Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

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

Band: 11 (1958)

Heft: 7: Colloque Ampère

Artikel: Étude des propriétés diélectriques des cristaux ioniques impurs et vérification de la théorie de Lidiard

Autor: Meinnel, J. / Le Brumant, J.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738851

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

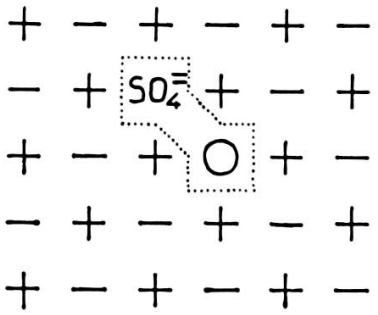
Download PDF: 02.07.2025

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

Etude des propriétés diélectriques des cristaux ioniques impurs et vérification de la théorie de Lidiard

J. Meinnel et J. Le Brumant
Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences de Rennes

A la suite des travaux de Breckenridge [1], l'étude par divers chercheurs [2, 3, 4, 7] des halogénures alcalins renfermant des ions divalents a confirmé l'existence d'une absorption dipolaire Debye dans ces solides. Mais ces



Exemple de « complexe dipolaire »

études n'ont eu pour but que de mettre en évidence le phénomène d'absorption dipolaire et de déterminer l'énergie d'activation des dipôles. Ces chercheurs ne se sont pas intéressés à la dispersion de ε' liée au maximum de l'absorption ε'' et les essais d'étude quantitative ont été très limités [2, 3].

Au cours de ce travail, nous avons essayé de comparer quantitativement aux prévisions de la théorie de Lidiard, les résultats expérimentaux relatifs à du chlorure de sodium dopé avec des ions Pb^{++} ou SO_4^{--}.

Théorie de Lidiard et absorption diélectrique des « complexes » [6]

La condition de neutralité électrique impose que dans un cristal ionique (comme Na^+Cl^-), contenant N_i ions divalents par unité de volume, il y ait apparition de N_i vacances complémentaires (vacances de sodium: $\square$

pour des cations divalents C^{++}; vacances de chlore: ○ pour des anions divalents A^{--}.) Une fraction p des ions impuretés et des vacances est en position de plus proche voisinage et forme $N_i p$ « complexes dipolaires » du

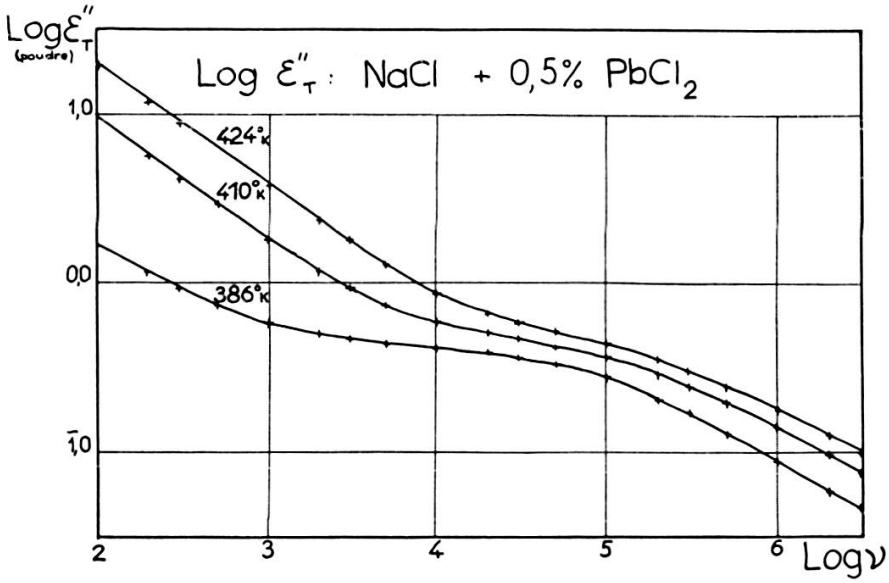


Fig. 1.

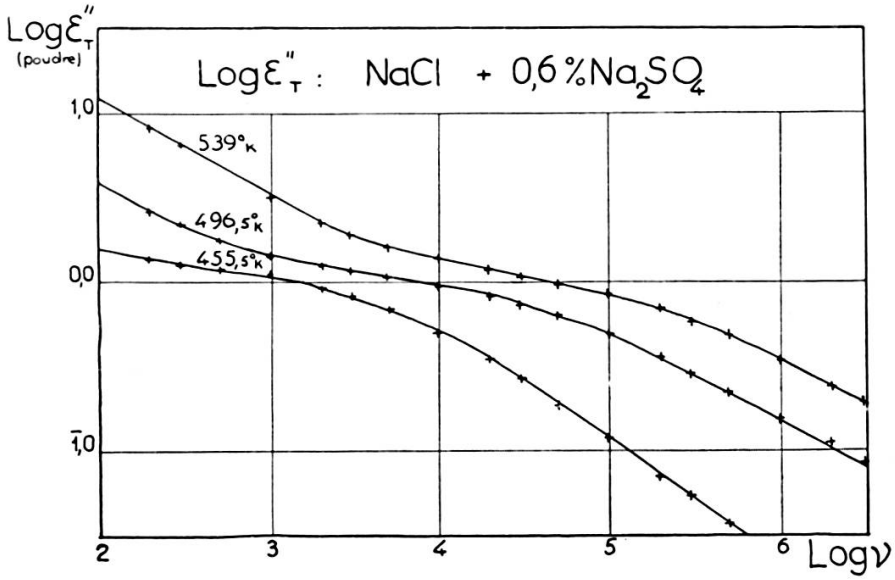


Fig. 1 *bis*.

type [C^{++} □] ou [A^{--} ○]. Ces $N_i p$ complexes contribuent pour une part ε''_D aux pertes diélectriques. La fraction N_i (I—p) des vacances restées libres participe à la conductivité en courant continu, et pour une part ε''_C, inversement proportionnelle à la fréquence, aux pertes totales. ε''_T.

Lidiard a calculé les contributions respectives ε''_C et ε''_D.

$$\varepsilon''_T \equiv \varepsilon''_C + \varepsilon''_D \equiv N_i\,(1-p)\,\frac{e}{\varepsilon_0}\frac{\mu}{\omega} + \frac{2\,a^2\,e^2}{3\,\varepsilon_0\,kT}\,N_i\,p\,\frac{\omega\,\tau}{1+\omega^2\,\tau^2}$$

Étude en fonction de la fréquence. — Si on admet que p reste constant ε''_C est proportionnel à N_i et inversement proportionnel à ν. ε''_D

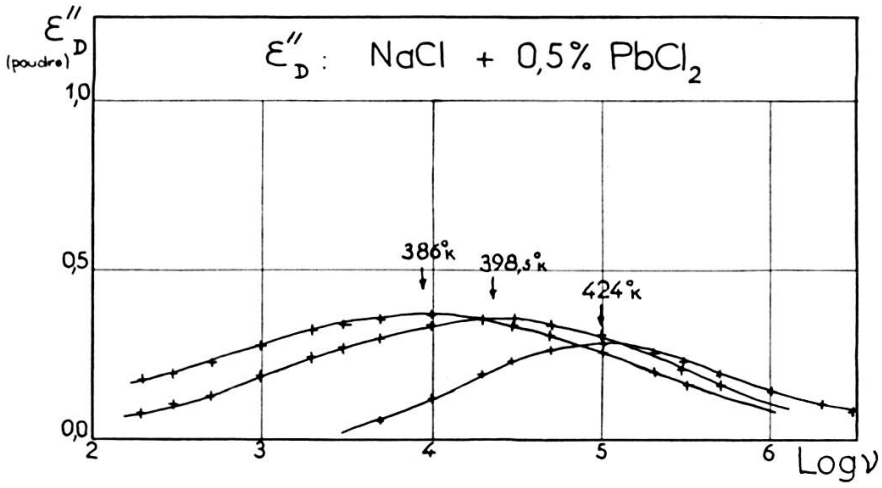


Fig. 2.

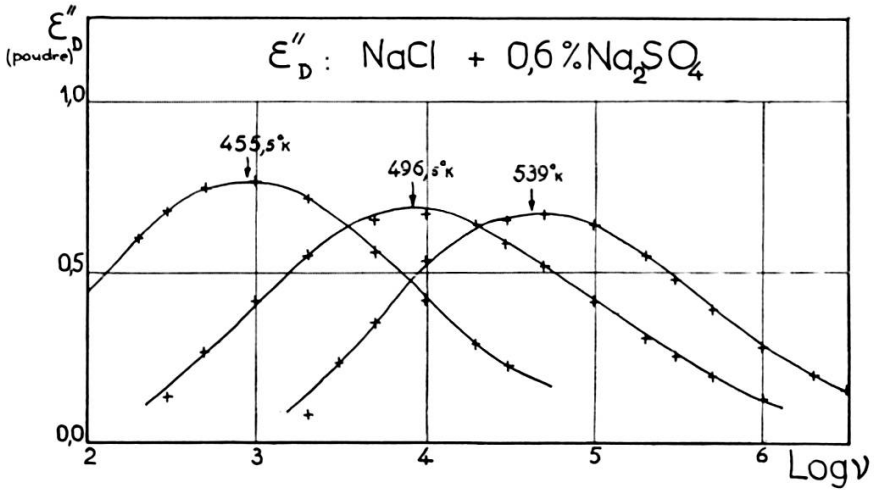


Fig. 2 *bis*.

a l'allure caractéristique de l'absorption Debye et sa valeur maximum est proportionnelle à N_i et inversement proportionnelle à T.

Étude en fonction de la température. — La représentation de la variation de ε''_C, proportionnelle à la conductivité μ, permet de déterminer l'énergie d'activation U_C des vacances libres. L'étude du déplacement de

la fréquence ν_{Max} correspondant au maximum de ε''_D, permet de déterminer l'énergie d'activation U_D des complexes.

Technique opératoire

Nous avons essayé de vérifier ces résultats théoriques en utilisant du Na^+Cl^- (d'origine Johnson Matthey) dopé avec du Pb^{++} $Cl_2^=$ ou du Na_2^{++} $SO_4^=$ (d'origine Prolabo). Les constituants étaient fondus en creuset

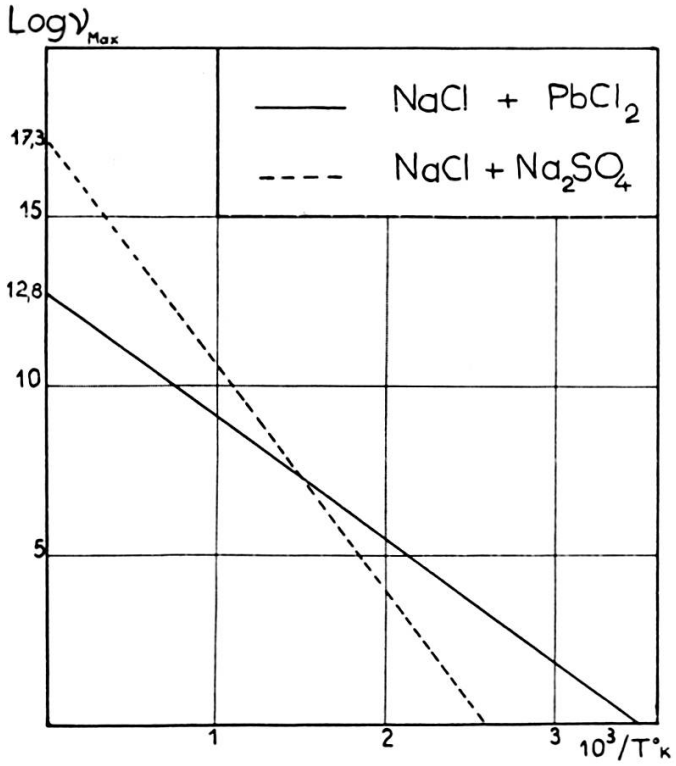


Fig. 3.

de platine et trempés à la température ambiante dans des creusets de même métal. La trempe avait pour but d'éviter au maximum la précipitation des impuretés lors du refroidissement, cette technique est incompatible avec l'emploi de monocristaux.

Les mesures ont été effectuées à température constante pour des fréquences comprises entre 10^2 et 3.10^6 Hz.

Résultats expérimentaux [5, 7]

Les courbes (1) et (1 *bis*) donnent (Log ε''_τ, Log ν); on y remarque deux domaines.

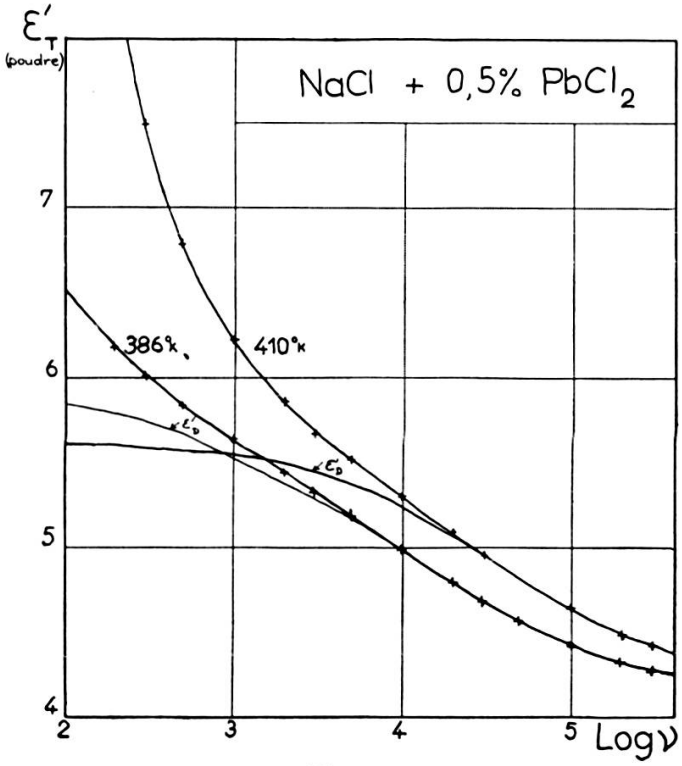


Fig. 4.

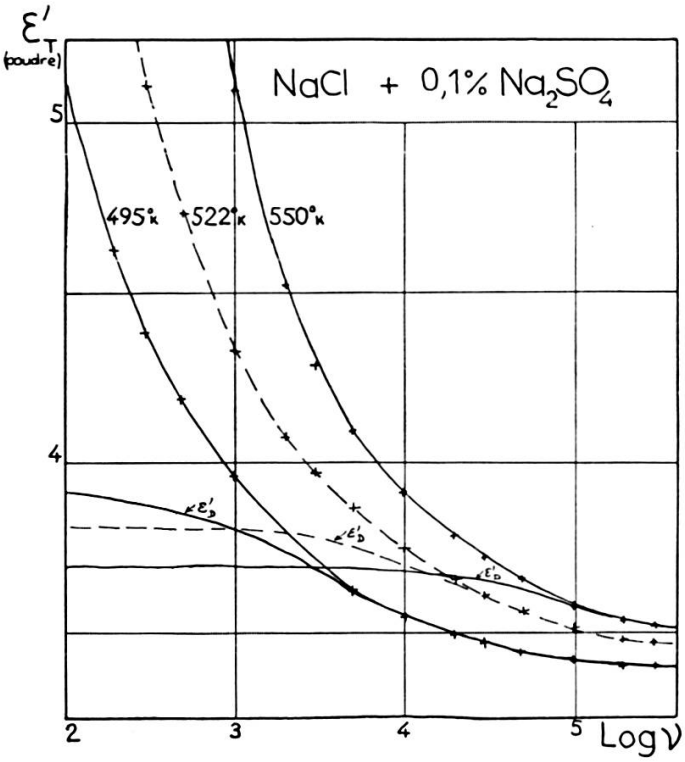


Fig. 4 *bis*.

— le premier rectiligne dû à l'absorption par porteurs libres ε''_C et un second où, à la première absorption, s'ajoute celle due aux complexes. En extrapolant vers les hautes fréquences, la partie relative à la conducti-

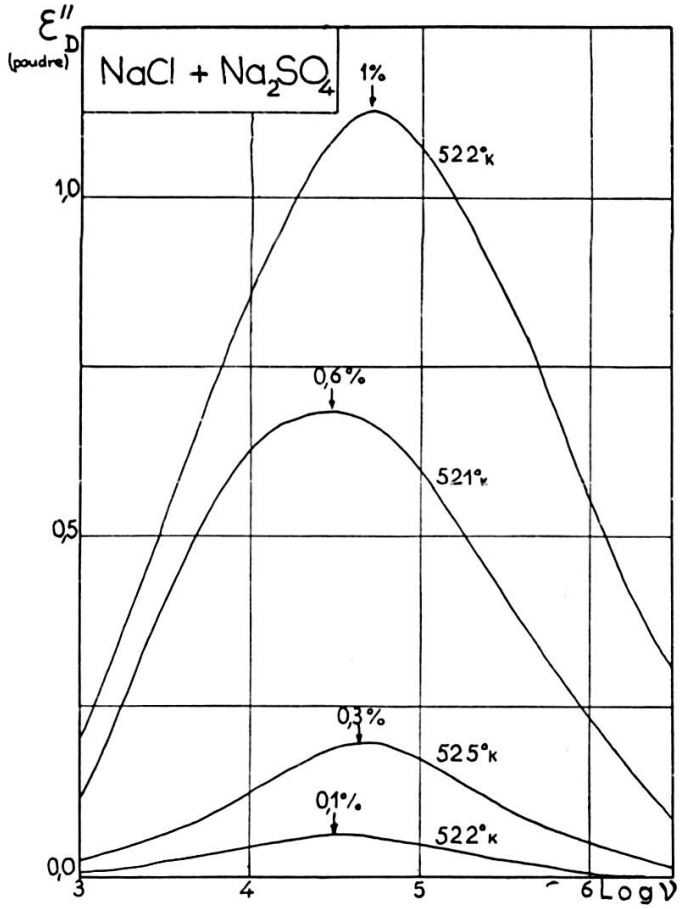


Fig. 5.

vité, on en déduit l'absorption dipolaire Debye (ε''_D, Log ν), fig. 2 et 2 *bis*, où l'on note la diminution de l'intensité de l'absorption maximum, ainsi que son déplacement avec la température.

L'énergie d'activation des complexes est obtenue à partir des courbes donnant (Log ν_{Max}, 1/T): fig. 3, pour Pb^{++} —vacance de Na^+ : $U_D \approx 0{,}68$eV pour SO_4^{--} —vacance de Cl^-: $U_D \approx 1{,}30$ eV.

Les courbes donnant (ε', Log ν), fig. 4, 4 *bis* révèlent une contribution $\Delta\varepsilon'_C$ des porteurs libres: contribution surtout importante aux basses fréquences et qui pourrait être attribuée à un phénomène de polarisation des électrodes.

L'intensité de l'absorption Debye croît avec la concentration en impuretés: fig. 5 ci-dessus.

Les fig. 6 et 6 *bis* ci-dessous montrent que $\varepsilon'_{D\,Max}$ ainsi que $\Delta\varepsilon'_{D\,Max}$ sont proportionnels à la concentration en impuretés.

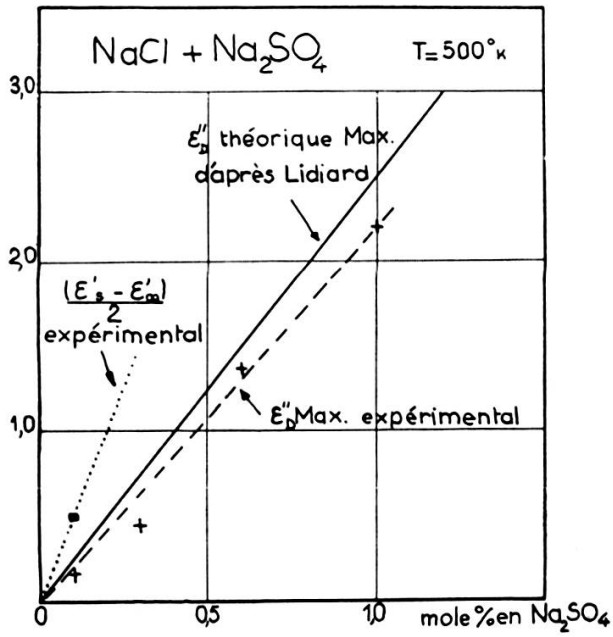


Fig. 6.

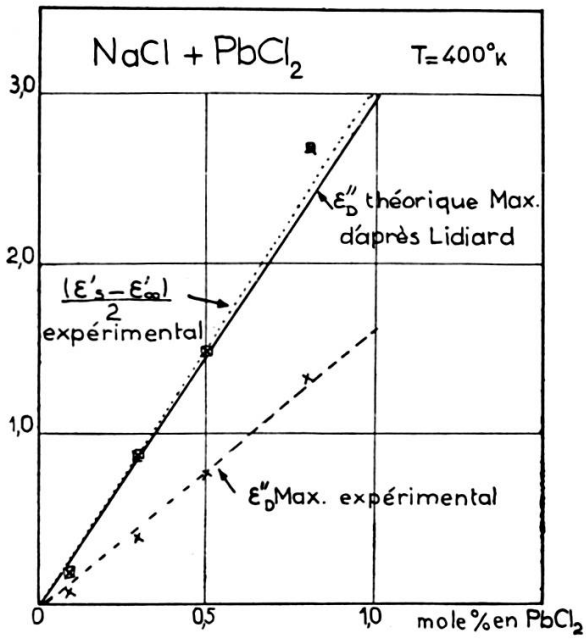


Fig. 6 *bis*.

Sur la fig. 6 l'accord entre $(\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty)/2$ expérimental et les valeurs théoriques de $\varepsilon''_{D\,Max}$ et $\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty/2$ semble excellent ; tout se passe comme si

la totalité des ions Pb^{++} était solubilisée à l'état de complexes ($p \approx 1$), et donnait naissance à une dispersion totale dont la valeur est égale à celle calculée par Lidiard.

La mesure expérimentale de l'absorption donne une valeur à peine égale à la moitié de la valeur théorique; mais comme $\Delta\varepsilon'_D$, $\varepsilon''_{D\,Max}$ varie linéairement avec la concentration en impuretés.

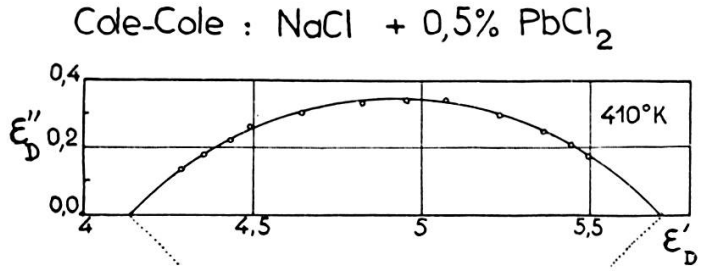


Fig. 7.

Pour les produits dopés au sulfate, par contre, l'accord « théorie-expérience » a lieu pour ($\varepsilon''_{D\,Max}$), les valeurs expérimentales de ($\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty$) sont supérieures à celles prévues par la théorie.

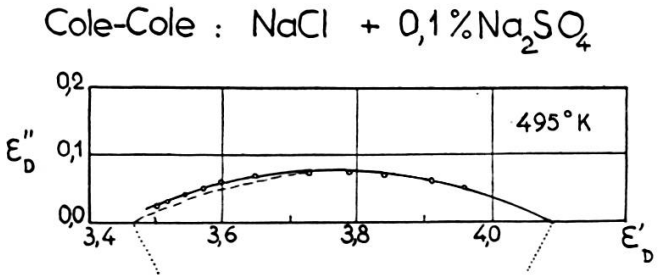


Fig. 7 *bis*.

Connaissant ε'_D et ε''_D, nous avons tracé des diagrammes de Cole et Cole: fig. 7, 7 *bis*. En aucun cas, nous n'avons obtenu les demi-cercles théoriques mais des arcs de cercles très tendus; dans le casd e Na^+Cl^-, [$SO_4^{=}$ ○], il existe un écart à l'arc de cercle du côté des hautes fréquences, indiquant la présence d'un autre domaine d'absorption dont la fréquence du maximum serait environ dix fois supérieure à celle correspondant au maximum principal, et pourrait être attribué aux complexes « troisièmes voisins ».

Dans le cas de Na^+Cl^-, [Pb^{++} □], nous n'avons pas décelé la présence d'un second domaine d'absorption.

Conclusions

1. Aussi bien dans le cas d'un dopage par des cations que par des anions divalents, nous avons mis en évidence une absorption dipolaire due aux complexes $[Pb^{++}\,\square]$ et $[SO_4^{=}\,O]$.

2. Les énergies d'activation de ces complexes sont:
pour $[Pb^{++}\,\square] \approx 0,68$ eV et pour $[SO_4^{=}\,O] \approx 1,30$ eV.

3. Comme le prévoyait la théorie de Lidiard. $\varepsilon''_{D\,Max}$ décroît lorsque la température augmente.

4. D'après les résultats expérimentaux, il semble bien que par notre technique de la trempe, nous ayons pu solubiliser la majeure partie des impuretés à l'état de complexes même pour des concentrations atteignant 1%: Non seulement $\varepsilon''_{D\,Max}$ et $\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty$ sont proportionnels à la concentration, mais les valeurs expérimentales sont proches des prévisions théoriques.

5. Mais la comparaison entre les valeurs de $\varepsilon''_{D\,Max}$ et $\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty$ (notamment par le diagramme de Cole et Cole) montre qu'il faut apporter certaines modifications à la théorie pour rendre compte de l'ensemble des phénomènes observés.

1. R. G. Breckenridge, *J. Chem. Phys.*, 1948, 16, 959; 1950, 18, 913.
2. J. S. Dryden et R. Meakins, *Faraday Society discussions*, 1957, 23, 39.
3. Y. Haven, *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 171, *Defects in crystalline solids*, Bristol, 1954.
4. G. Jacobs, *Naturwiss*, 1955, 42, 575.
5. J. J. Le Brumant, D.E.S., Rennes, 1958, (tirage limité).
6. A. B. Lidiard, *Defects in crystalline solids*, Bristol, 1954.
—— *Handbuch der Physik*, volume XX, Berlin, 1957.
7. J. Meinnel, *Defects in crystalline solids*, Bristol, 1954, Thèse, Paris, 1958.