

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 13 (1960)
Heft: 9: Colloque Ampère

Artikel: Absorption dipolaire. 1. Oxydes et sulfures non stoechiométriques. 2. Fixation de l'eau diverses substances minérales. 3. Arséniate double d'ammonium et thallium

Autor: Le Bot, Jean / Blanchard, M.L. / Baron, A.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738535>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 21.12.2024

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

Absorption dipolaire :

- 1) Oxydes et Sulfures non stoechiométriques
- 2) Fixation de l'eau sur diverses substances minérales
- 3) Arséniate double d'Ammonium et Thallium

par Jean LE BOT, M^{lle} M. L. BLANCHARD, MM. A. BARON,
Y. COLIN, DANG TRAN QUAN, G. GROSVARD, Jacques LE BOT

Les recherches récentes du laboratoire ont porté sur trois problèmes distincts :

1. OXYDES ET SULFURES NON STOECHIO MÉTRIQUES.

A) *Oxyde de Zinc.*

L'oxyde de Zinc est étudié à Rennes par la méthode diélectrique depuis 1952 [4], diverses publications ont rendu compte de l'avancement des travaux relatifs à ce problème complexe [1] [2] [3] [5] [7]; la thèse de M^{lle} Blanchard qui sera prochainement soutenue fera la mise au point complète de ce sujet. Les travaux les plus récents sur l'oxyde de Zn ont porté sur des échantillons de très haute pureté chimique. L'étude diélectrique montre que l'on doit classer en trois groupes les phénomènes observés :

- 1) Conductivité aux températures de mesure inférieures à 200° K;
- 2) Conductivité aux températures de mesure supérieures à 200° K;
- 3) Absorption dipolaire du type Debye.

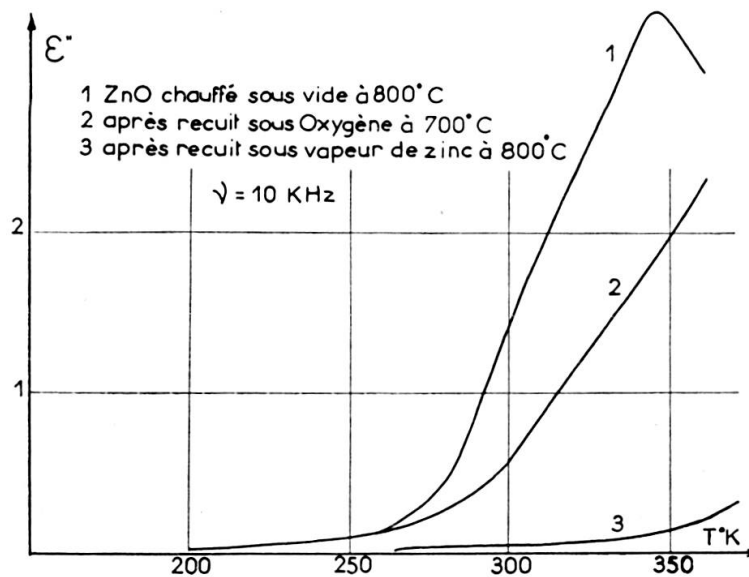
L'ensemble des expériences réalisées permet de proposer les modèles suivants :

1) La conductivité à basse température est d'origine électronique et due à l'excès de Zn en position interstitielle dans le réseau de l'oxyde. Nous avons pu modifier artificiellement cet excès de Zn de diverses manières : traitement thermique en atmosphère neutre, sous vide ou en présence de vapeur de Zn.

2) La conductivité aux températures moyennes doit être en liaison étroite avec la présence de vacances de Zn. Une expérience fondamentale

à l'appui de cette hypothèse est le recuit en atmosphère de vapeur de Zn qui atténue très notablement l'intensité des pertes diélectriques dans la région des hautes températures.

3) Le phénomène de relaxation dipolaire est vraisemblablement dû à la présence d'une association dipolaire: vacance d'anion, vacance de cation. La disparition de la bande d'absorption à la suite de recuits en atmosphère d'oxygène ou de vapeur de Zn vérifie cette hypothèse (fig. 1).



B) Oxyde de Cadmium.

M. Colin tente actuellement d'appliquer la méthode Hertzienne déjà utilisée pour l'oxyde de Zn à l'étude de l'oxyde de Cd.

Les premiers résultats obtenus en collaboration avec MM. Durand et J. Baron permettent de préciser les points suivants:

1) La conductivité très importante de l'oxyde de Cd, 10^{-3} à $10^3 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ selon les conditions d'échantillonnage, exclut l'emploi des ponts et comparateurs d'impédance avec les condensateurs de mesure habituels pour la recherche d'éventuelles bandes de relaxation dipolaire.

2) En vue d'éliminer la contribution des porteurs libres aux pertes mesurées en alternatif, on a utilisé comme cellule de mesure le condensateur complexe décrit par J. M. Tobio [12]. Ce sont alors les phénomènes de polarisation interfaciale qui viennent perturber les mesures. Néanmoins les premiers essais effectués dans des conditions telles que ces phénomènes

soient négligeables, semblent indiquer l'existence d'une bande de relaxation dipolaire.

3) On peut obtenir une notable diminution de la conductivité de l'oxyde de Cd, en le soumettant, dans des conditions expérimentales bien déterminées, à un recuit en atmosphère d'oxygène ou en présence de vapeur de Cd.

C) *Sulfure de Manganèse MnS.*

Cette étude a été commencée par M. Dang Tran Quan qui a d'abord été conduit à mettre au point une nouvelle méthode de préparation par voie sèche de MnS.

Sur ce produit une bande de relaxation dipolaire a été mise en évidence, elle apparaît à 140° K pour la fréquence de 10 KHz avec une énergie U de l'ordre de 0,21 eV.

Un traitement à 700° C en atmosphère d'azote destiné à accroître l'écart à la stoechiométrie du produit entraîne une augmentation notable de l'intensité de la bande de relaxation. Cependant un traitement sous vide à 400° pendant 4 heures entraîne une diminution notable de la bande.

Ces recherches préliminaires seront poursuivies par une exploration systématique des propriétés diélectriques de MnS en liaison avec l'étude du diagramme d'équilibre Manganèse-Soufre.

II. ETUDE DE LA FIXATION DE L'EAU SUR DIVERS COMPOSÉS MINÉRAUX.

A) *Liants Hydrauliques.*

Ces recherches ont été effectuées par M. Jacques Le Bot continuant ses travaux antérieurs sur la question [6] [9].

Les derniers résultats obtenus en collaboration avec MM. Gomet et Abgrall sont relatifs aux points suivants:

1) *Etude du Ciment Alumineux.*

Deux bandes d'absorption ont été détectées sur le Ciment Alumineux à l'état anhydre: l'une à basse température ($55^{\circ} < T < 80^{\circ} \text{ K} - U = 0,12 \text{ eV}$) l'autre à haute température ($210^{\circ} < T < 325^{\circ} \text{ K} - U = 0,37 \text{ eV}$). Ces bandes correspondent vraisemblablement à des produits anhydres puisqu'elles ont été décelées également sur le clinker broyé et qu'elles persistent après hydratation du ciment.

Une troisième bande a été mise en évidence sur le ciment Alumineux hydraté ($145^\circ < T < 190^\circ \text{ K} - U = 0.42 \text{ eV}$). L'étude parallèle de l'Aluminate Monocalcique hydraté à 10 molécules d'eau dont un échantillon nous a été aimablement communiqué par les laboratoires des Cimenteries Lafarge, a permis d'identifier ce produit dans un ciment alumineux en cours de durcissement.

2) *Etude de la prise du ciment Portland artificiel.*

La dynamique des réactions de prise peut également être étudiée par la méthode diélectrique. En suivant l'évolution de la bande mobile « M » signalée sur le ciment artificiel [10] on a constaté que la variation de l'énergie d'activation au cours de la prise n'était pas continuellement décroissante: l'énergie d'activation présente en effet un maximum en cours de prise, 4 heures environ après le gâchage du liant.

B) *Argiles.*

M. A. Baron, assistant au laboratoire Central des Ponts et Chaussées, étudie actuellement les propriétés diélectriques de kaolinites où l'ion métallique a été remplacé par H, Na, K, Zn, etc.

Tous ces produits présentent un phénomène de relaxation dipolaire d'énergie voisine de 0,50 eV dû à l'eau fixée par l'argile, comme le montre la disparition de la bande par désorption de l'argile.

En outre deux domaines de conductivité apparaissent sur ces produits dont l'énergie E semble dépendre de la nature de l'ion fixé.

Une publication en cours précisera ces résultats.

III. ETUDE D'UN ARSENIATE DOUBLE D'AMMONIUM ET DE THALLIUM

L'existence de ce composé avait été suggérée par des expériences effectuées en collaboration avec M. Le Montagner [8] [11].

M. Grosvald a tracé le diagramme d'équilibre Ti_2O , $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, As_2O_5 , H_2O , il a mis en évidence l'existence d'un arséniate double $(\text{As}_2\text{O}_5, 2 \text{H}_2\text{O})_7$ $\left[[(\text{NH}_4)_2\text{O}]_4 [\text{Ti}_2\text{O}]_3\right]$ doué de propriétés diélectriques très curieuses: ce composé présente un phénomène de relaxation dipolaire intense à la température de 118° K indépendant de la fréquence. M. Le Montagner voit dans ce phénomène un indice de ferroélectricité; des expériences seront entreprises pour vérifier ce point.

BIBLIOGRAPHIE

1. BLANCHARD, M.-L., J. LE BOT, H. CORNETEAU, *J. Phys. Rad.*, 1956, 17, 451.
2. ———, M. MARTIN, *J. Phys. Rad.*, 1958, 19, 677.
3. ———, M. MARTIN, *Arch. Sc. Genève*, 1958, 11, 53.
4. FREYMANN, M. et R., *J. Phys. Rad.*, 1952, 13, 589.
5. ——— ET COLL., *J. Phys. Rad.*, 1956, 17, 806.
6. ——— ET COLL., *Arch. Sc. Genève*, 1957, 10, 34.
7. HAGÈNE, B., H. CORNETEAU, M.-L. BLANCHARD, *J. Phys. Rad.*, 1956, 17, 450.
8. LE BOT, J., S. LE MONTAGNER, G. LE GUERN, *Arch. Sc. Genève*, 1958, 11, 37.
9. LE BOT, J.-J., *J. Phys. Rad.*, 1957, 18, 638.
10. ——— *C. R. Ac. Sc.*, 1960, 250, 1640.
11. LE MONTAGNER, S., J. LE BOT, M. PASQUET, *Arch. Sc. Genève*, 1957, 10, 18.
12. TOBIO, J. M., communication aux Journées internationales d'études: « Liants hydrauliques, 1957 » (publiée par *Silicates industriels*).

DISCUSSION

M. Freymann. — Peut-on, à la suite des travaux de Jacques Le Bot, considérer que dans certains ciments il y a des bandes d'absorption Debye qui ne sont pas dues à l'eau ?

M. Jean Le Bot. — Il n'est pas impossible que dans le cas du ciment alumineux il faille distinguer le problème de l'eau d'un problème qui pourrait probablement être en relation avec les défauts de réseau dans les produits anhydres.
