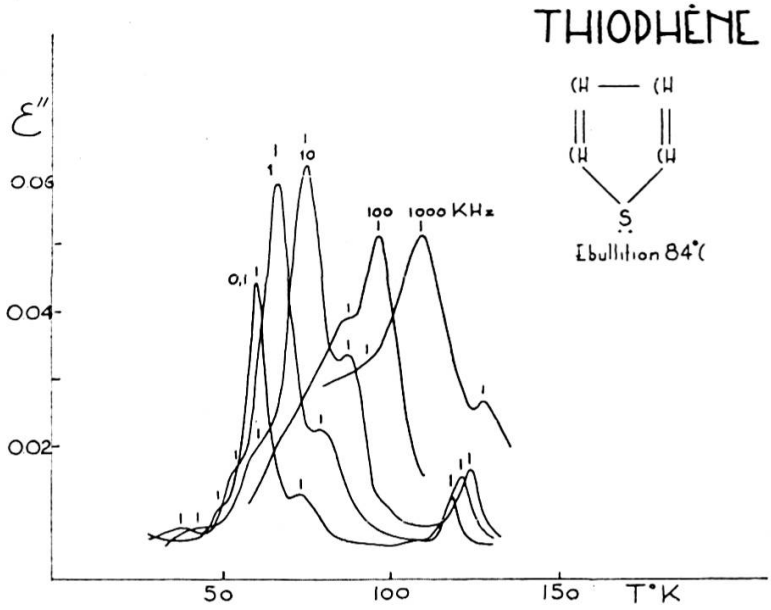


Fig. 7.

BIBLIOGRAPHIE

1. Freymann, Mme M. et R., *J. Chem. Phys.*, 1952, *20*, 1970 — *J. Phys. Rad.*, 1952, *13*, 589; 1953, *14*, 203; 1954, *15*, 165; 1954, *15*, 217. — *Physica*, 1954, *20*, 1115; *Cahiers Physique*, 1956 (sous presse).
2. Garlick, G. F. J., *Luminescent materials* (Oxford).
3. Gisolf, J. H., *Physica*, 1939, *6*, 918.
4. Rohmer, R. et Tiennot, (Mme M.), *C. R. Ac.Sc.*, 1954, *238*, 234 — *Bull. Soc. chimique*, 1955, nº 2, 159.
5. Roux, J., Thèse, Paris, 1955.
6. Sack, R. A., *Australian J. Sc. Research*, A, 1952, *5*, 135.
7. Yager, W. A. et Morgan, S. O. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, *57*, 207.