

Institut de Physique de l'Université de Neuchâtel
Directeur: Professeur Jean Rossel

MESURES ET MODÈLES DE LA CONDUCTION IONIQUE DANS LES HALOGÉNURES ALCALINS

Thèse

présentée à la Faculté des sciences de
l'Université de Neuchâtel
pour l'obtention du grade de docteur ès sciences

par

Charles Nadler

Physicien diplômé
de l'Université de Neuchâtel

Lang Druck SA, Liebefeld

Novembre 1972

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de Messieurs les professeurs J. Rossel, C. Jaccard et M. Aegerter, autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 20 décembre 1972

Le doyen: A. Jacot-Guillarmod

TABLE DES MATIERES

I	<u>INTRODUCTION ET BUT DU TRAVAIL</u>	Page 1
II	<u>MODELE THEORIQUE</u>	
2.1.	Introduction	5
2.2.	Expression complète de la conductibilité	
2.2.1.	Loi d'Ohm et principe de superposition	8
2.2.2.	Mobilité des défauts	8
2.2.3.	Equilibre thermodynamique des défauts	
	a) Paires de Schottky	10
	b) Complexes vacances-impuretés	11
	c) Neutralité électrique	11
2.2.4.	Expression complète	12
2.3.	Séparation en domaines linéaires	13
2.4.	Ensemble des paramètres déterminés par le calcul	14
III	<u>TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	
3.1.	Choix d'une technique de mesures	16
3.2.	Principe de la mesure	18
3.3.	Dispositif de mesure	19
3.4.	Porte-échantillon	22
3.5.	Four	24
3.6.	Tests de l'ensemble	
3.6.1.	Contrôle de la température	26
3.6.2.	Electronique	26
3.6.3.	Précision de la détermination de σ	27
3.7.	Préparation des échantillons	30
3.8.	Valeur maximale admissible du courant ionique	32
IV	<u>MESURES ET RESULTATS</u>	
4.1.	Mesures en fonction de la fréquence	34
4.2.	Description de la méthode de calcul	

4.2.1. Signification de F	Page 36
4.2.2. Organisation du calcul	38
4.2.3. Procédé de calcul	38
4.3. Effet de la dilatation thermique	
4.3.1. Dimensions du cristal	39
4.3.2. Enthalpies libres Δg	40
4.3.3. Facteur de fréquence ν_s	41
4.4. Chlorure de sodium	
4.4.1. Cristaux non dotés	42
4.4.2. Insuffisance de l'approximation par les segments quasi-linéaires	49
4.4.3. Cristaux dotés	52
4.4.4. Précipitation des impuretés	56
4.4.5. Discussion des résultats de NaCl	61
4.5. Chlorure de potassium	66
4.5.1. Cristal non doté	67
4.5.2. Cristaux dotés	71
4.6. Iodure de potassium	74
4.6.1. Résultats du KI	74
4.6.2. Discussion des paramètres intrinsèques	79
4.7. Iodure de césium	81
4.7.1. Résultats du CsI	82
4.7.2. Effet du traitement thermique	88
4.7.3. Modèle de la précipitation	88
4.7.4. Déviation aux basses températures	89
4.7.5. Discussion des résultats du CsI	93
4.8. Conclusions	94
Remarque concernant les erreurs qui affectent les paramètres	100
Remerciements	102

Appendices

A1 Entropie accompagnant la modification des modes de vibration	103
A2 Mesure de G en courant alternatif	103
A3 Effet de la relaxation des complexes	106
A4 Effet de la dilatation thermique	109
A5 Cinétique de l'association	111

Chapitre 1

Introduction et but du travail

On peut citer l'article de von Hevesy /1/ comme l'un des premiers traitant de la conduction ionique. C'est donc aux alentours de 1928 que nous pourrions situer le départ d'une technique d'investigations en physique du solide, qui a été, et est encore, un outil précieux dans l'étude des défauts ponctuels, leur migration ou diffusion, leur interaction mutuelle et avec des défauts linéaires (dislocations) ou plans (joints de grains). Les premières mesures de transport ionique dans un champ électrique ont été effectuées sur des pastilles de poudre comprimée. L'on conçoit aisément qu'il ne fallait pas en attendre beaucoup plus qu'une description qualitative des phénomènes, en raison de la présence dans de tels échantillons d'une grande quantité de défauts de diverses natures. Il a fallu prendre conscience du fait que la conduction ionique est intimement associée à des défauts ponctuels, avec d'abord le modèle de Frenkel /2/ en 1926 et ensuite celui de Schottky /3/ en 1935, pour comprendre que les comprimés devaient être remplacés par des échantillons monocristallins. Le premier à mesurer la conduction ionique de monocristaux a sans doute été Lehfeldt /4/ en 1933, et aujourd'hui on prend soin de contrôler la qualité cristallographique des échantillons.

Dans les halogénures alcalins, auxquels nous consacrons cette étude, il est possible, dans certaines conditions, de négliger la contribution des électrons. C'est dans ce fait que réside leur intérêt : l'étude des défauts ponctuels peut se faire de manière plus directe et avec plus de certitude que dans les métaux /5/.

La conduction ionique est un phénomène lié à la diffusion de charges dans le cristal. La diffusion pourrait s'expliquer par le simple échange de places entre deux ions de même nature, dans un cristal parfait. Ceci n'explique naturellement pas le transport de charges. Il faudrait imaginer

l'échange entre anions et cations. Mais on peut calculer que pour un tel phénomène, les énergies mises en jeu seraient de l'ordre de 15 eV pour NaCl et AgBr /5/. Par conséquent sa probabilité est pratiquement nulle. C'est la raison pour laquelle on a fait appel à un désordre intrinsèque du cristal, devant obéir aux lois de la thermodynamique. Frenkel /2/ a postulé l'existence de sites interstitiels suffisamment grands pour accueillir des ions normaux du réseau, qui, sous l'effet de l'agitation thermique, ont quitté leur place normale. Ils peuvent alors soit se déplacer dans le cristal en sautant d'un site interstitiel à l'autre, soit prendre la place d'un ion normal du réseau qui est poussé dans une position interstitielle et ainsi de suite. Dans les deux cas, on peut assister à un déplacement sur des distances considérables et, si le cristal est soumis à un champ électrique, le déplacement moyen des ions sera favorisé dans la direction du champ, d'où l'apparition d'un courant ionique. Ce modèle est fructueux dans le cas des halogénures d'argent par exemple. En particulier, la phase α de AgI présente une conductivité si forte que l'on parle de superconducteur ionique /6/, sa valeur approche celle pour l'argent liquide. Dans ce cas, les sites interstitiels seraient si volumineux qu'on pourrait dire que le sous-réseau Ag^+ s'est liquéfié et serait contenu dans un récipient formé par le réseau des ions I^- . Dans ce type de cristaux, le courant ionique est entièrement dû aux cations, comme le montrent les mesures de nombres de transport, jusqu'au point de fusion. /7/ La précision de ces mesures est de l'ordre de 1 % /1/.

Les nombres de transport t^a et t^c représentent la fraction du courant total dû aux anions, respectivement cations. Leurs valeurs, pour le cas des halogénures alcalins, montrent que si la contribution des anions est en général faible aux températures inférieures (pour des cristaux purs), elle n'est plus négligeable à des températures élevées. Citons l'exemple du NaBr : à 435 °C, $t^a = 0,04$ et à 600 °C, $t^a = 0,17$ /8/, et celui du KBr où les deux contributions sont équivalentes : à 605 °C, $t^a = 0,5$ et à 660 °C, $t^a = 0,6$ /9/. C'est pour décrire de la manière la plus économique possible les cas où

la conduction est due aux deux types d'ions, que Schottky /3/ a imaginé la création simultanée de vacances anioniques et cationiques en nombres égaux. Le mécanisme de transport est alors l'échange direct d'un ion du réseau et d'une lacune adjacente.

Savoir dans tel cas particulier, à quel type de défauts on a affaire, est un problème non trivial. Les premiers calculs visant à trancher cette question sont dus à Jost /10/ et à Schottky /3/. Le calcul a été perfectionné par Mott et Littleton /11/. On peut voir, sur la base des énergies mises en jeu, que dans les halogénures d'argent la conduction est du type Frenkel, alors que dans les halogénures alcalins elle est du type Schottky.

Nous nous intéresserons dorénavant à ce dernier type d'halogénures.

La dépendance des nombres de transport de la concentration /12/ en impuretés divalentes, indique que celles-ci sont responsables de la présence de lacunes supplémentaires dont l'effet s'additionne à celui des lacunes thermiques. La présence, même en très faible quantité, d'impuretés divalentes influence notablement la conduction ionique. Par exemple, pour NaCl à 625 °C, le calcul montre que la concentration de lacunes thermiques est encore inférieure à 10^{-6} par ion Na^+ (= 1 ppm). Comme il est difficile d'obtenir des cristaux contenant moins de 1 ppm d'impuretés divalentes, on voit tout de suite que l'interprétation des résultats de mesure de conduction ionique doit pratiquement toujours tenir compte de leur présence.

Le but initial de ce travail était l'étude systématique et comparative de la conduction ionique d'un grand nombre de monocristaux. Dans une étude précédente /13/ effectuée dans notre institut à la suite du travail de Besson et al. /14/, nous avons constaté une apparente variation des énergies d'activation obtenues, avec la concentration en impuretés dans KI. De plus, les valeurs trouvées dans la littérature pour ces mêmes énergies varient fortement d'un auteur à l'autre et même d'un échantillon à l'autre d'un même halogé-

nure alcalin. Sur le tableau 1 nous citons les exemples de NaCl et KCl.

Tableau 1

NaCl	2,04	$< E_s$	$< 2,50$	eV
	0,66	$< E_m^c$	$< 0,80$	eV
KCl	1,79	$< E_s$	$< 2,16$	eV
	0,68	$< E_m^c$	$< 0,99$	eV

E_s = énergie d'activation pour la création de paires de Schottky.

E_m^c = énergie d'activation relative à la migration des cations.

En produisant des monocristaux dotés progressivement de 10 en 10 ppm environ, d'une impureté divalente donnée, entre 1 et 100 ppm, on peut espérer suivre dans le détail l'évolution de la conduction avec la concentration. Il nous a fallu cependant abandonner ce projet, étant donné la grande difficulté d'obtenir des échantillons de qualité cristallographique suffisante. Nous avons déjà signalé en effet l'existence d'une interaction entre défauts ponctuels et linéaires, confirmés par de récents travaux de Harris /15/, /16/. L'influence des joints de grains est en général mise en évidence par autoradiographie de cristaux après diffusion de traceurs radioactifs. On constate généralement une plus grande valeur du coefficient de diffusion des anions dans le joint. En outre, la présence d'eau joue un rôle prépondérant lors de la production des échantillons. (Voir par exemple la thèse de J. Cabané à ce sujet /17/) Il est clair que de tels effets devraient être étudiés séparément de celui des impuretés divalentes.

Nous aurons l'occasion de revenir sur ce sujet dans le chapitre consacré aux techniques expérimentales.

Récemment nous avons montré /18/ que la méthode d'analyse traditionnelle (§ 2.3.) peut mener à des mésévaluations des énergies d'activation. Notre technique d'interprétation plus complète fait l'objet essentiel de ce travail.

Chapitre 2

Modèle théorique

§ 2.1. Introduction

La mesure de la conductibilité ionique en fonction de la température fournit des courbes dont l'allure est représentée sur la figure 2.1.

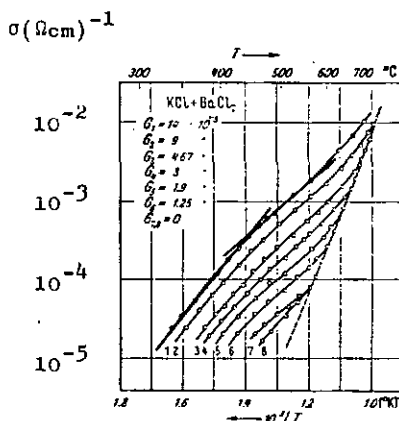


fig. 2.1.

Conductibilité ionique de KCl avec différents dotages de BaCl_2 . Les G_i sont les fractions molaires d'impuretés divalentes. (Kelting et Witt /19/).

L'examen de la figure 2.1. nous suggère plusieurs conclusions importantes.

1. La conductibilité dépend de la concentration en Ba^{++} : elle augmente avec le dotage.
2. Toutes les courbes rejoignent au dessus d'une certaine température fonction du dotage, une limite indépendante de la concentration. Ceci indique qu'un processus intrinsèque est prédominant.
3. L'allure des courbes suggère l'existence de domaines de température où $\log \sigma(T)$ est linéaire en fonction de $1/T$.

Ce qui permet d'écrire pour $\sigma(T)$:

$$\sigma(T) = A e^{-B/T} \quad (2.1.1.)$$

Cette expression est caractéristique des phénomènes activés thermiquement. B représente par conséquent une énergie d'activation (en unités k).

4. Aux températures très élevées, $T \approx 700^\circ \text{C}$ pour l'exemple choisi, la droite intrinsèque a tendance à s'incurver vers le haut. Ceci suggère l'apparition d'un terme supplémentaire dans (2.1.1.). Nous écrivons alors :

$$\sigma(T) = A_1 e^{-B_1/T} + A_2 e^{-B_2/T} \quad (2.1.2.)$$

Quels sont les mécanismes plausibles pour expliquer une telle évolution de la conductibilité avec :

1. la température
2. la pureté du cristal ?

1. Examinons la quasi-droite intrinsèque et les nombres de transport dus à Tubandt et al./20/ pour KCl (Tableau 2.1.).

Tableau 2.1.

Température	t^c	t^a
435 °C	0,96	0,04
500 °C	0,94	0,06
550 °C	0,92	0,08
600 °C	0,88	0,12

Nombres de transport pour KCl. (t^c et t^a se rapportent respectivement aux cations et aux anions et représentent le rapport de la charge déposée à la cathode, respectivement à l'anode, sur la charge totale).

On voit que seuls les cations et les anions transportent le courant ionique. Le modèle mathématique doit donc contenir les paramètres relatifs à la migration des défauts cationiques et anioniques et ceux relatifs à leur produc-

tion thermique.

2. En ce qui concerne la variation de $\bar{G}$ avec la concentration en impuretés divalentes, l'explication nous est encore donnée par les nombres de transport. Kerkhoff /12/ a montré que t^c augmente avec la concentration. Le fait que seuls les cations et anions monovalents se déposent aux électrodes indique que le cation divalent est incorporé de manière rigide au réseau cristallin et ne migre pas sous l'action du champ électrique. Par conséquent, le type de défauts responsables du courant ionique est le même dans le cas d'un cristal pur que pour un cristal doté. Les défauts intrinsèques sont du type Schottky. Cela signifie que les interstices ne sont pas favorables énergétiquement pour les cations et anions monovalents, et nous pouvons admettre que c'est aussi le cas pour la plupart des cations divalents. Le cristal reste électriquement neutre après dotage. Par suite, chaque cation divalent substitutionnel introduit une vacance cationique.

Il est clair que les défauts auxquels il faut attribuer l'existence du courant ionique sont les vacances anioniques que cationiques. Et le mécanisme de diffusion, le plus probable, est l'échange direct d'une vacance et d'un ion adjacent.

Un cation divalent introduit une charge positive supplémentaire qui est compensée par la charge négative, relativement au réseau, de la vacance. Celle-ci est mobile : donc susceptible par interaction coulombienne, de s'approcher de l'impureté pour former un complexe neutre vacance-impureté. Cette association explique le changement de pente du domaine extrinsèque de la fonction $\log \bar{G}(T) = f(1/T)$. Elle a été décrite, pour la première fois, par Staaiw et Teltow /21/ en 1947. Un complexe du type décrit, est une entité dipolaire dans le réseau, susceptible de contribuer à la perte diélectrique et se manifeste par un pic de Debye. L'existence de complexes est confirmée par les mesures de pertes diélectriques de Haven /22/, et Dreyfus /23/ par exemple.

Bien qu'on puisse imaginer d'autres défauts et mécanismes intervenant dans la conduction ionique, les points discutés ci-dessus permettent de définir un ensemble minimum de paramètres nécessaires à la description du phénomène étudié.

§ 2.2. Expression complète de la conductibilité

§ 2.2.1. Loi d'Ohm et principe de superposition

La relation :

$$i = \tilde{\sigma} E \quad (2.2.1.)$$

exprime phénoménologiquement la densité de courant i en fonction du champ E . $\tilde{\sigma}$ est proportionnel à la concentration n de charges et à leur mobilité μ . Si e est la charge de l'électron :

$$\tilde{\sigma} = ne\mu \quad (2.2.2.)$$

L'expression (2.2.1.) est généralement bien vérifiée par l'expérience pour les halogénures alcalins.

Le principe de superposition nous permet d'additionner les contributions des deux sortes de vacances :

$$i_{\text{total}} = i_{\text{cation}} + i_{\text{anion}} = (\tilde{\sigma}^c + \tilde{\sigma}^a) E = \tilde{\sigma}_{\text{tot}} E \quad (2.2.3.)$$

C'est l'équivalent de (2.1.2.).

§ 2.2.2. Mobilité des défauts

L'expression pour la mobilité s'obtient de celle du coefficient de diffusion microscopique d et de la relation d'Einstein /24/

$$\frac{\mu}{d} = \frac{e}{kT} \quad (2.2.4.)$$

où k = constante de Boltzmann et T = température absolue.

On sait par ailleurs (voir par exemple /25/) que

$$d = p \Gamma a^2 \quad (2.2.5.)$$

p = probabilité que le saut de la vacance se fasse dans une direction donnée.

Γ = fréquence des sauts.

a = distance entre deux plans adjacents perpendiculaires à la direction de la diffusion.

La fréquence des sauts peut être écrite comme produit de la probabilité w qu'un quelconque saut se fasse par le nombre Z de sauts possibles équivalents.

$$\Gamma = Z w \quad (2.2.6.)$$

Wert /26/ a obtenu une expression pour w en postulant l'existence d'une barrière de potentiel située entre deux positions "normales" de la vacance. En admettant que le potentiel est harmonique autour de la position "normale" et dans la direction du saut, nous pouvons écrire

$$w = \nu_0 e^{-\Delta F/kT}$$

où

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}} \quad (2.2.7.)$$

ΔF est la variation d'énergie libre caractérisant le saut, m est la masse de l'ion qui saute dans la lacune et f la constante de ressort qui caractérise sa vibration autour de sa position "normale".

Dans le cas d'une structure cristalline du type NaCl quatre sauts sur douze contribuent à une diffusion dans la direction Ox par exemple (voir fig. 2.2.).

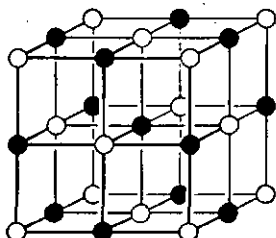


fig. 2.2.

Structure du type NaCl (c.f.c.)

Ainsi :

$$p = \frac{1}{3} \quad Z = 12$$

et finalement avec (2.2.4.) :

$$\mu = \frac{4 e a^2 \gamma_0}{kT} \cdot \exp(\Delta S_m/k) \exp(-E_m/kT) \quad (2.2.8.)$$

Notons que a est la demi constante réticulaire.

2.2.3. Equilibre thermodynamique des défauts

a) Paires de Schottky

Soient N le nombre total de paires d'ions, n_s^c et n_s^a le nombre de vacances cationiques et anioniques, et ΔG_a l'enthalpie libre pour créer une paire de vacances en amenant une paire d'ions quelconque du réseau à la surface du cristal. On peut écrire :

$$\Delta G_s = \Delta h_s - T\Delta S \quad (2.2.9.)$$

L'entropie ΔS est séparable en deux termes :

1. la contribution des modes de vibration du réseau modifiés par la présence des défauts ΔS_v (voir appendice A1) et
2. l'entropie de configuration ΔS_c . La neutralité du cristal exige que $n_s^c = n_s^a = n_s$. Nous pouvons écrire que la variation d'enthalpie libre pour créer n_s paires vaut :

$$\Delta G_a = n_s (\Delta h_s - T\Delta S_v) - T\Delta S_c \quad (2.2.10.)$$

la condition d'équilibre s'écrit :

$$\left[\frac{\partial \Delta G_a}{\partial n_s} \right]_{p,T} = 0 \quad (2.2.11.)$$

L'entropie ΔS_c s'obtient en calculant le nombre de possibilités W de placer les n_s défauts sur les $N + n_s$ sites disponibles. On obtient facilement, en faisant usage de

$$\Delta S_c = k \ln W \quad (2.2.12.)$$

et de la formule de Stirling pour les factorielles :

$$\frac{n_s^c}{N} \cdot \frac{n_a^a}{N} = \frac{e^{-\Delta G_s / kT}}{A^2} = A^2 \cdot e^{-E_s / kT} \quad (2.2.13)$$

$$\begin{aligned} \text{Nous avons posé} \quad \Delta S_v &= \Delta S_s \\ A^2 &= e^{\Delta S_s / k} \\ E_s &= \Delta h_s \end{aligned} \quad (2.2.14.)$$

Remarquons qu'il se pourrait que ΔG_s dépende de la température : en fait il faut s'attendre à une légère variation avec T car $\Delta G_s = \Delta u_s - T\Delta S + p\Delta V$ où ΔV et ΔS sont fonctions de T (voir § 4.3.2.). D'autre part si la concentration de défauts est importante, l'interaction coulombienne entre eux entraîne une diminution de ΔG_s . Nous négligerons ces effets.

b) Complexes vacances-impuretés

Soit un réseau cristallin constitué de N cations monovalents, N_1 cations divalents, n_k complexes possédant chacun Z orientation. Par un raisonnement tout à fait analogue au précédant nous obtenons :

$$\frac{N n_k}{(N_1 - n_k)^2} = Z \cdot e^{+\Delta G_a / kT} = Z \cdot e^{-\Delta S_a / k} \cdot e^{+E_a / kT} \quad (2.2.15.)$$

ΔG_a est la variation d'enthalpie libre apparaissant lors de la formation du complexe.

c) Neutralité électrique

Nous devons tenir compte du fait que chaque impureté introduite substitutionnellement dans le réseau crée une vacance cationique. Cette vacance est nécessaire pour maintenir nulle la charge totale du cristal, ce qui revient à garder la stoechiométrie. Ceci s'exprime par :

$$N_1 = n_i \quad (2.2.16.)$$

Rien ne permet de distinguer les vacances cationiques de Schottky des vacances cationiques dues aux impuretés en ce qui concerne la formation des complexes. De plus nous nous intéressons aux vacances libres de migrer (voir (2.2.2.)); nous écrivons :

$$(n_i^c \text{ diss.} + n_s^c) - n_s^a = N_i - n_k \quad (2.2.17.)$$

qui exprime que l'excès de vacances libres cationiques est égal au nombre d'impuretés non associées.

2.2.4. Expression complète

Utilisant pour décrire la conductibilité les équations (2.2.2.), (2.2.3.) et (2.2.8.) nous obtenons

$$\sigma = \frac{4Ne^2a^2\nu_0}{kT} (e^{\Delta S_m^c/k} \cdot e^{-E_m^c/kT} \cdot x^c + e^{\Delta S_m^a/k} \cdot e^{-E_m^a/kT} \cdot x^a) \quad (2.2.18.)$$

$$\text{où} \quad x^{\frac{c}{a}} = \frac{n^{\frac{c}{a}}}{N} \quad (2.2.19.)$$

ν_0 est considéré comme une fréquence caractéristique du réseau indépendante de l'ion. Les x^c et x^a sont tirés de (2.2.13.), (2.2.15.) et (2.2.17.) qui conduisent à

$$(x^c)^3 + (x^c)^2 \cdot K_2^{-1} - x^c \cdot (c \cdot K_2^{-1} + K_1^{-1}) - (K_1 K_2)^{-1} = 0 \quad (2.2.20.)$$

$$x^a = \frac{1}{K_1 \cdot x^c}$$

$$\text{où} \quad c = N_i / N$$

$$K_1^{-1} = A^2 \cdot e^{-E_s/kT} \quad (2.2.21.)$$

$$K_2^{-1} = \frac{1}{Z} \cdot e^{\Delta S_a/k} \cdot e^{-E_a/kT}$$

§ 2.3. Séparation en domaines linéaires

La figure 2.1. suggère l'existence de domaines quasi-linéaires décrits approximativement par des expressions exponentielles simples telles que (2.1.1.). Etant donné l'influence des impuretés, on est conduit à négliger la faible contribution des anions. Ce type d'approximation en trois domaines linéaires a été très utilisé, mais n'est pas acceptable comme nous l'avons déjà indiqué.

a) Domaine intrinsèque I

On néglige la présence des impuretés, x^c est tiré de (2.2.13.) et porté dans (2.2.18.).

$$G_I = \frac{4Ne^2 a^2 \nu_0}{kT} \cdot e^{\Delta S_m^c / k} \cdot e^{\Delta S_s / 2k} \cdot e^{-(E_s / 2 + E_m^c) / kT} \quad (2.3.1.)$$

b) Domaine extrinsèque II (sans association)

On néglige les paires de Schottky et les complexes sont supposés tous dissociés : $x^c = c$ par (2.2.16.).

$$G_{II} = \frac{4Ne^2 a^2 \nu_0}{kT} \cdot e^{\Delta S_m^c / k} \cdot e^{-E_m^c / kT} \cdot c \quad (2.3.2.)$$

c) Domaine extrinsèque III (avec association)

On néglige les paires de Schottky, mais non pas la formation de complexes. Dans ce cas x^c est tiré de (2.2.15.) et soumis à 2.2.17.) avec $n_s^c = n_s^a = 0$. On obtient :

$$G_{III} = \frac{4Ne^2 a^2 \nu_0}{kT} \cdot \sqrt{\frac{c}{z}} \cdot e^{\Delta S_m^c / k} \cdot e^{\Delta S_a / 2k} \cdot e^{-(E_a / 2 + E_m^c) / kT} \quad (2.3.3.)$$

à condition que

$$1 \ll 4cZ \cdot \exp(E_a / kT) \quad (2.3.4.)$$

et $\Delta S_a / k \approx 0$

Si cette condition n'est pas satisfaite, il convient de tirer x^c de

$$x^c = \frac{a \cdot \exp(-\Delta E_a / kT)}{2Z} \left[\sqrt{1 + 4cZ \cdot \exp(\Delta E_a / kT)} - 1 \right] \quad (2.3.5.)$$

§ 2.4. Ensemble de paramètres déterminés par le calcul

Le modèle que nous venons de discuter ne tient pas compte de tous les mécanismes possibles. Il présente néanmoins l'avantage d'être simple. Cependant la séparation en domaines linéaires (§ 2.3.) n'est en général pas légitime. Le calcul doit être fait en tenant compte simultanément de tous les mécanismes décrits dans le paragraphe 2.2.

Les paramètres décrivant la conductibilité peuvent être séparés en deux classes :

1. ceux relatifs à la mobilité des défauts
2. ceux qui gouvernent leur équilibre thermodynamique.

Tableau 2.2.

1)	E_m^c $\Delta S_m^c / k$	E_m^a $\Delta S_m^a / k$
	E_s $\Delta S_s / k$	
2)	E_a $\Delta S_a / k$ c	— —

Les paramètres du modèle.

L'ensemble des paramètres reportés dans le tableau 2.2. est un ensemble minimum. C'est sur la base du calcul complet que nous pouvons évaluer la contribution des différents mécanismes et trouver éventuellement que certains sont négligeables.

Chapitre 3

Techniques expérimentales

§ 3.1. Choix d'une technique de mesure

Lorsqu'on applique un champ électrique continu à un cristal, on constate que le courant ionique, grand au début, diminue avec le temps. La durée dépend en général de la température et peut atteindre quelques centaines d'heures /15/, /16/. Les divers mécanismes envisagés sont résumés dans le tableau 3.1.1.

Tableau 3.1.1.

Domaine d'observation	Mécanisme	Source bibliographique
-50°C à + 20°C	relaxation des complexes	/23/
trempe à 0°C	formation de complexes	/27/
20°C à 400°C	défauts de structure: la charge électrique /38/ des dislocations piège les vacances	/15/ /16/ /28/ /29/
50°C à 330°C 400°C	charge d'espace aux électrodes	/32/ /33/ /30/ /31/

Les divers mécanismes envisagés pour expliquer la polarisation.

Un cristal produit par la technique de Kyropoulos - Czochralski contient typiquement 10^6 dislocations per cm^2 /16/, /42/. Un calcul simple montre qu'un cristal contenant quelque 10^{15} cm^{-3} vacances libres, présente grosso-modo un piège (dislocation) pour 3 vacances, dans un plan (1,0,0). Leur effet se manifestera plutôt pour des cristaux peu dotés.

Nous voyons que ces divers mécanismes ne peuvent en général être séparés de manière non ambiguë. Pour des cristaux dotés la relaxation des dipôles est sensible à des températures plus élevées puisque leur concentration est plus grande. De même, la charge d'espace apparaît plus tôt car la concentration de vacances augmente. La situation est confuse : on ne sait pas s'il faut prendre la valeur initiale ou finale du courant pour le calcul de la conductibilité.

Nous contournons la difficulté en adoptant une technique de mesures en courant alternatif. Il convient de choisir une fréquence telle que les effets de polarisation puissent être négligés. Les fils de connexion représentent une capacité non négligeable de l'ordre de quelques dixièmes de pF (voir § 4.1.). Par conséquent, une fréquence élevée est peu favorable. La formation de la charge d'espace dépend du temps qu'elle met pour s'accumuler et du nombre de charges qu'elle englobe. On s'attend donc à ce qu'elle apparaisse plus spécialement aux basses fréquences et aux températures élevées. Soit ΔC la capacité créée par la charge d'espace. On tire de /30/ et /33/ les valeurs typiques de :

$$\Delta C \simeq 6 \text{ à } 8 \text{ nF pour KCl à } \sim 10^3 \text{ }^\circ\text{K et } \nu \simeq 160 \text{ Hz}$$

$$\Delta C \simeq 10 \text{ nF KBr à } \nu \simeq 10^2 \text{ Hz}$$

A haute température la résistance R_1 du cristal est de l'ordre de 10^2 à $10^3 \Omega$. Dans le calcul de G apparaît le terme $1 + \omega^2 \cdot R_1^2 \cdot \Delta C^2$ (voir appendice A2, formule A2. 5). Nous obtenons avec $\nu = 80 \text{ Hz}$:

$$2,5 \cdot 10^{-7} < \omega^2 \cdot R_1^2 \cdot \Delta C^2 < 2,5 \cdot 10^{-5}$$

Nous négligeons par conséquent la charge d'espace.

De fréquents tests nous ont montré l'indépendance de la fréquence de nos mesures, entre $\nu = 80 \text{ Hz}$ et $\nu = 10^4 \text{ Hz}$, sauf aux basses températures (voir § 4.1.). Un résultat identique est obtenu par Jacobs et Pantelis /34/ et par Chandra

et Rolfe /43/. Nous pouvons admettre que les effets de polarisation sont négligeables (voir appendice A3). Nous avons choisi la fréquence de 83 Hz qui est assez bien à l'abri des interférences avec le réseau et ses harmoniques.

§ 3.2. Principe de la mesure

Nous tirons G de la loi d'Ohm (2.2.1.). Kumbartzki et Themmen /35/ ont vérifié sa validité pour KCl, entre 80 °C et 350 °C jusqu'à des champs supérieurs à 700 Vcm⁻¹. Une faible déviation a été observée par Skov et Pearlstein /36/ grâce à une méthode supersensible. Les champs nécessaires sont de l'ordre de 2kVcm⁻¹. Nos mesures sont faites à des champs toujours inférieurs à 600 Vcm⁻¹.

Nous négligeons les effets de polarisation (voir § 3.1.), et écrivons :

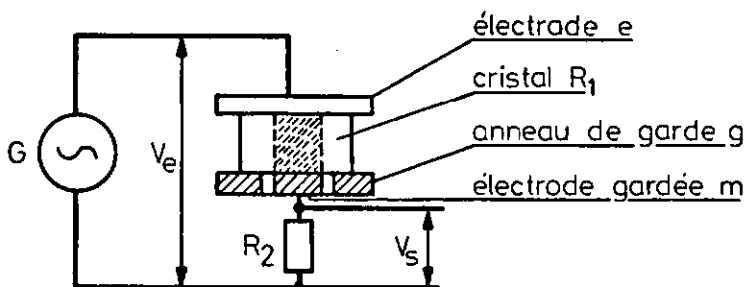
$$V = \int_0^{\ell} E(x) dx = E \cdot \ell \quad (3.2.1.)$$

ℓ est l'épaisseur du cristal; soit S la surface de l'électrode de mesure (gardée) m :

$$V = R \cdot I = \frac{\ell}{S} \cdot \frac{1}{G} \cdot I \quad (3.2.2.)$$

La figure 3.1. schématise le principe de la mesure.

Figure 3.1.



La garde g est amenée au même potentiel que m, ce qui nous garantit une bonne homogénéité du champ. En outre la garde recueille le courant de surface qui est éliminé de la mesure. Le courant I traversant le cristal dans la zone hachurée, produit sur R_2 une chute de tension détectée par le système décrit au § 3.3.

Nous tirons G des expressions établies dans l'appendice A2 :

$$G' = G \sqrt{\frac{\left(\frac{R_x + R_f}{R_f}\right)^2 + \omega^2 C_1^2 R_x^2}{1 + 2 R_2 \frac{R_x + R_f}{R_x \cdot R_f}}} \quad (3.2.3.)$$

$$G' = \frac{\ell}{S} \cdot \frac{1}{R_2 \sqrt{\left(\frac{V_e}{V_s}\right)^2 - 1}} \quad (3.2.4.)$$

R_x est la résistance propre du cristal et ω la fréquence angulaire du champ appliqué*. R_f est une résistance de fuite due à l'imperfection des isolants. Avec notre dernier modèle du porte-échantillon elle est si grande ($R_f > 10^{12} \Omega$) que son effet est négligeable (voir § 3.4.). C_1 est une capacité parasite essentiellement due aux fils de connexion (voir § 4.1.).

L'expression (3.2.3.) montre que la conductibilité effective déterminée au moyen de (3.2.4.) est égale à la valeur cherchée multipliée par un facteur correctif tenant compte des effets parasites.

§ 3.3. Dispositif de mesure

La figure 3.2. montre qu'il est constitué de trois parties essentielles :

1. Production (A,C,E) et détection (A,F,G,H) du signal.

*La valeur de R_x dans (3.2.3) s'exprime au moyen de G par la relation $R_x = \frac{\ell}{S \cdot G}$

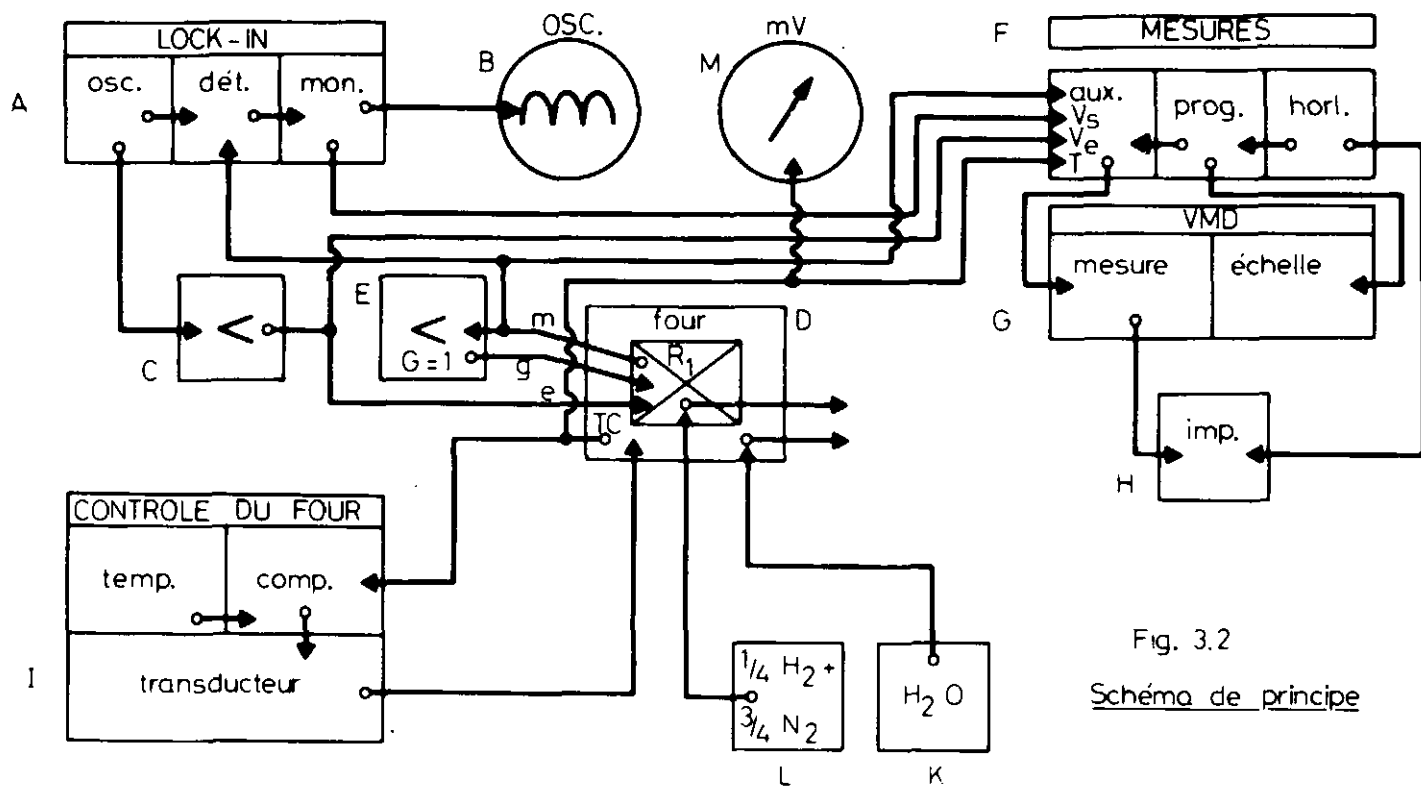


Fig. 3.2
Schéma de principe

Légende de la figure 3.2.

- A Amplificateur "lock-in" PAR Model J.B-4
- B Oscilloscope Tektronix Type 514
- C Amplificateur basse fréquence 10 W
- D Four décrit au § 3.5.
- E Amplificateur (à gain un) Motorola MC 1456
- F Unité de commande (description classée dans notre atelier d'électronique)
- G Voltmètre digital Solartron LM 1604/05
- H Imprimante Sodeco Type PN 207
- I Contrôle du four (description classée dans notre atelier électronique)
- K Eau de refroidissement
- L Gaz de protection ($\frac{3}{4} \text{ N}_2 + \frac{1}{4} \text{ H}_2$) Carba S.A. Berne
- M Millivoltmètre Radiometer Type GVM 22

2. Le four contenant le porte-échantillon (D) (décrits dans les § 3.4. et 3.5.).

3. Contrôle de la température (I).

Le moniteur du "lock-in" (A), l'oscilloscope (B) et le millivoltmètre (M) permettent le contrôle de la marche de l'expérience. Les circulations d'eau de refroidissement (K) et de gaz (L) protègent le four et le cristal.

Une matrice de diodes comprise dans l'unité (F) permet le choix de l'échelle du voltmètre digital (G). Une séquence de mesures dure 24s et peut être répétée à des intervalles de temps allant de 1s à 10^3 s. Les résultats sont imprimés sur ruban de papier en (H).

Le système est semi-automatique. Le choix de l'échelle du "lock-in" et le contrôle de la phase se font à la main.

§ 3.4. Porte-échantillon

Nous avons signalé plus haut l'existence d'une résistance de fuite R_f shuntant l'échantillon. Si sa valeur était connue et constante il serait aisé d'en tenir compte dans les calculs. Elle dépend de l'état de surface des isolants utilisés et varie d'une expérience à l'autre. Lors de nos premiers essais nous employions des porte-cristaux en céramique massive. L'isolant, au début excellent, se détériorait très rapidement et était irrécupérable, même après un lavage soigneux dans de l'acide fluorhydrique et les détergents les plus efficaces. Ceci nous a amenés à rendre minimale la surface d'isolant. Dans la figure 3.3. nous montrons notre dernier modèle du porte-cristal avec lequel ce travail a été effectué. L'électrode de base e (disque en or) est posée sur trois perles encastrées dans le fond du porte-cristal qui est au potentiel de la terre. Le cristal est pris en sandwich entre l'anneau de garde g (en or) au centre duquel passe l'électrode m (en platine) et l'électrode de base. Toutes ces pièces ne tiennent que par leur propre poids, l'électrode m est en outre guidée par la traverse

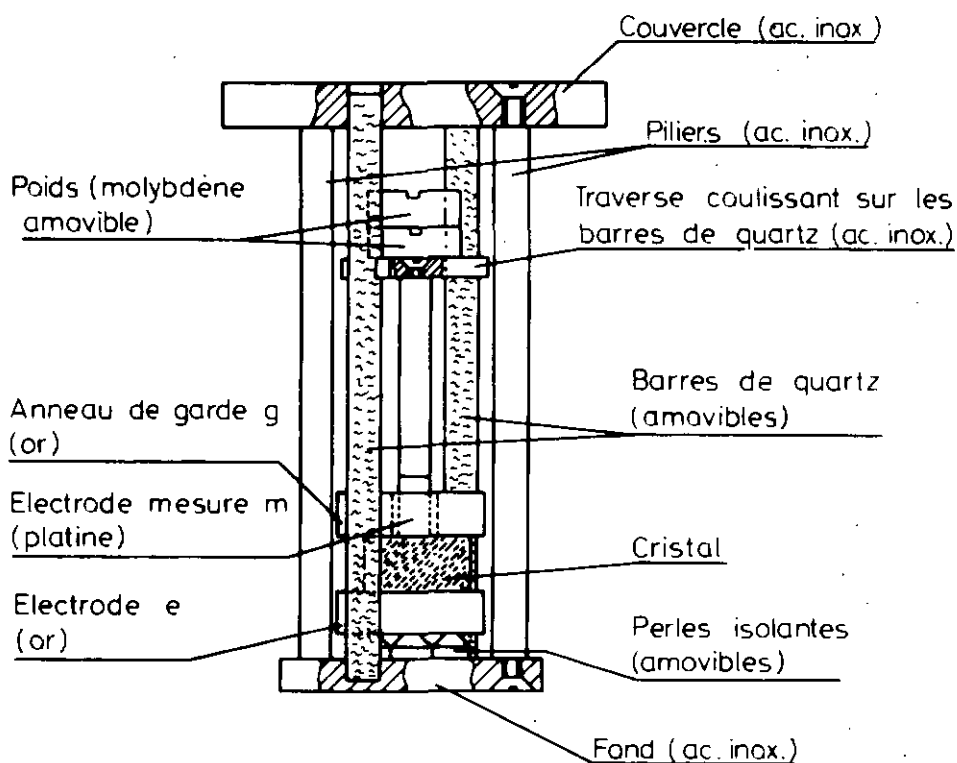


Fig. 33 1cm
Porte échantillon

couissant sur les barres de quartz. Elle peut être chargée par des poids (disques en molybdène) afin de garantir un bon contact électrique. Les fils reliant les électrodes aux divers appareils sont sertis sur les électrodes et passent librement par le couvercle du porte-cristal et celui du four au travers de trois covars. Leurs seules fixations sont les points de soudure à l'extérieur du four et les points de sertissage aux électrodes. Il est clair qu'une telle configuration est ultra sensible aux secousses. Nous avons consenti à ce risque parce qu'ainsi la résistance de fuite entre les électrodes est supérieure à $10^{12} \Omega$.

On aurait pu envisager de faire les mesures dans une enceinte sous vide. Nous y avons renoncé car la sublimation du cristal pose un problème aux températures élevées /34/. Elle peut en particulier détériorer le contact électrique entre le cristal et les électrodes.

§ 3.5. Four

Il est constitué d'un enroulement bifilaire de nichrome de 1,10 mm de diamètre sur un mandrin en isostéa P: * 9,5 spires sur une longueur de 50 mm et un diamètre de 38 mm. L'enroulement est plongé dans une pièce également en isostéa maintenant les pertes vers l'extérieur dans des limites raisonnables. A l'intérieur du mandrin est placé un cylindre en acier inox destiné à blinder l'échantillon et à égaliser les différences de températures éventuelles. Le tout est maintenu sur le couvercle inférieur fermant le cylindre extérieur d'acier inox. Par ce couvercle passent les fils d'alimentation du four et la sortie du gaz protecteur. Le couvercle supérieur tient le porte-échantillon, les fils de connexion aux électrodes et l'entrée du gaz. Il est seul refroidi par une spirale de tube de cuivre dans lequel circule de l'eau.

* Isola-Werke, Breitenbach.

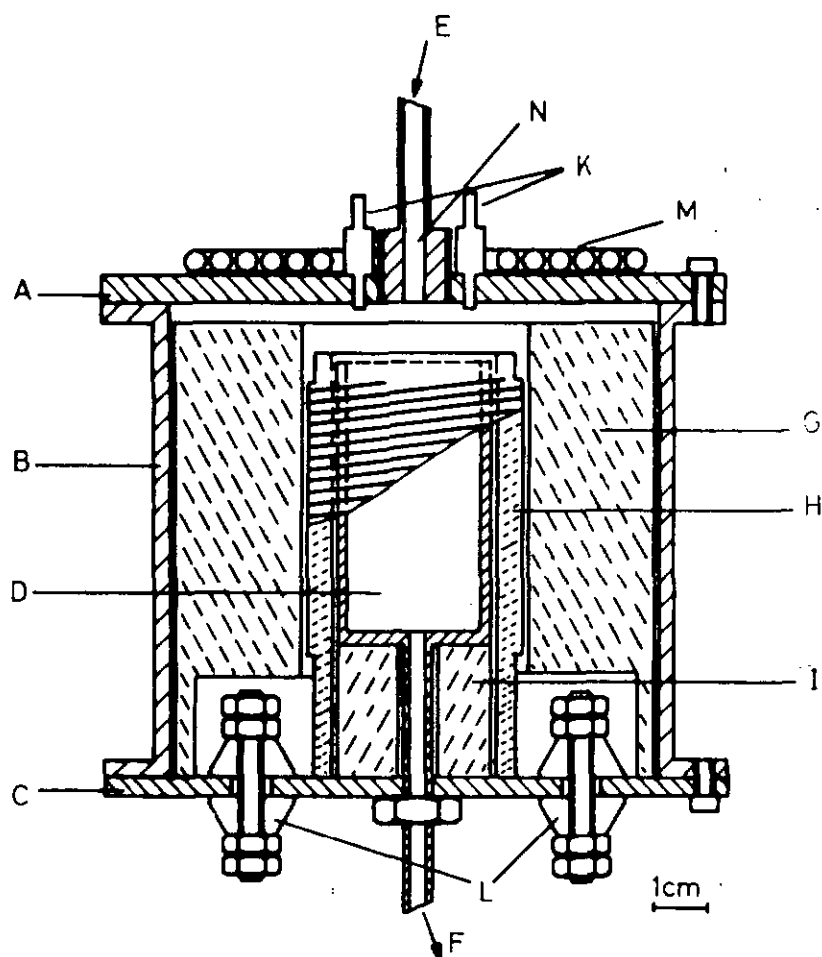


Fig.3.4 Four

Acier inox :

A : couvercle supérieur, B : cylindre extérieur, C : couvercle inférieur, D : cylindre intérieur, E : entrée et F : sortie du gaz protecteur.

Isostéa P :

G : isolation, H : mandrin, I : isolation.

K : covars, L : bornes d'alimentation, M : serpentin de refroidissement, N : entrée thermocouple.

La résistance de l'enroulement est de 10Ω . Il est prévu pour dissiper environ 250 W maximum. La température à l'endroit de l'échantillon monte facilement au delà de 1000°C .

La figure 3.4. montre une coupe schématique du four.

§ 3.6. Testa de l'ensemble

3.6.1. Contrôle de la température

- a) Stabilité: les essais que nous avons effectués montrent que la stabilité de la température est irréprochable. Nous pouvons affirmer que sa variation, une fois l'équilibre atteint, est inférieur à $0,4^{\circ}\text{C/h}$. dans tout l'intervalle qui nous intéresse. Voici à titre d'exemple le résultat d'une vingtaine de mesures toutes les 224s pendant $4,256 \cdot 10^3\text{s}$ pour deux températures :

$$1. \overline{T} = 323,26 \pm 0,02^{\circ}\text{C}$$

$$2. \overline{T} = 603,25 \pm 0,33^{\circ}\text{C}$$

- b) Précision : La précision de l'évaluation des températures est déterminée par la qualité de l'étalonnage des thermocouples. Nous avons utilisé des thermocouples Philips chromel-alumel (type 2AB Ac 10). Les tensions tabulées /37/ correspondent à $0,3^{\circ}\text{C}$ près aux valeurs obtenues pour la glace fondante, l'eau à ébullition, à $0,5^{\circ}\text{C}$ près pour la fusion du plomb à $327,5^{\circ}\text{C}$ (pureté 99,99 %). Compte tenu des interpolations linéaires faites en utilisant les tables, nous pouvons admettre que l'erreur sur la température est inférieure à 1°C .

3.6.2. Electronique

Stabilité et précision

La mesure complète de la conductibilité en fonction de la température dure, en règle générale, une douzaine

d'heures, traitements thermiques non compris. Pour une telle durée il est indispensable de connaître la stabilité de l'ensemble des appareils de mesure. Nous avons mesuré la tension V_1 à la sortie de l'amplificateur C (fig. 3.2.) et V_2 à la sortie du lock-in durant 12,5 h. Nous obtenons :

$$\begin{aligned}\overline{V_1} &= 6,035V \pm 0,39 \% \\ \overline{V_2} &= 2,632V \pm 1,1 \%\end{aligned}$$

Ceci montre que la stabilité de notre appareillage est excellente. On voit qu'elle est déterminée essentiellement par le lock-in qui est l'appareil le plus délicat de notre installation en raison des transistors au germanium.

§ 3.6.3. Précision de la détermination de G

a) Erreurs statistiques

Dans le calcul de la conductibilité interviennent les grandeurs V_e , V_s , R_z et $g = I/S$ (formules (3.2.3.) et (3.2.4.)). V_e est mesurée à la sortie de l'amplificateur C (fig. 3.2.), l'erreur standard sur cette grandeur est de 0,4 %.

V_s est détectée par le lock-in, et calculée au moyen de l'expression

$$V_s = G^{-1}V'_s + V_0$$

V'_s est la tension mesurée à la sortie du lock-in avec une erreur standard de 1,1 %, compte tenu de la stabilité de l'appareil. G^{-1} représente l'inverse du gain du lock-in, l'erreur standard sur cette grandeur est de 0,6 %. Nous introduisons la grandeur V_0 pour deux raisons :

1. l'étage de sortie du lock-in est un push-pull dont l'équilibrage est une opération fastidieuse,
2. une telle configuration, bien qu'ayant l'avantage d'être très peu sensible à des variations de la tension d'alimentation, présente néanmoins une dérive que nous avons voulu prendre en considération dans le calcul de l'erreur sur G .

Compte tenu de tous ces facteurs l'erreur sur V_s est de 1,7 %. La mesure avec le lock-in est sensible à la phase,

à chaque mesure il faut remettre en phase le canal de référence avec le canal de mesure, le contrôle se fait sur l'écran de l'oscilloscope B (fig. 3.2.). Cette manipulation produit une erreur de 2,5 à 3 %.

L'erreur statistique relative sur la valeur de la conductibilité est dans ces conditions comprise entre 3 % et 4 %. C'est l'erreur que nous prenons pour l'analyse globale de nos mesures en fonction de la température.

b) Erreurs systématiques

La résistance R_2 et le facteur géométrique g sont entachés d'erreurs dont l'effet est systématique dans le calcul de la conductibilité en fonction de la température.

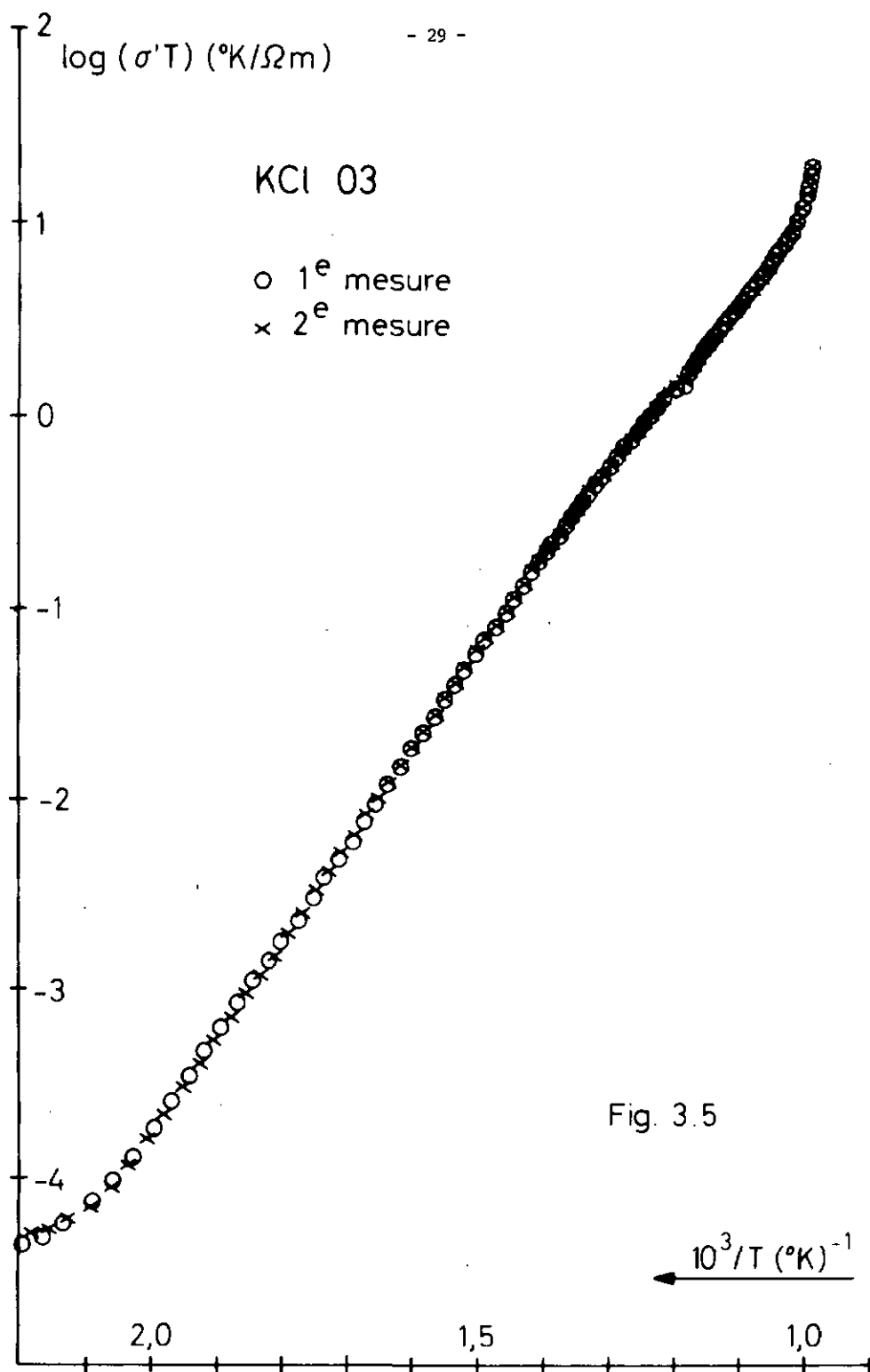
L'erreur sur R_2 est de 0,5 % et on peut la négliger vis-à-vis de celle de g qui atteint 10 %. Cette valeur provient de la détermination de la surface de l'électrode de mesure définie par l'application de graphite colloïdal (voir § 3.7). Cette erreur ne diminue pas la qualité statistique de l'ajustement de nos courbes mais induit une erreur sur les facteurs préexponentiels intervenant dans l'ajustement, dont il faudra tenir compte lors de la comparaison des résultats de différents échantillons.

c) Reproductibilité des mesures

Il n'est pas possible de reproduire exactement la valeur d'une température donnée, par conséquent la comparaison de deux séries de mesures de $\sigma T = f(1/T)$ point par point n'est pas faisable. C'est pourquoi nos tests de reproductibilité consistent essentiellement à superposer les courbes correspondant à deux mesures d'un même échantillon. La figure 3.5. montre une telle comparaison et l'on constate que

1. il n'y a pas de décalage systématique appréciable entre les deux séries
2. les écarts observés sont compatibles avec l'erreur calculée.

On peut donc affirmer que la reproductibilité est bonne. (Les barres d'erreurs sont de l'ordre du diamètre des cercles et ne sont pas dessinées.)



§ 3.7. Préparation des échantillons

La production d'échantillons monocristallins pose des problèmes qui méritent une étude en soi. Nous n'en parlerons pas ici sinon pour dire que

1. les cristaux purifiés par fonte zonale ne sont pas monocristallins puisque cette opération nécessite que l'échantillon soit contenu dans une nacelle qui impose des contraintes lors de la cristallisation
2. la majorité des cristaux que nous avons produits par la technique de Kyropoulos - Czochralski présentaient des défauts cristallographiques empêchant une mesure de conductibilité de bonne qualité.

Dans nos mesures la monocristallinité intervient sur deux points que nous allons rapidement décrire. On sait que les mécanismes de diffusion dépendent de la structure. En particulier on observe une diffusion préférentielle des anions dans les joints de grains /17/, qui permet la mise en évidence du défaut par autoradiographie. Nous avons observé une augmentation de l'ordre de 40 % de la conductibilité d'un cristal de KI contenant un joint parallèle au champ appliqué. Une étude de l'influence de ces défauts sur la conductibilité reste à faire. D'autre part, rappelons qu'une dislocation est capable de trapper les lacunes.

Le deuxième aspect qui exige une bonne qualité cristalline concerne l'adhérence des électrodes appliquées sur l'échantillon. L'observation en lumière polarisée des échantillons difficiles à cliver pour en faire des parallélogrammes rectangles, indique l'existence de tensions internes qui se manifestent par des zones de luminosité variable. Pour ces cristaux, les électrodes étaient toujours instables, et se décollaient en cours de traitement thermique. Il en était de même pour les cristaux sciés au fil mouillé puis polis sur la polisseuse de laboratoire Struers à l'aide d'alcool. On pouvait compenser en partie la perte d'adhérence par augmentation de la pression sur les électrodes,

mais alors le risque de déformer le cristal à haute température est si grand qu'il a fallu abandonner ce remède.

Nous avons essayé diverses sortes d'électrodes : argent, aluminium et or évaporés, et graphite colloïdal (dispersion dans de l'isopropanol, DAG), appliqué au moyen d'un pistolet de retoucheur (aérographe). Les électrodes métalliques ne conviennent pas pour deux raisons : l'aluminium et l'argent diffusent à l'intérieur du cristal, l'or adhère très mal. De plus nous avons observé une légère coloration jaunâtre de NaCl qui indique la production de centres F par injection d'électrons sur les lacunes anioniques, dont la concentration est importante à haute température.

Le technique donnant dans l'ensemble les meilleurs résultats, et que nous avons adoptée, a été la suivante. Découpage des cristaux en forme de parallépipèdes rectangulaires par clivage ensuite de quoi nous avons très légèrement rayé les faces recevant les électrodes sur du papier corindon 600. Cette opération améliore un peu l'adhérence des électrodes. Application du graphite colloïdal : la séparation entre l'électrode de mesure de graphite colloïdal et l'anneau de garde a été obtenue en collant sur le cristal un cache découpé dans une rondelle de plastique autocollant utilisée en électronique pour le dessin des circuits imprimés. Toutes ces manipulations ont été effectuées dans un temps minimum afin de réduire la détérioration des surfaces par l'humidité de l'air. La dilution du graphite est critique : s'il arrive trop sec sur le cristal parce que l'alcool s'est évaporé dans le jet d'air, il n'adhère pas; s'il est trop mouillé, l'alcool décolle le cache et dissout la surface du cristal. Dans ce dernier cas l'électrode adhère davantage au cache qu'au cristal et se décolle lorsqu'on enlève le cache. A la suite de ces opérations le cristal est monté dans le porte-échantillon et introduit dans le four. On le recuit pendant une quinzaine d'heures à une température aux alentours de 100 °C. Nous avons observé que ce traitement était nécessaire pour stabiliser la qualité du contact électrique. On

effectue ensuite un cycle thermique complet à une vitesse de l'ordre de $0,85^{\circ}\text{C}/\text{min}$. C'est également à cette condition que l'on obtient une bonne reproductibilité, telle qu'elle ressort de la figure 3.5. Tous nos échantillons ont été traités de cette manière, avec une seule exception : le CsI ne se laissant pas cliver à température ambiante, nous l'avons découpé au moyen d'une scie rotative.

La plus grande partie des cristaux que nous avons mesurés ont été produits dans le laboratoire du Dr Karl Korth, à Kiel (Allemagne).

§ 3.8. Valeur maximale admissible du courant ionique

Dans un travail précédent /44/, nous avons observé un comportement inattendu de la conductibilité du CeI : elle tendait vers l'infini lorsque la température atteignait 490°C . Dans ces mesures le champ appliqué au cristal avait été maintenu à $\sim 200\text{ V/cm}$ pour tout le domaine de températures. L'examen du cristal après mesure révélait une déformation et un trou tout au travers de l'échantillon, par lequel une partie du CeI avait coulé.

Dans les mesures ultérieures, où nous avons pris soin de ne pas dépasser une valeur donnée du courant, cet effet a disparu. Il est donc plausible qu'il soit dû à une fusion locale, le long d'une dislocation par exemple, produite par effet Joule.

Si nous admettons une variation maximale de $1^{\circ}\text{C}/\text{h}$. par effet Joule, nous pouvons calculer le courant maximum admissible dans le cristal. Pour NaCl les chaleurs spécifiques valent : $0,888\text{ J/g }(^{\circ}\text{C})$ à 100°C et $1,05\text{ J/g }(^{\circ}\text{C})$ à 600°C /45/. Pour KCl, elles sont plus faibles et nous n'avons pas trouvé de valeur pour KI, ni pour CeI.

$$mc \frac{\Delta T}{t} = RI^2$$

$$\left(\frac{\Delta T}{t} \right)_{\text{max.}} = 1^{\circ} / \text{h}$$

Nos cristaux pèsent typiquement 2g.

Ainsi :

$$\begin{aligned} (RI^2)_{\text{max.}} &\simeq 5,84 \cdot 10^{-4} \text{ J/s } (600^\circ\text{C}) \\ &\simeq 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ J/s } (100^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

Les valeurs typiques pour R sont de l'ordre de $10^2 \Omega$ à 600°C et $10^9 \Omega$ à 100°C .

Par conséquent :

$$\begin{aligned} I_{\text{max}} &\simeq 2,5 \text{ mA } (600^\circ\text{C}) \\ &\simeq 7,1 \mu\text{A } (100^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

Ce courant produit dans $R_2 \simeq 10^4 \Omega$ (fig. 3.1.) une chute de tension :

$$\begin{aligned} V_s &\simeq 25 \text{ V } (600^\circ\text{C}) \\ &\simeq 71 \text{ mV } (100^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

Les tensions V_s mesurées n'ont jamais dépassé quelques mV, nous jouissons donc d'une grande marge de sécurité.

Chapitre 4

Mesures et résultats

§ 4.1. Mesures en fonction de la fréquence

Aux très basses températures nos mesures de G dépendent de la fréquence ω du champ appliqué.

Selon la formule (A2.5), nous pouvons écrire :

$$G' \simeq \frac{\ell}{s} C_1 \omega \quad (4.1.1.)$$

valable lorsque $R_1 \gg R_2$
et $\omega^2 R_1^2 C_1^2 \gg 1$

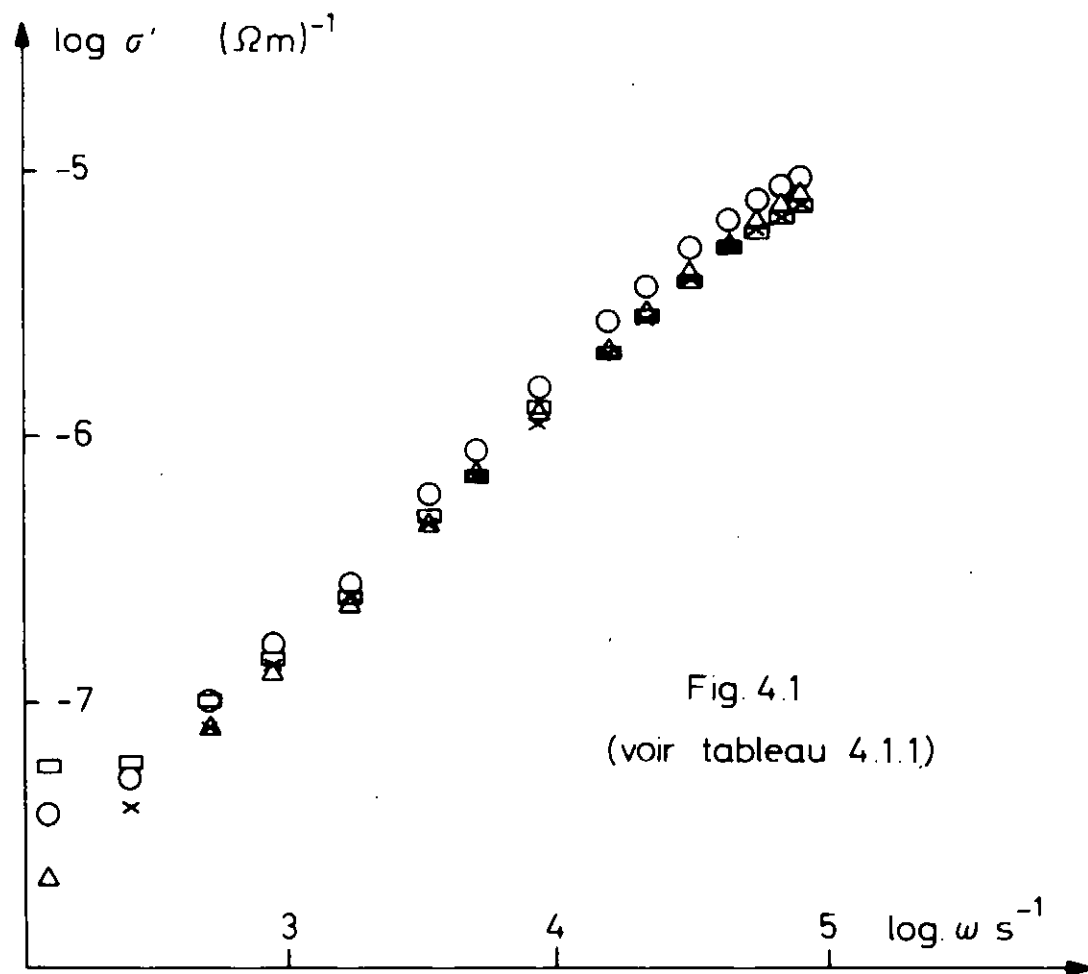
La figure 4.1. montre les mesures de la conductibilité de quatre cristaux en fonction de la fréquence. Nous constatons qu'en représentation logarithmique nous obtenons des droites de pente égale à ~ 1 . Les déviations que l'on observe aux limites des basses et des hautes fréquences sont dues aux limitations des appareils.

Nous en concluons que l'expression (4.1.1.) décrit de manière satisfaisante le comportement de $G(\omega)$ aux très basses températures, et que C_1 est indépendant de ω . Nous pouvons dès lors en tirer les valeurs de C_1 reportées sur le tableau 4.1.1.

Tableau 4.1.1.

Cristal		T (°C)	C_1 (pF)
NaCl 07 pur	x	139	0,39
CaI 01	Ca ⁺⁺ o	103	0,24
KI 04	Ca ⁺⁺ □	201	0,24
KCl 03	Sr ⁺⁺ Δ	141	0,24

Valeurs de C_1 .



La capacité entre les électrodes et les fils de connexion peut être grossièrement estimée. Admettons que le dispositif réel (fig. 3.3.) puisse être approximativement remplacé par deux fils parallèles sur 2,5 cm et distants de 1 cm dont les rayons valent respectivement 0,1 et 1 mm. Le premier correspond au fil relié à l'électrode e et le second à l'électrode m et sa tige supportant les poids en molybdène. La capacité pour un tel dispositif vaut 0,6 pF.

La capacité entre les électrodes e et m avec un cristal de constante diélectrique $\epsilon \simeq 5$ et de dimensions $S \simeq 8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$ et $l \simeq 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, vaut $8,85 \cdot 10^{-2} \text{ pF}$. Par conséquent C_1 n'est due pratiquement qu'au dispositif expérimental. (Voir appendice A3). Nous pouvons admettre que sa valeur reste constante tout au long d'une mesure en fonction de la température, une variation de C_1 ne pouvant se produire que si les fils de connexion se déplacent.

L'existence de C_1 explique le domaine des très basses températures où la conductibilité apparente est pratiquement indépendante de T. C'est le domaine IV dont il est question dans /13/. Elle justifie aussi l'emploi des expressions (A2. 5) et (A2. 6) pour l'interprétation des résultats des mesures en fonction de la température.

Les passages d'un domaine à l'autre sont en général très doux et rendent difficile leur délimitation. C'est une des raisons pour lesquelles nous avons jugé préférable d'incorporer C_1 dans notre calcul.

La figure 4.5.1. montre d'une manière particulièrement parlante l'effet de C_1 pour $10^3/T > 1,6$. A noter la qualité de l'ajustement pour ce domaine de températures.

§ 4.2. Description de la méthode de calcul

§ 4.2.1. Signification de F

Nous comparons la valeur mesurée, $(G'T)_{\text{mes}}$, à la valeur $(G'T)_{\text{cal}}$, selon le modèle décrit au chapitre 2, en

tenant compte de C_1 , pour chaque valeur de la température mesurée T_i . Nous minimisons la fonction :

$$F = \sum_{i=1}^{NMES} \left(\frac{(\sigma' T_i)_{mes} - (\sigma' T_i)_{cal}}{\Delta(\sigma' T_i)} \right)^2 \quad (4.2.1)$$

en variant les paramètres :

$$A1 = \frac{4Ne^2 a^2 \nu_0}{k} \cdot e^{\Delta S_m^c / k}$$

$$A2 = \frac{4Ne^2 a^2 \nu_0}{k} \cdot e^{\Delta S_m^a / k}$$

$$A3 = c$$

$$A5 = E_m^c$$

$$A6 = E_m^a$$

$$A7 = E_s$$

$$A8 = E_a$$

$$A9 = e^{\Delta S_s / 2k}$$

$$A11 = C_1$$

$$A12 = n = \text{facteur de normalisation dont la variation autour de 1 reflète l'erreur systématique due à l'incertitude de la mesure du facteur géométrique } g = \ell/s \text{ (3.2.4)}$$

Nous savons que l'erreur statistique sur la température est inférieure à $\pm 1^\circ$ (§ 3.6.1) ce qui représente au maximum une valeur relative de 0,5 % à 200°C. L'erreur relative statistique entachant σ' est de l'ordre de 4 %. Par conséquent l'erreur sur T est négligeable face à celle sur σ' . En d'autres termes, la valeur de F définie par (4.2.1) ne dépend pas de la présence de T dans l'expression ; tout se passe comme si nous comparions directement les σ' .

Si la distribution des erreurs sur σ' était gaussienne, (4.2.1) serait identique au χ^2 habituel. Or, σ' est calculé selon (A2.6). Il est clair que la distribution des $\Delta\sigma'$ n'est pas gaussienne. En raison de la valeur relativement petite de $\Delta\sigma'$, il nous paraît légitime d'admettre que la déviation

par rapport à une gaussienne est faible. Nous attribuons par conséquent à F, tout en gardant une certaine prudence, la signification du χ^2 .

§ 4.2.2. Organisation du calcul

Nous minimisons la fonction F (4.2.1.) au moyen du sous-programme de calcul MINDEF dû à J. Beiner /46/. Ce programme recherche un minimum relatif d'une fonction F quelconque, en variant les paramètres à partir d'un ensemble de valeurs initiales, selon une méthode apparentée au "ravine search" décrite dans /47/.

La fonction F, définie par (4.2.1.), est calculée par le sous-programme CANA51. Dans une première étape, nous évaluons les concentrations d'équilibre des vacances cationiques x^c et anioniques x^a en résolvant l'équation (2.2.20). (Voir André Angot: Compléments de mathématiques, éd. de la revue d'optique, Paris 1957, 3ème éd. p. 696). Ces valeurs sont alors introduites dans (2.2.18.) pour calculer G'_{ca1} selon (A2.5). Avant de la comparer à G'_{mea} , nous multiplions G'_{ca1} par le facteur n, ce qui nous permet de prendre les mêmes valeurs de A1 et A2 pour tous les cristaux d'une même série. Sa déviation par rapport à 1 reflète l'erreur systématique introduite par la détermination du facteur géométrique g. C'est un facteur de normalisation par rapport à un cristal arbitrairement choisi.

Chaque fois qu'une nouvelle valeur d'un paramètre varié par MINDEF est utilisée par CANA51, celle-ci est contrôlée et refusée si elle est en dehors des limites que nous imposons au début du calcul. Ceci nous prémunit contre une recherche dans une région non physique de l'hypersurface du χ^2 .

§ 4.2.3. Procédé de calcul

Les valeurs initiales des paramètres sont obtenues

selon l'approximation par des segments de droites (§ 2.3.).

La valeur du nombre de positions Z, dans le voisinage de l'impureté cationique divalente sur lesquelles la vacance est considérée comme associée, est maintenue fixée à 12 pour la structure cubique face centrée. Dans le cas de la structure du type CsCl elle vaut 6.

Nous ajustons en premier lieu les mesures correspondant à un cristal pur, pour lequel les défauts intrinsèques sont prépondérants. Les paramètres ainsi obtenus sont pris comme point de départ pour une nouvelle recherche s'ils paraissent raisonnables, en laissant varier de préférence ceux relatifs aux impuretés. Pour finir nous laissons varier tout l'ensemble, sauf Z, avec des pas environ dix fois plus petits.

Nous utilisons l'ensemble de paramètres calculés pour un cristal pur comme valeurs initiales pour l'ajustement des cristaux dotés, en fixant ceux dont l'influence ne semble pas prépondérante.

Ce procédé ne peut pas en général être appliqué rigide-
ment. C'est l'examen de la marche du calcul dans chaque cas particulier qui guide nos pas. Nous nous ménageons la possibilité d'intervenir souvent, c'est pourquoi nous nous limitons à des étapes de 12 minutes de calcul machine.

§ 4.3. Effet de la dilatation thermique

§ 4.3.1. Dimensions du cristal

Le coefficient de dilatation linéaire α varie typiquement de $3,74 \cdot 10^{-5} (^{\circ})^{-1}$ à $T = 51^{\circ}\text{C}$ à $5,97 \cdot 10^{-5} (^{\circ})^{-1}$ pour $T = 745^{\circ}\text{C}$ dans le cas de KCl /41/. On s'attend par conséquent à une variation maximale de l'ordre de 3 à 4 % de la constante du réseau et du facteur géométrique. Cet effet est de l'ordre de grandeur de notre erreur statistique. Dans le calcul de F, il s'élimine (voir appendice A4). Nous ne faisons donc pas de correction tenant compte de la dilatation thermique.

Notons que sur les graphiques nous reportons la conductibilité $\bar{\sigma}'$, déterminée avec un facteur géométrique constant mesuré à température ambiante. La valeur vraie de $\bar{\sigma}$ serait inférieure de quelques pourcents à haute température, ce qui représente une déviation inférieure à la hauteur des croix sur nos dessins.

§ 4.3.2. Enthalpies libres Δg

- a) Nos mesures se font à pression constante. Par conséquent les enthalpies d'activation intervenant dans les calculs sont les énergies libres de Gibbs :

$$\Delta g = \Delta u - T\Delta S + p\Delta v \quad (4.3.1.)$$

Δv est un volume d'activation au maximum égal au volume de la cellule élémentaire, soit :

$$\Delta v \simeq 4.10^{-23} \text{ cm}^3$$

Le cristal est en équilibre avec l'extérieur, admettons :

$$p \simeq 10^6 \text{ dynes/cm}^2$$

Donc $p\Delta v \simeq 4.10^{-17} \text{ erges} = 2,5.10^{-5} \text{ eV}$

Les valeurs de Δu sont toujours supérieures à 0,1 eV.

Il est donc parfaitement justifié d'identifier Δg à Δf , et par là même de négliger l'effet de la dilatation thermique sur Δv .

- b) Examinons la variation de $\Delta u(v)$ sous l'effet de la dilatation en volume du cristal. Admettons que l'on puisse développer $\Delta u(v)$:

$$\Delta u(v) = \Delta u(v_0) + \left(\frac{d}{dv} \Delta u(v_0) \right) \cdot (v - v_0) + \dots \quad (4.3.2.)$$

Introduisons le coefficient de dilatation volumique β :

$$V(T) = V_0 \cdot (1 + \beta T) \quad (4.3.3.)$$

Ainsi nous avons en première approximation :

$$\Delta u(V) = \Delta u_0 + \beta V_0 T \cdot \frac{d\Delta u(V_0)}{dV} \quad (4.3.4.)$$

$\Delta u(V)$ représente une énergie d'activation et dans notre modèle nous avons des expressions du type :

$$e^{-\Delta u(V)/kT} = e^{-\eta} e^{-\Delta u_0/kT} \quad (4.3.5.)$$

$$\text{où} \quad \eta = \frac{\beta V_0}{k} \cdot \frac{d\Delta u(V_0)}{dV} \quad (4.3.6.)$$

Nous voyons que sous les hypothèses faites, la dilatation ne modifie pas la dépendance de la température du modèle, en ce qui concerne les énergies d'activation.

- c) Nous pouvons adopter le même formalisme pour $\Delta S(V)$. Nous aboutissons à l'analogie de (4.3.5.) :

$$e^{\Sigma T} \cdot e^{\Delta S/k} \quad (4.3.7.)$$

$$\text{où} \quad \Sigma = \frac{\beta V_0}{k} \cdot \frac{d\Delta S(V_0)}{dV} \quad (4.3.8.)$$

Le premier facteur de (4.3.7.) dépend de la température. La qualité de nos ajustements nous autorise à le négliger. Donc Σ est pratiquement nul.

§ 4.3.3 Facteur de fréquence ν_0

Il est raisonnable d'estimer l'effet de la dilatation sur le facteur de fréquence ν_0 en utilisant le modèle de Debye pour le solide /48/. Dans cette approximation le coefficient de dilatation linéaire α est relié à la chaleur spécifique C_v par la relation

$$\alpha = K \gamma C_v / 3V \quad (4.3.9)$$

K = compressibilité

γ = constante de Grüneisen

V = volume

Cette relation est expérimentalement satisfaite pour des cristaux cubiques avec γ indépendant de la température. Or,

$$\gamma = - \frac{\partial \log \theta}{\partial \log V} = - \frac{\partial \omega_0}{\omega_0} \cdot \frac{V}{\partial V}$$

$$\frac{\Delta \omega_0}{\omega_0} = \frac{\Delta V_0}{V_0} = -3\gamma \frac{\Delta}{V} = -3\gamma \alpha \quad (4.3.10)$$

Avec $\gamma = 1,6$ /48/(p. 155)

$\alpha = 5.10^{-5}$ (°K) /41/

$\Delta T = \pm 250^\circ K$

nous obtenons

$$\frac{\Delta V_0}{V_0} = \pm 6 \%$$

Quoique supérieure aux erreurs statistiques ($\sim 4 \%$), nous négligeons cette variation car elle est beaucoup plus faible que celle de la mobilité μ et de la concentration de vacances X.

§ 4.4 Chlorure de sodium

§ 4.4.1 Cristaux non dotés

Afin d'assurer les valeurs des paramètres intrinsèques, nous avons ajusté les mesures de trois cristaux purs : NaCl 01, NaCl 07 produits par Korth et NaCl 0202 produit dans notre institut. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 4.4.1.

Tableau 4.4.1.

	NaCl 01	NaCl 0202	NaCl 07	
E_m^c	0,711	0,715	0,715	eV
$\Delta S_m^c/k$	3,3	3,3	3,3	-
E_m^a	1,591	1,616	1,616	eV
$\Delta S_m^a/k$	8,25	8,25	8,25	-
E_a	2,746	2,745	2,745	eV
$\Delta S_a/k$	11,5	11,5	11,5	-

Valeurs des paramètres intrinsèques de cristaux non dotés.
(D'après la sensibilité du calcul, nous pouvons admettre que l'erreur ne dépasse pas quelques %)

Les valeurs des $\Delta S/k$ ont été obtenues en fixant dans le calcul les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned}\gamma_0 &= 4,40 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} & /49/ \\ Z &= 12\end{aligned}$$

Avec cette valeur de γ_0 nous avons calculé

$$\begin{aligned}\frac{4Ne^2a^2\gamma_0}{k} &= 5,98 \cdot 10^7 \text{ } ^\circ\text{K}/\Omega\text{m} \\ \text{où } N &= 2,23 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3} \\ 2a &= 5,63 \cdot 10^{-10} \text{ m} \\ k &= 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J}/^\circ\text{K} \\ e &= 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}\end{aligned}$$

Les valeurs obtenues par l'ajustement :

$$\begin{aligned}\frac{4Ne^2a^2\gamma_0}{k} \cdot \Delta S_m^c/k &= 1,629 \cdot 10^9 \text{ } ^\circ\text{K}/\Omega\text{m} \\ \frac{4Ne^2a^2\gamma_0}{k} \cdot \Delta S_m^a/k &= 2,736 \cdot 10^{11} \text{ } ^\circ\text{K}/\Omega\text{m}\end{aligned}$$

nous ont permis de calculer $\Delta S_m^c/k$ et $\Delta S_m^a/k$ reportées

dans le tableau 4.4.1.

Les figures 4.4.1, 4.4.2, et 4.4.3 montrent les valeurs mesurées (croix) et ajustées par le modèle (ligne continue). Nous n'avons pas reporté les barres d'erreurs sur $\log(GT)$: leur longueur n'est que légèrement plus grande que les croix. Remarquons la qualité de ces ajustements : il ne semble pas y avoir de déviation systématique, sauf les deux ou trois derniers points de NaCl 07 dont l'écart peut être attribué à une diminution de la surface de l'électrode m.

Afin de mieux rendre compte de la qualité de l'ajustement, nous donnons en plus des valeurs du χ^2 obtenues et attendues, le nombre relatif q de passages à zéro des écarts. Une déviation systématique se traduit par un faible q . Ces valeurs sont reportées dans le tableau 4.4.2.

Tableau 4.4.2.

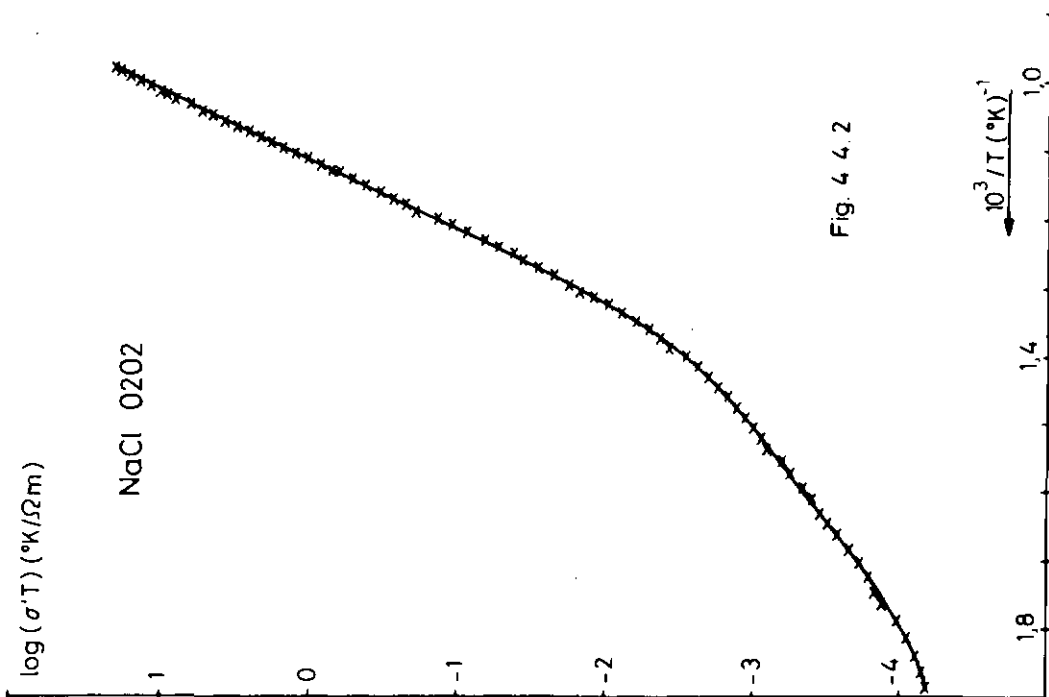
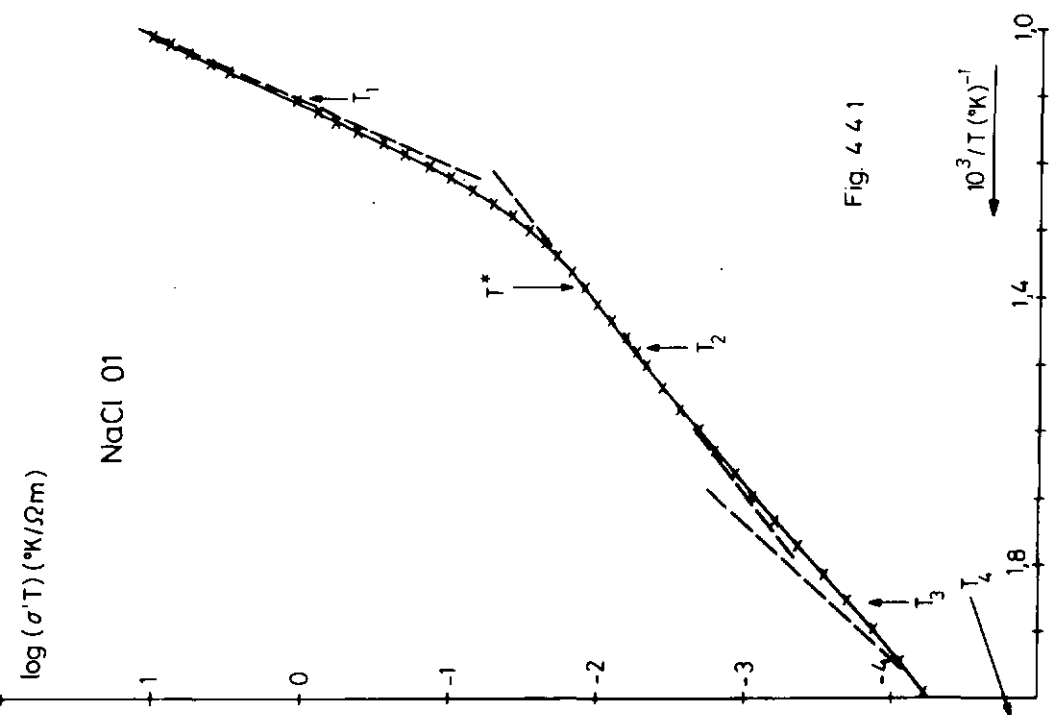
	NaCl 01	NaCl 0202	NaCl 07
χ^2_{obtenu}	21	51	29
χ^2_{attendu}	32	61	70
q	0,28	0,23	0,23

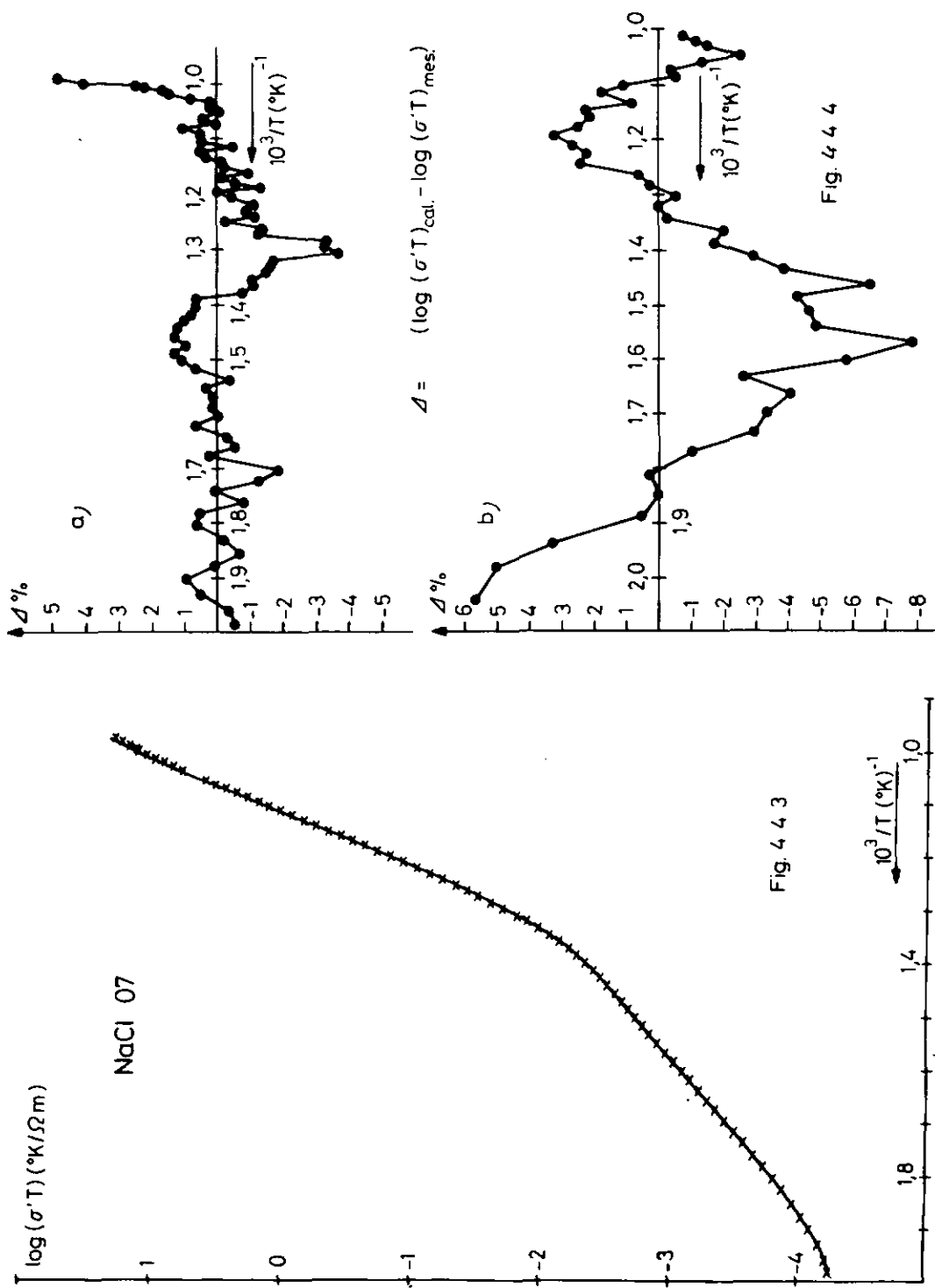
Qualité des ajustements.

Nous constatons que les χ^2 obtenus sont toujours inférieurs aux χ^2 attendus. Nous pouvons en conclure que :

1. le modèle peut être accepté
2. nous avons légèrement surestimé les erreurs statistiques.

La valeur de q doit être discutée avec prudence, car nous n'avons pas de critère qui entraînerait le rejet du modèle sur la base d'un q trop petit. Mais considérée en même temps que χ^2 elle peut avoir une certaine utilité sur la base des idées suivantes. Pour un q assez grand et si le χ^2 est proche de la valeur attendue nous adoptons le modèle. Si le χ^2 devenait trop élevé, avec q assez grand,





cela indiquerait plus une sous-estimation des erreurs statistiques que la nécessité de corriger le modèle. Si χ^2 est convenable mais q faible, il y a deux possibilités. Soit les erreurs ont été fortement surestimées et les déviations systématiques sont significatives, soit, et c'est plus probable dans notre cas, une déviation systématique existe sans être significative. Par contre, si χ^2 est trop grand et q trop petit, alors la validité du modèle doit être remise en question.

Ainsi guidés, nous acceptons le modèle au vu des valeurs obtenues pour χ^2 et q. Nous acceptons ainsi les valeurs des paramètres intrinsèques reportées dans le tableau 4.4.1.

A titre d'exemple, nous montrons sur la figure 4.4.4a) les déviations (en %) entre $(G'T)_{cal}$ et $(G'T)_{mes}$, pour NaCl 07. Leur allure confirme la qualité de l'ajustement.

Il convient ici de remarquer un fait important: l'ensemble des paramètres pour lequel χ^2 est minimum n'est pas unique. Citons l'exemple de NaCl 0202.

$$\text{Avec } E_m^a = 5,824 \text{ eV}$$

$$\text{et } \frac{4Ne^2a^2}{k} \cdot e \Delta S_m^a/k = 2,90 \cdot 10^9 \text{ } ^\circ K/\Delta m$$

les autres paramètres étant les mêmes qu'avant, nous obtenons les mêmes valeurs pour χ^2 et q qu'auparavant. C'est à croire que le calcul est insensible à une variation de ces deux paramètres. Ce n'est pas le cas : si E_m^a varie de 1,6163 eV à 1,6132 eV, ce qui est très peu, le χ^2 passe de 51 à 81.

Nous rejetons le minimum obtenu avec les deux valeurs citées ci-dessus, car avec elles nous pouvons estimer le rapport des nombre de transport $t^a/t^c = 0$ à $625 \text{ } ^\circ C$.

Avec les valeurs que nous adoptons, nous obtenons

$$t^a/t^c = 1,2 \cdot 10^{-3}$$

La situation est meilleure sans pour autant être satisfaisante, car selon Tubandt et al. /20/

$$t^a/t^c \simeq 7,5 \cdot 10^{-2}$$

Donc, nous acceptons les paramètres reportés dans le tableau 4.4.1, mais avec prudence. Nous n'avons pas obtenu de valeurs plus favorables en ce qui concerne la comparaison avec les nombres de transport. Il faut remarquer que les valeurs des paramètres calculées sont les mêmes pour les trois cristaux, c'est pourquoi elles inspirent confiance.

L'interprétation des paramètres extrinsèques est beaucoup plus délicate pour les cristaux non dotés. Le modèle tient compte d'un seul type d'impuretés avec une énergie d'association unique. Or les cristaux non dotés contiennent un mélange d'impuretés résiduelles. Bornons-nous à constater que leurs valeurs sont raisonnables (tableau 4.4.3.) sans leur attribuer trop de signification.

Tableau 4.4.3.

	NaCl 01	NaCl 0202	NaCl 07	
E_a	0,518	0,566	0,434	eV
c	0,666	0,145	0,239	ppm

Valeurs des paramètres extrinsèques des cristaux non dotés.

Les valeurs des concentrations c correspondent aux puretés des poudres de départ. NaCl 01 a été produit à partir de NaCl pro analysi et les deux autres à partir de NaCl ultra-pur.

Nous pensons qu'il y a un facteur 10 entre les deux qualités au départ, et la manipulation polluée, essentiellement en Ca^{++} . L'effet est plus sensible pour la matière ultra-pure.

Les valeurs des corrections instrumentales (C_1 et $n-1$) sont présentées dans le tableau 4.4.4.

Tableau 4.4.4.

	NaCl 01	NaCl 0202	NaCl 07	
C ₁	0,228	0,235	0,201	pF
n	1,00	1,07	1,10	-

Elles sont toutes comprises dans les limites acceptées.

§ 4.4.2. Insuffisance de l'approximation par les segments quasi linéaires

Sur la figure 4.4.1. nous avons également reporté en traitillé les droites dont les pentes représentent respectivement :

$$\text{I)} \quad E_m^c + \frac{1}{2} E_s = 2,088 \text{ eV } (=W_I)$$

$$\text{II)} \quad E_m^c = 0,715 \text{ eV } (=W_{II})$$

$$\text{III)} \quad E_m^c + \frac{1}{2} E_s = 0,974 \text{ eV } (=W_{III})$$

Nous constatons que l'analyse par les segments linéaires aurait fourni une valeur légèrement trop forte pour W_{II} , trop faible pour W_I et nettement trop faible pour W_{III} . Ceci sursit conduit à des valeurs trop petites pour E_s et E_a .

Les points de température marquée par des flèches sur la figure 4.4.1. définissent les limites à partir desquelles les approximations suivantes peuvent être acceptées.

Au dessus de $T_1 = 900^\circ\text{K}$ la concentration des vacances dues aux impuretés est inférieure à 5 % de la concentration des vacances thermiques. Le point de fusion du NaCl se situe vers 1074°K . Nous voyons que le domaine intrinsèque I s'étend sur moins de 200°K pour un cristal "pur".

Au dessous de $T_2 = 675^\circ\text{K}$, la concentration de vacances

de Schottky est inférieure à 5 % de la concentration en impuretés. Donc pour $T < T_2$, la conductibilité peut être considérée comme extrinsèque. Le domaine de transition $T_2 < T < T_1$ s'étend sur 225 °K. Si nous admettons la validité de la condition :

$$1 \ll 4cz e^{E_a/kT} \quad (2.3.4.)$$

nous obtenons $T_3 = 535$ °K qui est la température au-dessus de laquelle la concentration de complexes serait inférieure à 5 % de la concentration de vacances libres. En fait la condition (2.3.4.) n'est valable qu'en dessous de $T_4 = 420$ °K et le calcul de l'équivalent de T_3 avec l'expression (2.3.5.) montre que les complexes ne peuvent être négligés qu'au-dessus de $T^* = 720$ °K.

Ceci démontre, pour NaCl 01, l'inexistence des domaines linéaires III et II.

Les valeurs de ces températures augmentent lorsque c augmente. Nous nous attendons à voir disparaître le domaine I: $T > T_1$, et apparaître le domaine III: $T < T_4$. Sur la figure 4.4.5. nous avons reporté les courbes calculées pour différentes concentrations en impuretés cationiques divalentes c . Les droites en traitillé ont les mêmes significations que sur la figure 4.4.1. Il est important de constater la variation des pentes apparentes avec le dosage.

Une vérification expérimentale de ces prédictions reste à faire. A notre connaissance les mesures de conductibilité ionique systématiques pour différents dosages sont peu nombreuses. Elles devraient être faites pour des concentrations assez faibles car il semble que les limites de solubilité soient rapidement atteintes. La précipitation des impuretés modifie sensiblement l'allure des courbes. D'autre part les interactions de Debys - Hückel entre défauts conduisent à une diminution de la mobilité en fonction de la température ce qui peut compenser l'augmentation de la pente du domaine II.

Quoi qu'il en soit, nous constatons que notre calcul

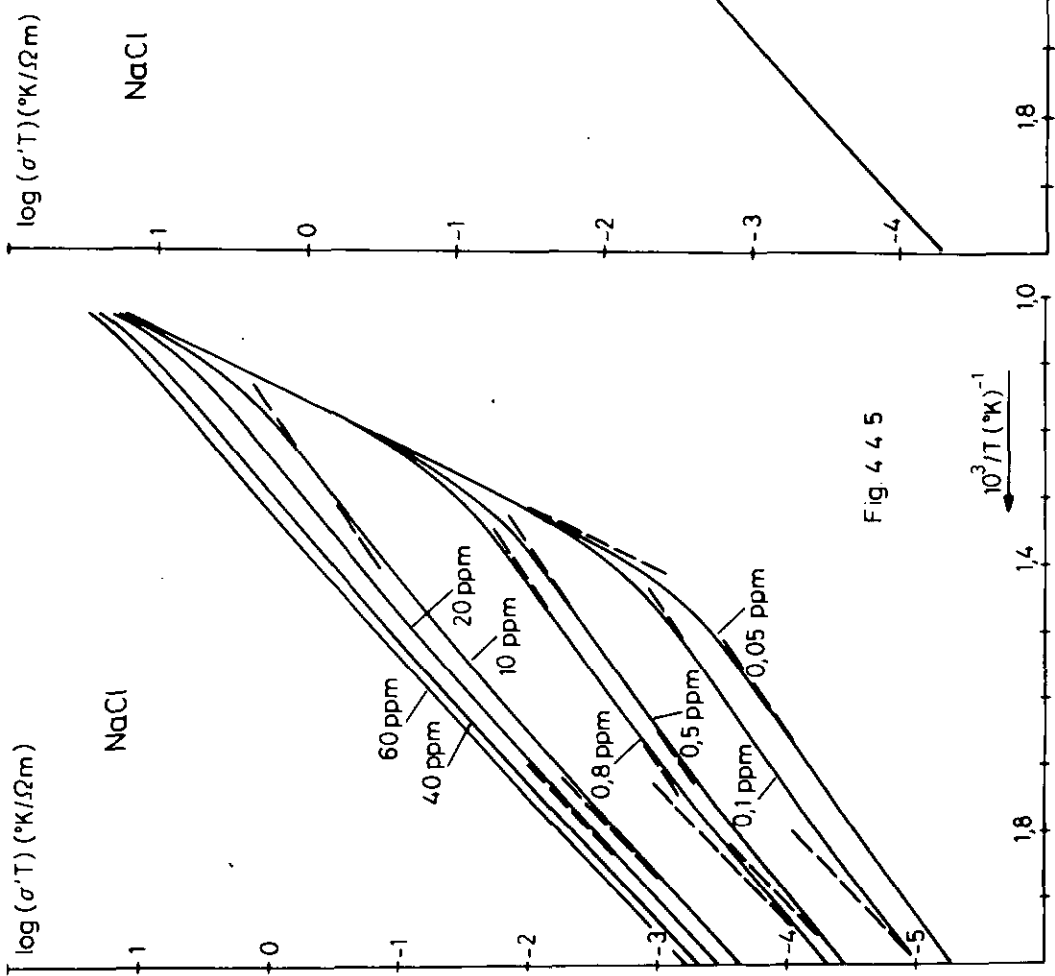


Fig 4 4 5

Fig 4, 4, 6

montre bien qu'il n'est pas possible d'attribuer aux pentes apparentes la signification d'énergies d'activation. Ceci est confirmé à l'examen de la figure 4.4.6. où nous présentons les courbes calculées pour différentes valeurs de E_s . Nous constatons que l'énergie d'activation de Schottky est représentée par la position beaucoup plus que par la pente du domaine I.

§ 4.4.3. Cristaux dotés

Pour le calcul des paramètres des cristaux dotés nous avons procédé comme suit. Les paramètres intrinsèques ont été fixés aux valeurs obtenues pour les cristaux non dotés. Nous n'avons laissé varier que les paramètres extrinsèques. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4.4.5.

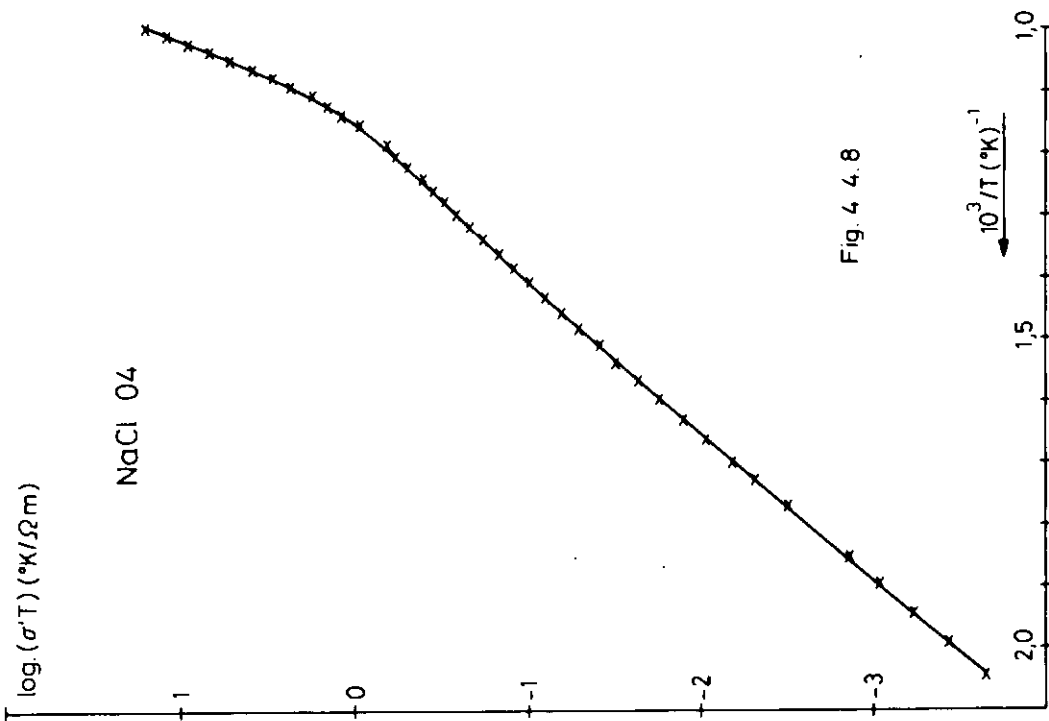
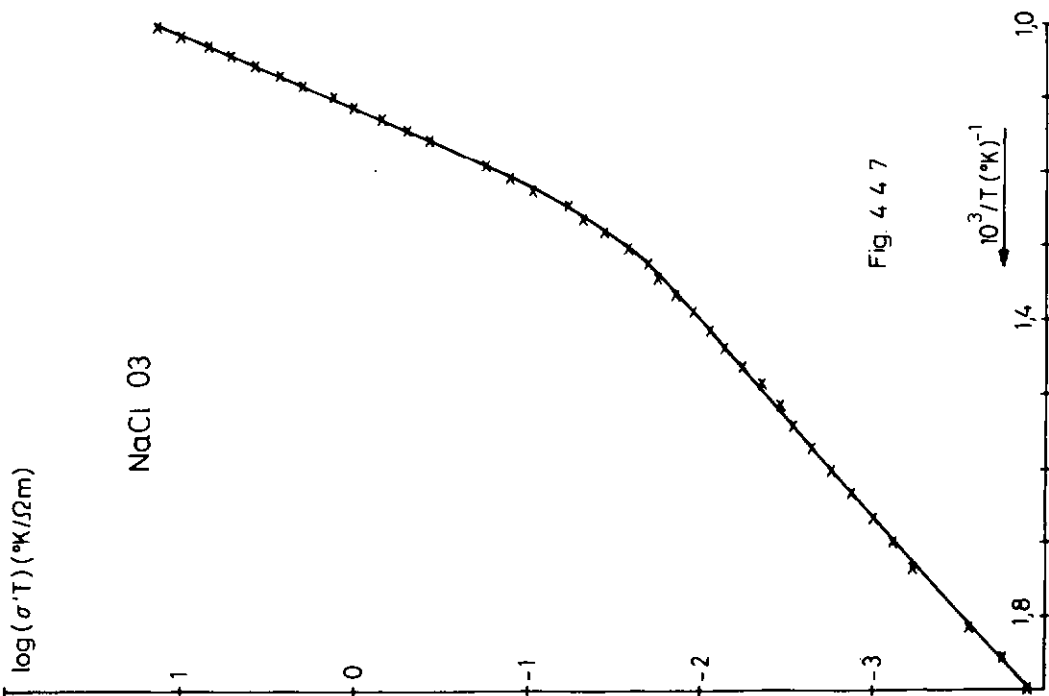
Tableau 4.4.5.

	NaCl 03 Mg^{++}	NaCl 04 Mg^{++}	NaCl 05 Sr^{++}	NaCl 08 Sr^{++}	
E_a	0,501	0,465	0,518	0,521	eV
c	0,669	7,749	8,183	7,149	ppm
C_1	0,180	0,399	0,181	0,181	pF
n	1,05	1,12	0,99	1,20	-
χ_o^2	31	16	82	258	-
χ_a^2	36	38	39	79	-
q	0,32	0,09	0,07	0,05	-

Valeurs des paramètres extrinsèques de cristaux dotés.

Les figures 4.4.7. à 4.4.10. montrent les valeurs mesurées (croix) et les courbes ajustées (ligne continue).

NaCl 03 Mg^{++} a été produit dans notre institut. Son ajustement par le modèle est excellent. Malheureusement le dopage n'a pas réussi : c = 0,669 ppm, alors que nous



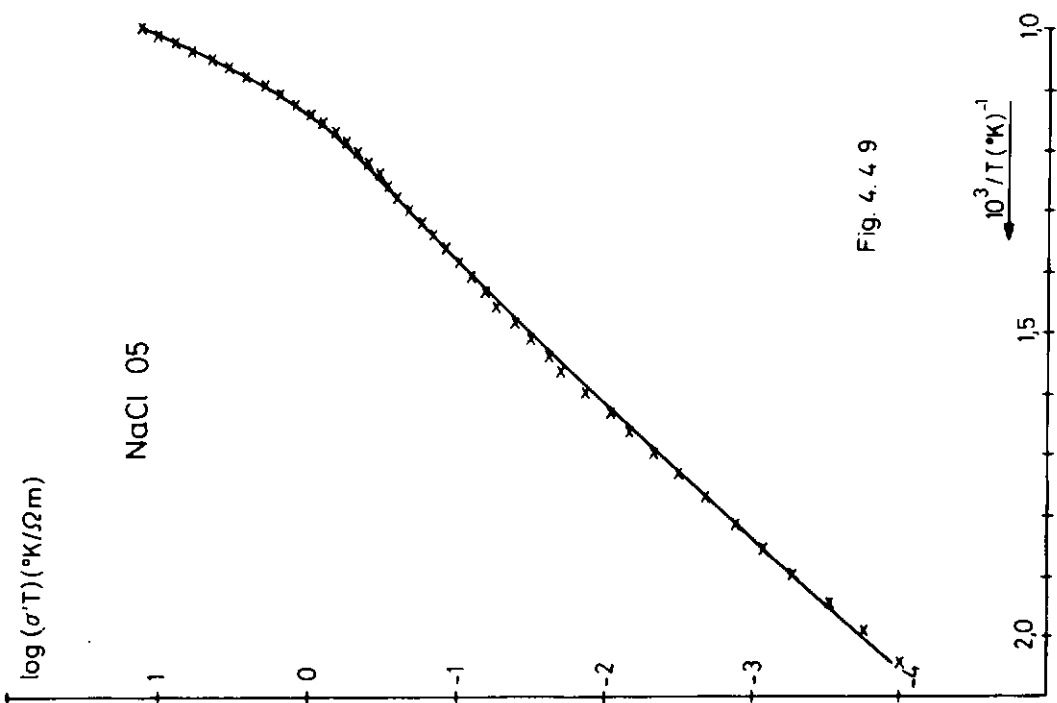


Fig. 4. 4 9

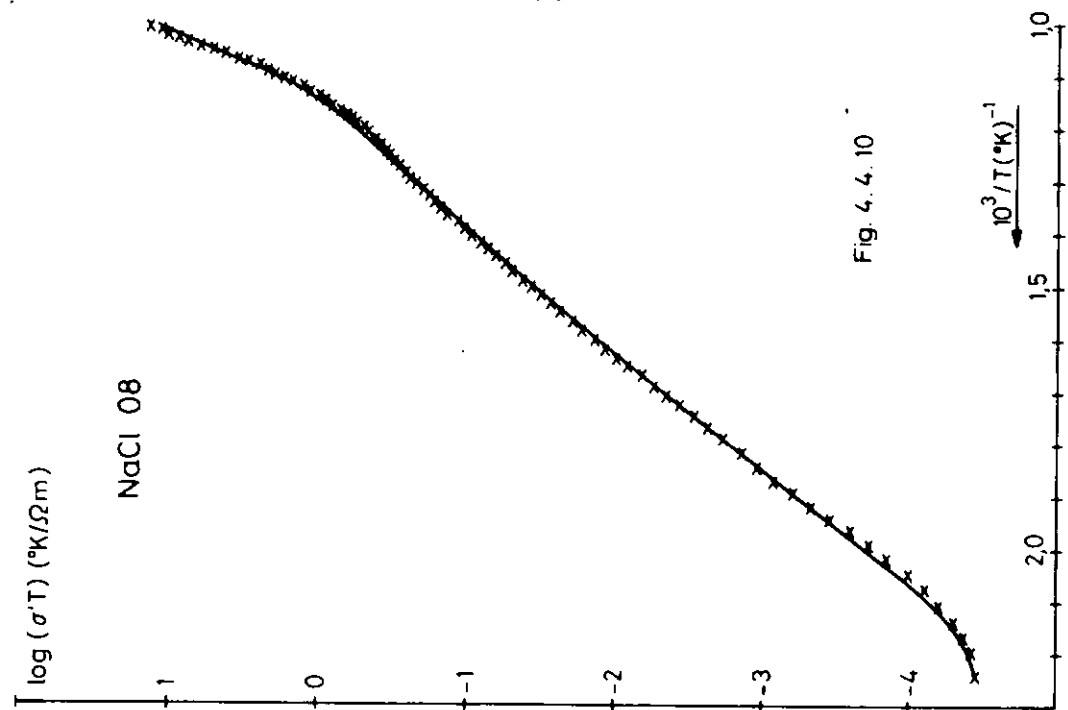


Fig. 4. 4. 10

avons introduit ~ 100 ppm dans la fonte. Lors du tirage de ce cristal nous avons constaté un fort dépôt sur les parois de l'enceinte. On sait d'ailleurs /37/ que le MgCl_2 se décompose vers 116°C . Il faut en conclure que MgCl_2 est peu soluble dans NaCl en phase liquide. Par conséquent la valeur de E_a obtenue ne correspond pas uniquement au Mg^{++} .

$\text{NaCl } 04 \text{ Mg}^{++}$ et $\text{NaCl } 05 \text{ Sr}^{++}$ ont été achetés chez Korth.

Selon les indications du Dr Korth, $\text{NaCl } 04 \text{ Mg}^{++}$ contenait environ 200 ppm de Mg^{++} dans la fonte. Notre calcul montre qu'il en reste moins de 8 ppm. Ceci confirme la difficulté d'incorporer du magnésium dans le chlorure de sodium. En ce qui concerne Sr^{++} , $\text{NaCl } 05 \text{ Sr}^{++}$ contenait ~ 10 ppm dans la fonte. $\text{NaCl } 08 \text{ Sr}^{++}$ a été obtenu par le Dr Rosenberger (Physics Department, University of Utah, U.S.A.). Il contenait ~ 20 ppm dans la fonte. Nous constatons qu'il est relativement facile d'incorporer du strontium dans NaCl.

Les ajustements par le modèle des courbes pour les cristaux dotés sont généralement moins bons que ceux des cristaux non dotés. Celui pour $\text{NaCl } 04$ est passable : χ^2 est bon mais q petit. Il y a donc des écarts systématiques mais nous ne pouvons pas dire qu'ils sont significatifs.

La situation se détériore pour les deux cristaux dotés au Sr^{++} . Les écarts systématiques paraissent significatifs. L'examen des fig. 4.4.9. et 4.4.10. révèle dans les deux cas une pente apparente plus forte pour les courbes mesurées que celles de l'ajustement dans le domaine III. Ceci semble indiquer que déjà à ces faibles concentrations (~ 8 ppm, tableau 4.4.5.) le SrCl_2 précipite. Dans ce cas nous nous attendons effectivement à une augmentation de la pente dans la région III. En conséquence les deux valeurs de E_a obtenues sont probablement quelque peu surestimées. La valeur calculée par Baesani et Fumi pour le système $\text{NaCl}:\text{Sr}^{++}$ vaut $E_a = 0,45 \text{ eV } /50/$. Remarquons en outre que l'ajustement pour $\text{NaCl } 08 \text{ Sr}^{++}$ donne aussi une pente plus faible que la mesure dans le domaine I, mais pas pour $\text{NaCl } 05 \text{ Sr}^{++}$.

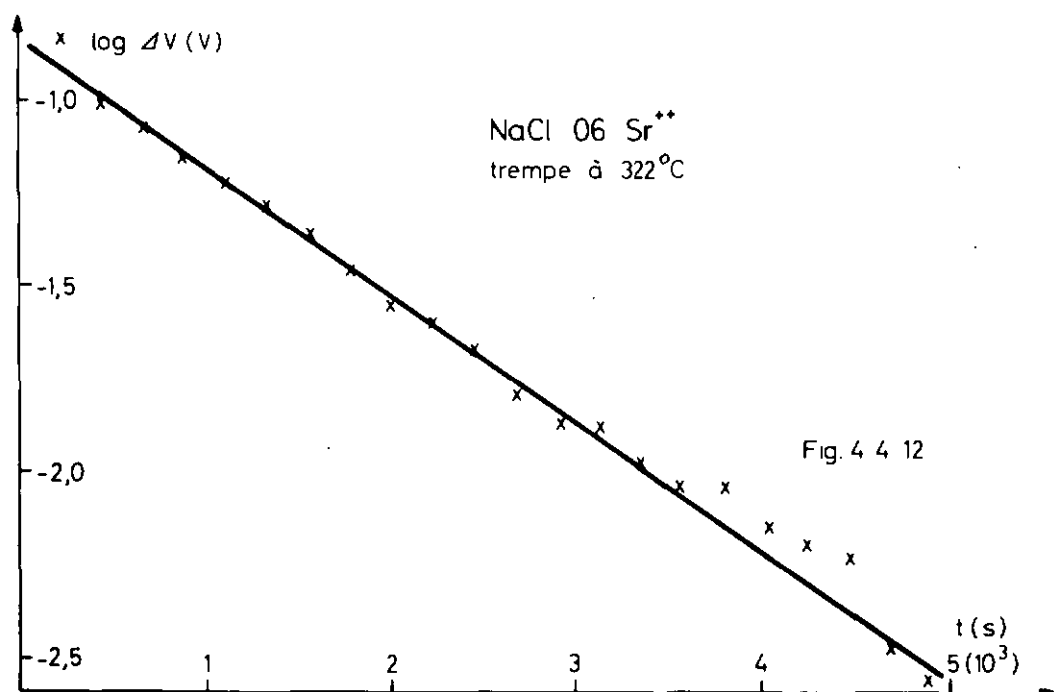
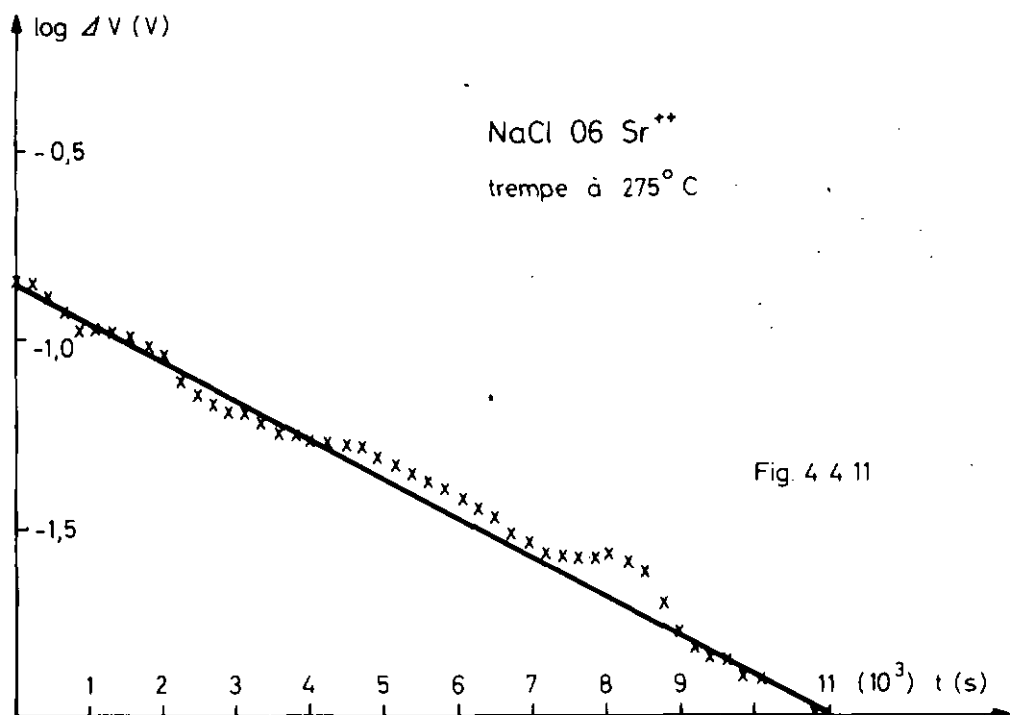
Les interactions de Debye - Hückel produiraient une déviation dans ce sens. Mais il semble que cette explication doit être écartée parce que nous n'observons pas la déviation pour NaCl 05 Sr^{++} dont le dotage est légèrement plus grand. Nous pensons qu'elle doit plutôt être attribuée à la qualité cristallographique de l'échantillon que nous avons eu passablement de difficulté à cliver.

Sur la figure 4.4.4. b, nous avons reporté les déviations en % de $(G'T)_{\text{cal}}$ par rapport à $(G'T)_{\text{mes}}$ pour NaCl 05 Sr^{++} . La situation nous paraît telle que le modèle ne peut être accepté sans une grande circonspection. Pour NaCl 08 Sr^{++} , la valeur de $\chi^2 = 258$, alors que la valeur attendue est 79, est au delà de toute limite admissible. Il est cependant rassurant que les deux cristaux fournissent pratiquement la même valeur de E_a (tableau 4.4.5.).

§ 4.4.4. Précipitation des impuretés

Dans les cristaux fortement dotés, l'impureté divalente cationique peut précipiter dans une phase séparée. Ce phénomène est particulièrement bien mis en évidence dans le système NaCl : Sr^{++} . Laredo et al. /51/ ont observé la formation de SrCl_2 aux surfaces du cristal. Il est probable que des défauts de structure internes jouent aussi le rôle de centres de précipitation. Nous nous attendons par conséquent à ce que le phénomène soit plus rapide dans un cristal contenant beaucoup de dislocation par exemple.

Nous avons mesuré la diminution du courant ionique qui se manifeste dans notre mesure en courant alternatif, en fonction du temps pour NaCl 06 Sr^{++} doté de 80 ppm dans la fonte (acheté chez Korth). Le cristal a été amené à $\sim 650^\circ\text{C}$, recuit pendant 30 à 40 heures. Nous l'avons ensuite refroidi aussi rapidement que possible à 275°C et effectué la mesure de $I(t)$. L'expérience a été répétée avec une trempe à 322°C . La variation du courant a pu être ajustée par une simple exponentielle.



$$\Delta I(t) = \Delta I_0 \cdot e^{-\alpha t} \quad (4.4.1.)$$

Les figures 4.4.11 et 4.4.12 montrent les droites mesurées (croix) et ajustées de

$$\log \Delta V(t) = \log (\Delta I(t) \cdot R)$$

Nous obtenons

$$\alpha(275^\circ \text{C}) = 2,318 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\alpha(322^\circ \text{C}) = 7,838 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

c'est-à-dire ($\tau = 1/\alpha$)

$$\tau(275^\circ \text{C}) = 4,31 \cdot 10^3 \text{ s}$$

$$\tau(322^\circ \text{C}) = 1,27 \cdot 10^3 \text{ s}$$

Comme prévu le phénomène est plus rapide pour une température plus élevée, la mobilité du complexe étant plus grande.

Remarque : nous avons cherché à répéter ces expériences avec un autre échantillon de NaCl Sr^{++} doté également de 80 ppm dans la fonte et acheté chez Korth environ 8 mois plus tard que le premier. Nous avons également observé une diminution de $I(t)$ mais si rapide qu'elle n'a pas pu être mesurée. Ce deuxième cristal a été très difficile à cliver comparativement au premier et nous pensons que sa densité de dislocations est sensiblement supérieure. Ceci favorise l'hypothèse que τ est proportionnel à la distance moyenne que le complexe doit parcourir avant de précipiter.

En négligeant les paires de Schottky, le calcul de la concentration des impuretés dissoutes C_d en fonction du temps t et pour une température T conduit à :

$$\Delta C_d(T, t) = C_d(T, t) - C_d(T, t=\infty) \approx A e^{-\alpha t}$$

où $\alpha = \alpha(T)$.

La concentration en impuretés dissoutes diminue par conséquent en première approximation avec un temps caractéristique :

$$\tau = \frac{1}{\alpha} > 10^3 \text{ s}$$

Nous pouvons estimer le temps caractéristique pour l'association vacance-impureté en résolvant l'équation :

$$\frac{dx^c}{dt} = \left[\begin{array}{l} \text{taux de dissociation des compl } ^c\text{'s} \\ - \text{taux d'association des lacunes libres} \end{array} \right]$$

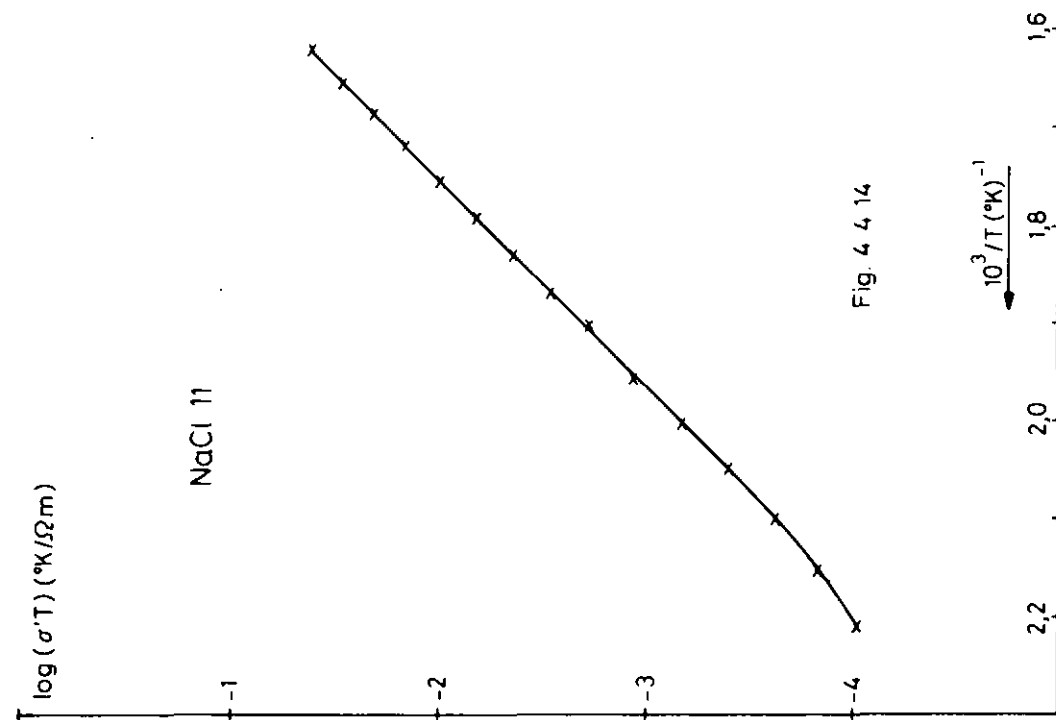
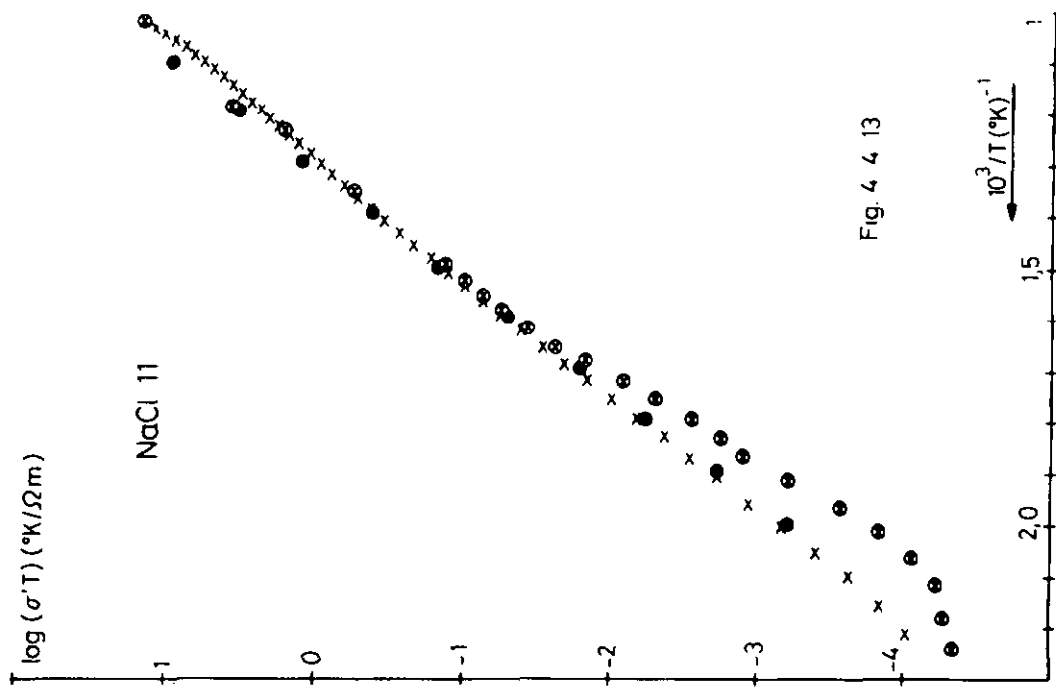
Nous en tirons un temps caractéristique :

$$\tau_a \simeq 0,35 \text{ s}$$

pour $T \simeq 130^\circ\text{C}$ (voir appendice A5)

Pour des températures plus élevées le phénomène est plus rapide. Au vu de ces deux valeurs nous pouvons dire que les deux phénomènes sont séparés. En d'autres termes, il semble possible de varier la température assez rapidement pour empêcher la précipitation, tout en conservant la validité du modèle de l'association du § 2.2.3.

Nous présentons sur la figure 4.4.13. la mesure de NaCl 11 Sr^{++} (80 ppm dans la fonte, Korth). Les croix encadrées représentent les valeurs asymptotiques obtenues en montant la température par paliers et mesurant la valeur finale du courant. Les croix sont les mesures obtenues en diminuant la température à vitesse constante de l'ordre de $\frac{dT}{dt} \simeq -180^\circ/\text{heure}$. Les points pleins représentent les valeurs prédites sur la base du modèle avec $c = 60 \text{ ppm}$ et $E_a = 0,52 \text{ eV}$. Nous constatons qu'entre 435°K ($10^3/T = 2,3$) et 670°K ($10^3/T = 1,5$) la précipitation modifie considérablement la courbe. Au-dessus de 670°K les courbes "rapides" et "lentes" coïncident, cela signifie que toutes les impuretés ont été dissoutes. Vers 900°K , l'écart entre la courbe mesurée (croix) et la courbe prédite (cercles pleins) est d'environ 20 %.



Nous ne sommes pas en mesure d'expliquer quantitativement cette déviation : elle est dans le sens d'une diminution due aux interactions de Debye-Hückel, de la mobilité μ .

Nous avons ajusté les 15 derniers points de la descente rapide qui se superposent assez bien à la courbe prédite. Les valeurs obtenues sont les suivantes :

Tableau 4.4.6.

NaCl 11 Sr ⁺⁺		
E _a	0,505	eV
c	51,17	ppm
C ₁	0,399	pF
n	1,20	-
χ_o^2	4,5	-
χ_a^2	11	-
q	0,30	-

Paramètres extrinsèques d'un cristal où la précipitation a été "gelée".

Les paramètres intrinsèques de ce cristal sont identiques à ceux des autres. L'ajustement par le modèle est excellent, C₁ et n sont à l'intérieur des limites admissibles. E_a = 0,505 eV est plus proche de la valeur théorique de Bassani et Fumi /50/. Nous pouvons dire que sur les 80 ppm de Sr⁺⁺ introduits dans la fonte plus de 50 ppm ont été incorporés au cristal. Le résultat de l'ajustement est représenté graphiquement sur la figure 4.4.14.

§ 4.4.5. Discussion des résultats de NaCl.

La description de la conductibilité ionique au moyen du modèle simple que nous avons utilisé est en général satisfaisante. Les ajustements sont bons dans le cas des cristaux non dotés. Pour les cristaux dotés la situation

se détériore quelque peu, sauf pour NaCl et Sr^{++} . Celui-ci donne d'excellents résultats dans le domaine où la précipitation a pu être "gelée".

Nous avons obtenu un ensemble de paramètres intrinsèques uniques pour tous les cristaux. Il semble donc que le modèle soit acceptable pour NaCl, à condition que ses limites de validité ne soient pas dépassées. Les énergies d'activation E_a obtenues pour les trois cristaux dotés de Sr^{++} sont les mêmes à 3 % près, alors que les dotages varient d'un facteur 7 environ. Nous pouvons donc affirmer que les résultats obtenus sont cohérents.

Le modèle contient, nous l'avons dit au § 2.4., un nombre minimum de paramètres. La première amélioration, à notre avis, consisterait à réexaminer le modèle de l'association. En particulier nous avons négligé la variation d'entropie ΔS_a accompagnant l'association, de plus nous avons admis que le nombre Z d'orientations du complexe vaut 12. Si c'est le cas, la qualité de nos ajustements tend à démontrer que $\Delta S_a = 0$. Dans notre calcul nous pouvons décomposer Z :

$$Z = Z' e^{-\Delta S_a/k} \quad (4.4.2.)$$

où Z' représente le nombre de voisins entourant l'impureté et sur lesquels la lacune doit être considérée comme associée. Mais dans KCl par exemple, les probabilités d'occupation des trois premières "couches" autour de l'impureté sont sensiblement les mêmes dans le domaine de températures où nous travaillons /52/. Dans ce cas $Z' = 42$. Si nous pouvons admettre que les énergies qui leur correspondent sont les mêmes en première approximation /53/ le rapport Z/Z' conduit à $\Delta S_a/k = 1,25$. Cette valeur est comparable à celle de Laredo et al. /51/, soit 1,10 et à celle de Brown et al. /54/ qui vaut 1,74. En fait, pour être correct, il faut écrire la constante K_2 (équation 2.2.21.)

$$K_2 = \sum_{i=1}^n Z_i \cdot e^{\Delta G_a^i/kT} \quad (4.4.3.)$$

où les Z_i sont les nombres de positions équivalentes en

énergie sur la "couche" i et les Δg_a^i représentant les énergies libres qui leur correspondent. Nous voyons que le modèle s'enrichirait rapidement en paramètres et sans aucun doute les ajustements seraient "meilleurs", mais la comparaison avec les grandeurs calculées encore plus malaisée.

Pour clore ce paragraphe comparons nos valeurs à celles d'autres auteurs. Dans les tableaux 4.4.7. et 4.4.8. nous résumons les paramètres intrinsèques de différentes sources.

Tableau 4.4.7.

		E_m^c (eV)	E_m^a (eV)	E_s (eV)
Etzel et al.	/55/	0,85	-	2,02
Dreyfus et al.	/27/	0,70-0,83	-	2,12 /56/
Jain et al.	/57/	0,75	-	2,34
Bizouard et al.	/58/	0,88	-	1,97
Brown et al.	/54/	0,72	-	2,30
Allnatt et al.	/59/	0,659	1,167	2,174
Laredo et al.	/51/	0,75	-	2,30
Bénière et al.	/60/	0,70-0,73	-	2,50
ce travail		0,715	1,616	2,745

Comparaison de paramètres intrinsèques :
énergies d'activation.

Les énergies d'activation ont généralement été calculées au moyen des pentes des domaines quasi-linéaires. Allnatt et Pentelias sont les seuls à avoir utilisé une technique d'interprétation comparable à la nôtre. Mais ils minimisent la fonction

$$F = 100 \cdot \left[(N-1)^{-1} \sum_i (\log(GT_i)_{\text{cal}} - \log(GT_i)_{\text{mes}})^2 \right]^{1/2}$$

dont le sens statistique s'éloigne encore plus de celui du χ^2 que le nôtre. Signalons que ces auteurs ont essayé trois modèles :

1. Schottky sans Debye - Hückel,
2. Schottky avec Debye - Hückel.
3. Schottky + Debye - Hückel + Frenkel.

Avec les deux premières ils obtiennent sensiblement les mêmes valeurs des paramètres. On ne peut donc pas dire que la prise en considération des interactions de Debye - Hückel soit une amélioration. Par contre, en introduisant les défauts de Frenkel ils améliorent sensiblement leurs ajustements, mais les valeurs des paramètres relatifs aux cations sont pratiquement les mêmes. Ceux des anions diffèrent : en particulier E_m^a passe de 1,167 eV à 0,831 eV. Nous ne pouvons pas dire si l'amélioration est réelle ou simplement due à l'augmentation du nombre de paramètres.

Notons que Schulze et al. /69/ ont tout récemment calculé les énergies de formation des défauts de Frenkel pour les douze halogénures de Na, K et Rb. Leurs résultats montrent que dans les cristaux ioniques de structure type NaCl, les paires de Schottky sont plus probables que les défauts de Frenkel.

Nous voyons que notre valeur de E_m^c est parmi les plus faibles, comme il fallait s'y attendre. Dreyfus et Nowick ainsi que Bénére, Bénére et Chemla obtiennent des valeurs variant avec le dotage. Elles augmentent généralement avec la concentration en impuretés; par exemple Dreyfus et Nowick rapportent :

NaCl : Mg^{++}	45 ppm	$E_m^c = 0,70$ eV
	100 ppm	$E_m^c = 0,80$ eV

Ceci est en accord avec la prédiction du modèle.

Cette surestimation de E_m^c , et le fait que E_g ne peut être obtenue correctement que de cristaux très peu dotés font que E_g est généralement sous-estimé (voir figure 4.4.5.) : notre valeur est la plus grande.

En outre, il semble que la préparation des cristaux ait une influence sur les valeurs des énergies. Dreyfus et Nowick notent les valeurs $E_m^c = 0,70 \pm 0,09$ eV pour un

cristal contenant 45 ppm d'impuretés, fait par eux-mêmes, et $E_m^c = 0,82 \pm 0,05$ eV pour un cristal Harshaw avec $c = 10$ ppm. Cela confirme notre hypothèse que la qualité de la structure du cristal joue un rôle important.

Notons encore que Kanzaki et al. /42/ ont observé une augmentation de la conductibilité ionique d'un facteur 10 pour des cristaux de KCl pur dans lesquels la densité des dislocations a été augmentée de 10^6 cm⁻² à 10^7 cm⁻².

Tableau 4.4.8.

	$\Delta S_m^c/k$	$\Delta S_m^a/k$	$\Delta S_g/k$	A^c	A^a
Etzel et al. /55/	4,53	-	3,32	$7,1 \cdot 10^9$	-
Dreyfus et al. /56/	3,1	-	6,2	$1,7 \cdot 10^9$	-
Jain et al. /57/	-	-	8,5	-	-
Allnatt et al. /59/	3,168	9,369	2,518	$1,53 \cdot 10^9$	$7,48 \cdot 10^{11}$
Laredo et al. /51/	3,03	-	7,86	$1,6 \cdot 10^9$	-
ce travail	3,3	8,25	11,5	$1,629 \cdot 10^9$	$2,736 \cdot 10^{11}$

Comparaison de paramètres intrinsèques : entropies.

$$A^c \text{ et } A^a \text{ représentent } \frac{4Ne^2 a^2}{k} \cdot \frac{\Delta S_m^{c,a}}{k}$$

et sont exprimés en (⁰K)/Åm.

Nous constatons que les valeurs reportées dans le tableau 4.4.8. sont comparables. Les plus grandes variations sont à noter pour $\Delta S_g/k$. Les écarts entre les différents A^c et A^a sont dus probablement aux incertitudes provenant de la détermination des dimensions du cristal et bien entendu des différences entre les méthodes de calcul. Ils se reflètent dans les valeurs des entropies relatives à la migration.

Dans le tableau 4.4.9. nous comparons quelques-unes de nos valeurs expérimentales aux valeurs théoriques calculées par Guccione et al. /62/ et Tosi et al. /63/ pour les énergies et par Chandra et al. /68/ pour l'entropie.

Tableau 4.4.9.

	E_m^c (eV)	E_m^a (eV)	$\Delta S_s/k$
Guccione et al. /62/	0,87	1,11	-
Tosi et al. /63/	0,85	0,90	-
Chandra et al. /68/	-	-	9,19
ce travail	0,715	1,616	11,5

Comparaison avec des valeurs théoriques.

En ce qui concerne E_m^c , les valeurs qu'on peut juger surestimées sont en meilleur accord avec les valeurs calculées.

Allnatt et al. obtiennent un meilleur accord avec leur valeur de $E_m^a = 1,167$ eV que nous; il faut cependant remarquer que leur valeur de $E_m^c = 0,659$ eV est en plus grand désaccord que la nôtre.

§ 4.5. Chlorure de potassium

De tous les cristaux que nous avons mesurés le KCl présentait le moins de difficultés expérimentales. Le clivage a été très aisé, indiquant une bonne qualité cristallographique. Les électrodes de graphite adhéraient bien. Malheureusement nous ne disposions que de trois échantillons de KCl achetés chez Kerth. Nous avons demandé un échantillon non dopé : KCl 02, et deux autres dopés respectivement de 20 ppm et 50 ppm de Sr^{++} . Nous avons reçu deux cristaux dopés respectivement de 100 ppm et 350 ppm dans la fonte. Le Dr Kerth nous a écrit qu'étant donné le rendement du dopage de KCl en Sr^{++} , les concentrations effectives dans les cristaux reçus devaient correspondre à celles demandées. Nous verrons que le rendement du dopage a certainement été fortement sous-estimé.

§ 4.5.1. Cristal non doté

Dans le tableau 4.5.1. nous reportons les valeurs des paramètres intrinsèques et extrinsèques obtenues pour KCl 02.

Tableau 4.5.1.

$E_m^c = 0,750 \text{ eV}$	$\Delta S_m^c/k = 1,90$
$E_m^a = 1,188 \text{ eV}$	$\Delta S_m^a/k = 7,98$
$E_s = 2,421 \text{ eV}$	$\Delta S_s/k = 7,94$
$A^c = 2,275 \cdot 10^8 \text{ } ^\circ\text{K}/\Omega\text{m}$	$A^a = 1,013 \cdot 10^{11} \text{ } ^\circ\text{K}/\Omega\text{m}$
$E_a = 0,368 \text{ eV}$	$c = 0,689 \text{ ppm}$
$C_1 = 0,421 \text{ pF}$	$n = 1,00$
$\chi_o^2 = 29 \quad \chi_a^2 = 68$	$q = 0,18$

Paramètres obtenus pour KCl 02.

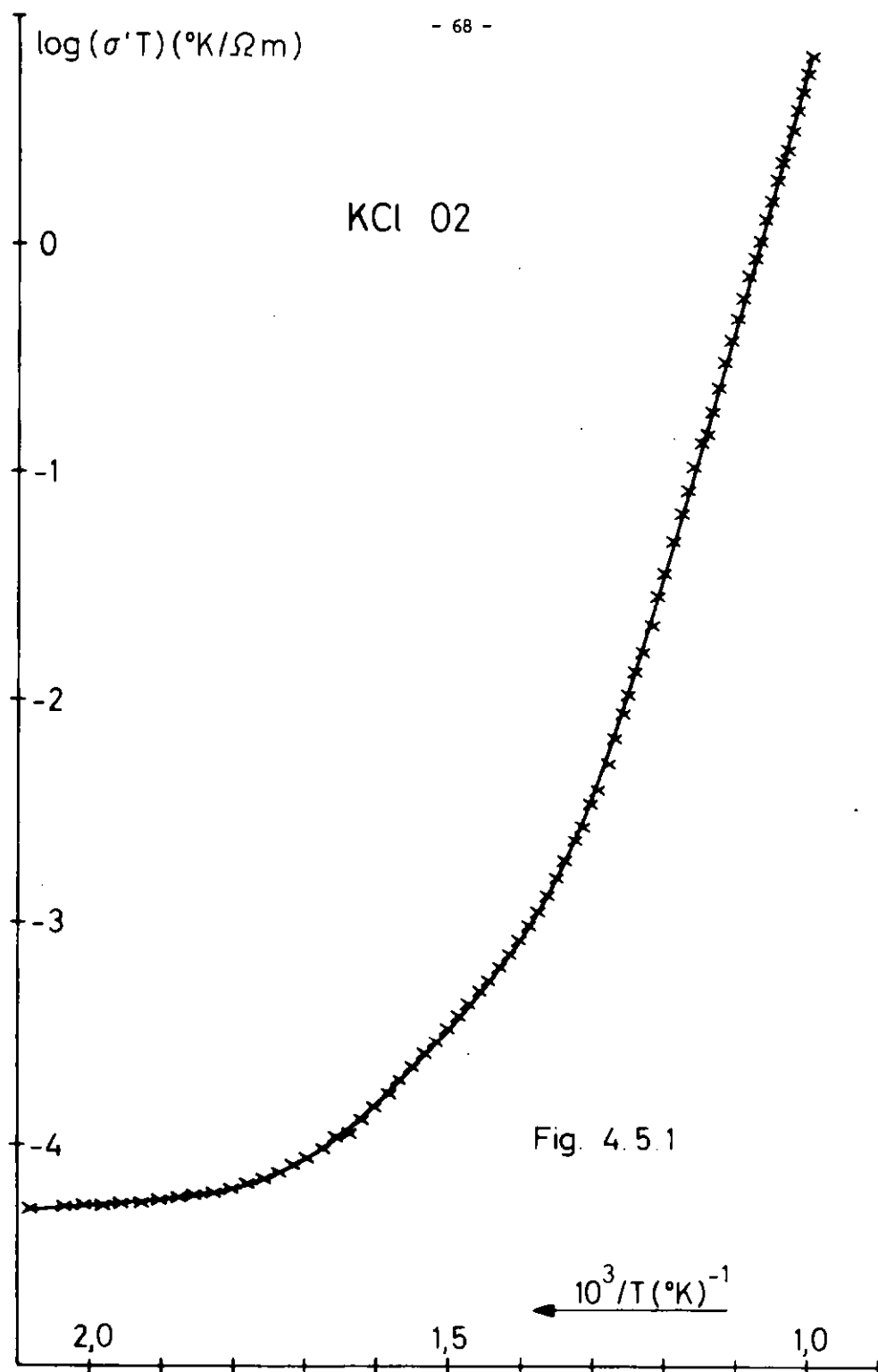
Nous avons calculé $\Delta S_m^{c,a}/k$ de la même manière que pour NaCl (§ 4.4.1.) avec les valeurs :

$$\begin{aligned} N &= 1,60 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3} \\ 2a &= 6,28 \cdot 10^{-10} \text{ m} \\ \gamma_o &= 2,96 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \quad /49/ \end{aligned}$$

Ici encore, le χ^2 observé est inférieur au χ^2 attendu. Nous avons donc aussi surestimé les erreurs statistiques. La valeur de q semble bonne comparativement à ce que nous avons obtenu dans le cas de NaCl. Les valeurs des corrections C_1 et n sont bonnes. Nous pouvons donc dire que le modèle ajuste correctement les mesures.

La figure 4.5.1. montre les mesures et l'ajustement obtenu avec les paramètres du tableau 4.5.1.

La valeur de la concentration c montre que le cristal est relativement pur. Il ne faut pas attribuer de signification particulière à E_a ; sa valeur résulte d'un mélange



d'impuretés résiduelles.

Comparons nos résultats à quelques valeurs récentes relevées dans la littérature (tableau 4.5.2.).

Tableau 4.5.2.

	E_m^c (eV)	E_m^s (eV)	E_s (eV)
Dreyfus et al. /56/	0,84	-	2,22
Beaumont et al. /64/	0,709	1,043	2,259
Chandra et al. /65/	0,73	0,99	2,59
Jacobs et al. /66/	0,67	1,305	2,302
ce travail	0,750	1,188	2,421

Comparaison de paramètres intrinsèques :
énergies d'activation.

Nous avons choisi ces quatre articles parmi d'autres parce qu'ils permettent la comparaison de différentes techniques d'interprétation. Dreyfus et Nowick /56/ ont estimé les énergies selon les pentes des quasi-droites. Ils ont surestimé E_m^c et leur E_s est le plus faible. On trouve pour E_s des valeurs encore plus faibles, 1,79 eV semble être une limite inférieure. Pour E_m^c la plus haute valeur que nous avons relevée est 0,99 eV, mais elle date de 1929. La prédiction du modèle (voir figure 4.4.5.) semble être aussi valable pour KCl.

Dans les trois autres articles cités, les paramètres ont été évalués par une technique analogue à la nôtre, mais toujours en comparant les logarithmes.

Beaumont et Jacobs /64/ n'ont pas tenu compte d'interactions de Debye - Hückel. Notre ajustement est meilleur: selon leur graphique des déviations $q = 0,09$. Chandra et Rolfe /65/ et Jacobs et Pantelis /66/ ont pris en considération les interactions de Debye - Hückel. Les premiers obtiennent un ajustement avec $q = 0,15$, par contre celui de /66/ est meilleur que le nôtre avec $q = 0,25$.

Jacobs et Pantelis ont éprouvé l'effet des interactions Debye - Hückel en sautant cette partie du calcul. Le résultat

tat montre que la prise en considération de ces interactions n'apporte rien; les paramètres ne changent pas de manière significative, de même que le χ^2 .

Ceci conduit à penser que les différences des valeurs obtenues (tableaux 4.5.1. et 4.5.2.) proviennent plus de la qualité du cristal et de la technique de mesure que du modèle, dans le cas du calcul complet.

Tableau 4.5.3.

	$\Delta S_m^c/k$	$\Delta S_m^a/k$	$\Delta S_s/k$
Dreyfus et al. /56/	3,2	-	7,1
Beaumont et al. /64/	1,79	6,26	5,37
Chandra et al. /65/	2,70	4,14	9,61
Jacobs et al. /66/	2,61	10,1	5,71
ce travail	1,90	7,98	7,94

Comparaison de paramètres intrinsèques : entropies.

Tableau 4.5.4.

	E_m^c (eV)	E_m^a (eV)	$\Delta S_s/k$
Guccione et al. /62/	1,13	1,18	-
Tosi et al. /63/	0,85	0,83	-
Roy et al. /67/	-	-	6,84
Chandra et al. /68/	-	-	10,18
ce travail	0,750	1,188	7,94

Valeurs théoriques.

A comparer les valeurs reportées dans les tableaux 4.5.1. à 4.5.4. nous voyons qu'il n'est pas possible d'accorder la préférence à l'un ou l'autre des ensembles de paramètres. Bornons-nous à constater que les énergies de migration théoriques paraissent surestimées en ce qui concerne E_m^c . Notre valeur de E_m^a est en bon accord avec celle de /62/.

§ 4.5.2. Cristaux dotés

Les mesures des cristaux KCl 01 Sr^{++} 100 ppm dans la fonte et KCl 03 Sr^{++} 300 ppm n'ont pas pu être ajustées de manière satisfaisante. Les valeurs de χ^2 et q obtenues sont reportées dans le tableau 4.5.5.

Tableau 4.5.5.

	KCl 01	KCl 03
χ_o^2	805	329
χ_a^2	72	81
q	0,01	0,05

Ajustement de cristaux dotés.

Dans les recherches de minimas de la fonction F, nous fixons des bornes supérieures à tous les paramètres. En particulier la valeur de la concentration c et celle de la norme n se sont arrêtées à leurs limites supérieures. Elles sont inacceptables : il est impossible que le dotage effectif soit plus grand que ce qui a été introduit dans la fonte et l'erreur systématique due à la détermination du facteur géométrique ne peut être supérieur à $\pm 10 \%$, alors que l'écart observé est de 30 %.

Pour KCl 01 les valeurs de σ obtenues par le modèle sont systématiquement inférieures aux valeurs mesurées au-dessus de $T \approx 600^\circ\text{K}$. On s'attend à une déviation dans ce sens sur la base des effets de Debye - Hückel /65/. Ces effets se manifestent plutôt aux hautes températures où la concentration de vacances est grande. Nous avons pensé qu'en supprimant les points mesurés aux plus fortes températures, les ajustements devaient s'améliorer. Le tableau 4.5.6 montre qu'il n'en est rien.

Tableau 4.5.6.

	Np	76	56	36
KCl 01 Sr ⁺⁺	χ_o^2/χ_a^2	10,7	19,7	12,8
100 ppm	q	0,013	0,018	0,055
	c	110 ppm	110 ppm	109 ppm
	n	1,30	1,16	1,30
	Np	85	65	45
KCl 03 Sr ⁺⁺	χ_o^2/χ_a^2	3,94	2,9	3,15
350 ppm	q	0,047	0,061	-
	c	395 ppm	398 ppm	400 ppm
	n	1,15	1,30	1,30

Evolution de l'ajustement en fonction du nombre de points considérés Np.

Les figures 4.5.2. et 4.5.3. montrent que les mesures de KCl 01 et KCl 03 sont de bonne qualité. Leur allure ne donne aucune indication que l'impureté précipite. Des problèmes de contact électrique paraissent exclues. La température pour laquelle la concentration de vacances thermiques serait de l'ordre de 100 ppm est supérieure à la température du point de fusion. La conductibilité de KCl 01 et KCl 02 est donc presque entièrement déterminée par les impuretés. Il est raisonnable de chercher l'explication de la déviation observée dans les interactions de Debye - Hückel. Leur effet doit être considérable dans tout le domaine de températures.

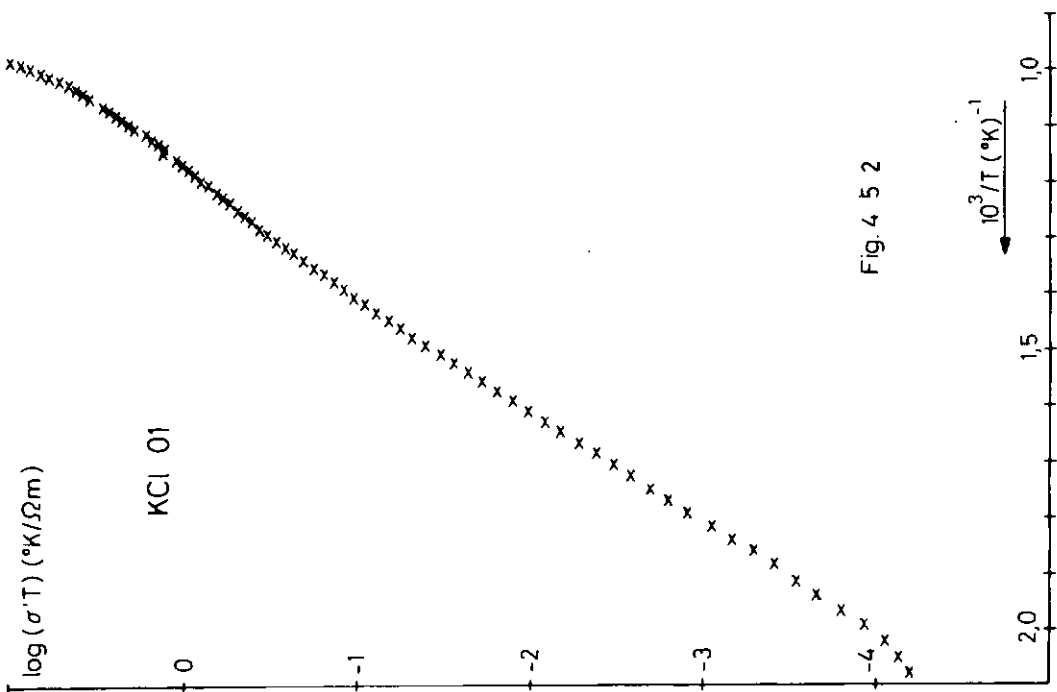


Fig. 4 5 2

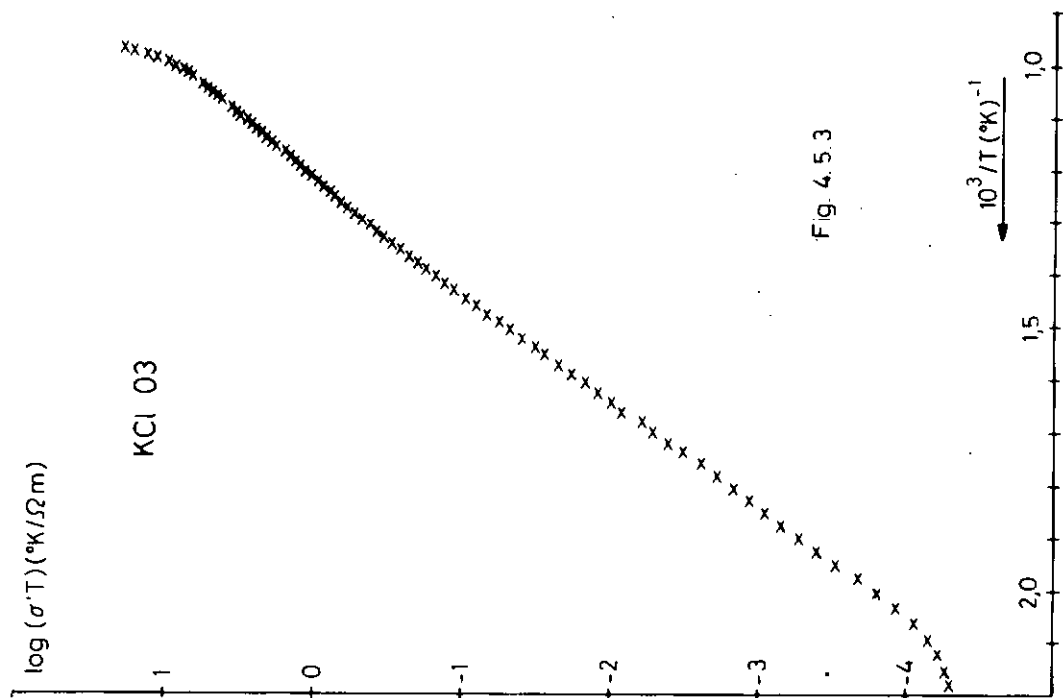


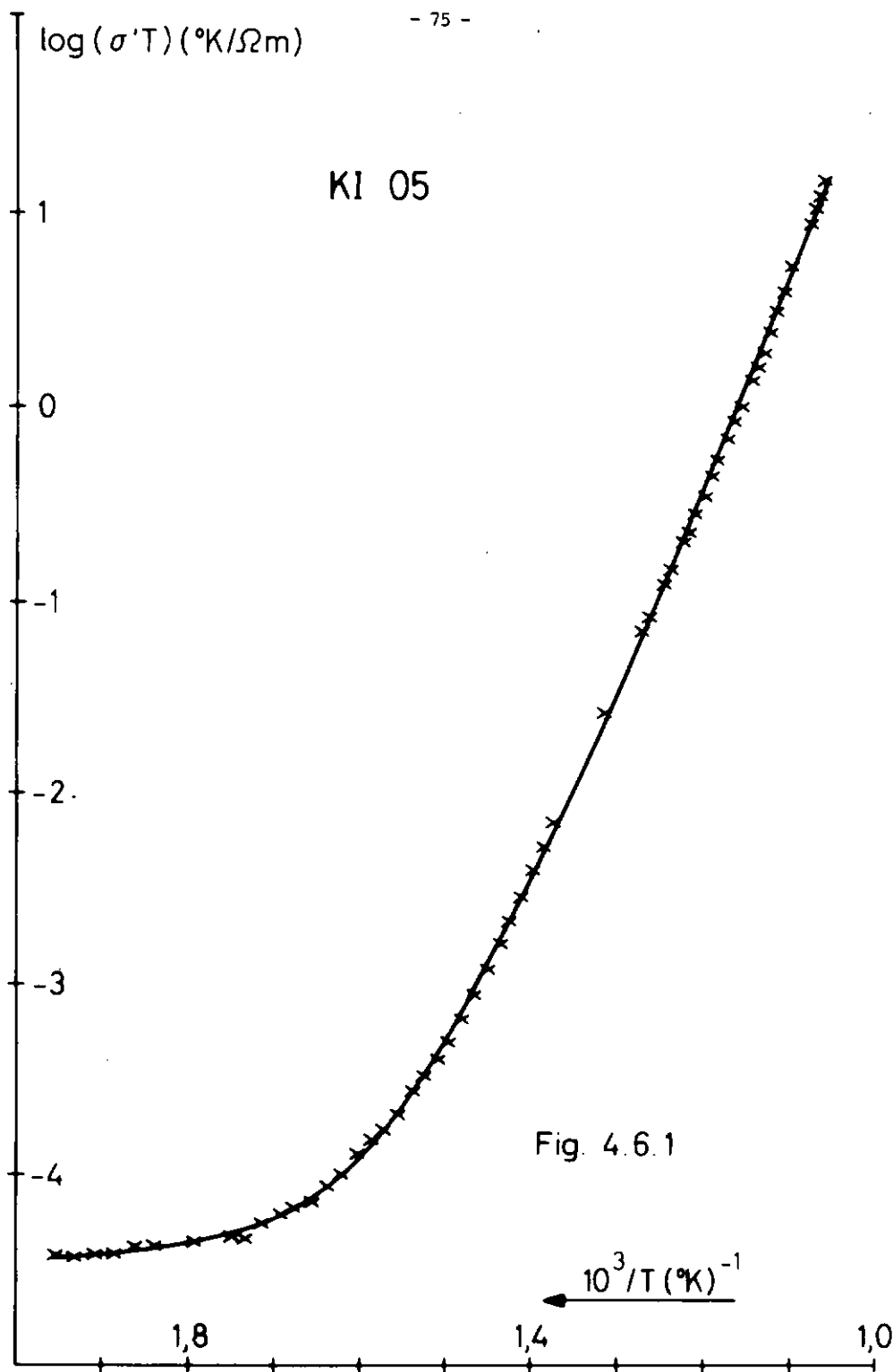
Fig. 4. 5. 3

§ 4.6. Iodure de potassium

Le KI est de tous les cristaux celui qui a présenté le plus de difficultés expérimentales. Des attaques par un mélange d'acides acétique et nitrique ont montré des colonies de dislocations. Dans certaines régions les figures d'attaque se chevauchent et il n'est pas possible de les dénombrer. Les cristaux produits dans notre institut ont tous été très difficiles à cliver et leurs mesures généralement inutilisables. Les échantillons, dont nous présentons les résultats, proviennent de Korth. Leur clivage plus aisé indique une meilleure qualité cristalline. La difficulté majeure des mesures de KI réside dans la qualité du contact électrique. Probablement par suite de dilatations anisotropes, l'électrode de graphite peut localement se décoller du cristal.

§ 4.6.1. Résultats du KI

Les figures 4.6.1, 4.6.2 et 4.6.3 montrent les mesures et ajustements obtenus pour KI 05 non doté, KI 03 doté de 230 ppm de Sr^{++} et KI 04 doté de 200 ppm de Ca^{++} , dans la fonte. Nous constatons par l'allure des courbes expérimentales une plus grande dispersion des mesures que dans le cas des autres halogénures alcalins. Elle reflète la qualité médiocre du contact électrode-cristal. Pour KI 05 nous avons supprimé 12 points écartés de plus de 10 % d'un premier ajustement obtenu.



$\log(\sigma \cdot T) (^{\circ}\text{K}/\Omega\text{m})$

KI 04

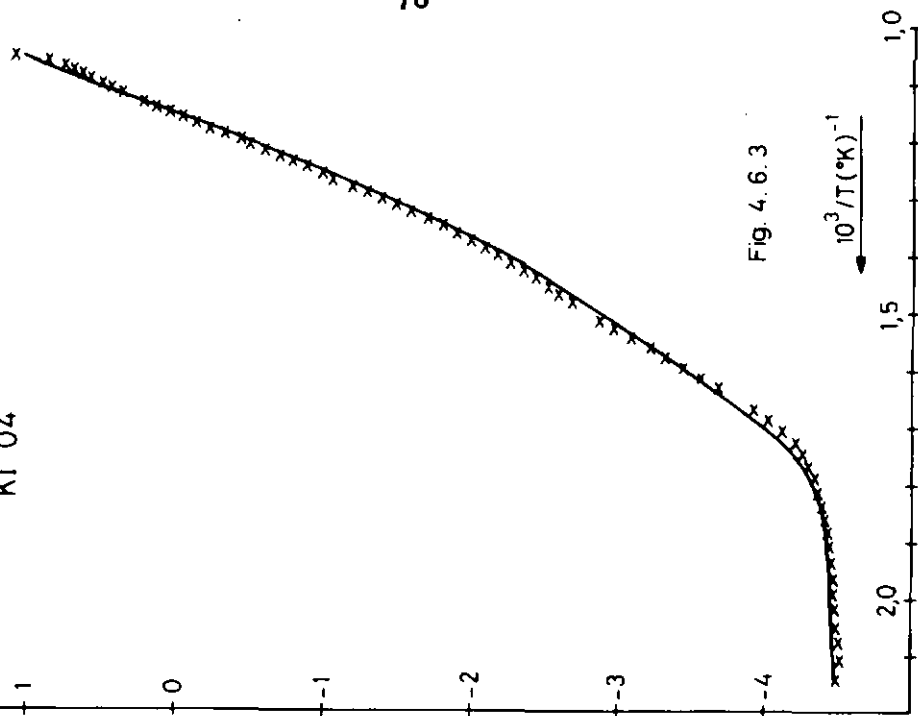


Fig. 4.6.3

 $\log(\sigma \cdot T) (^{\circ}\text{K}/\Omega\text{m})$

KI 03

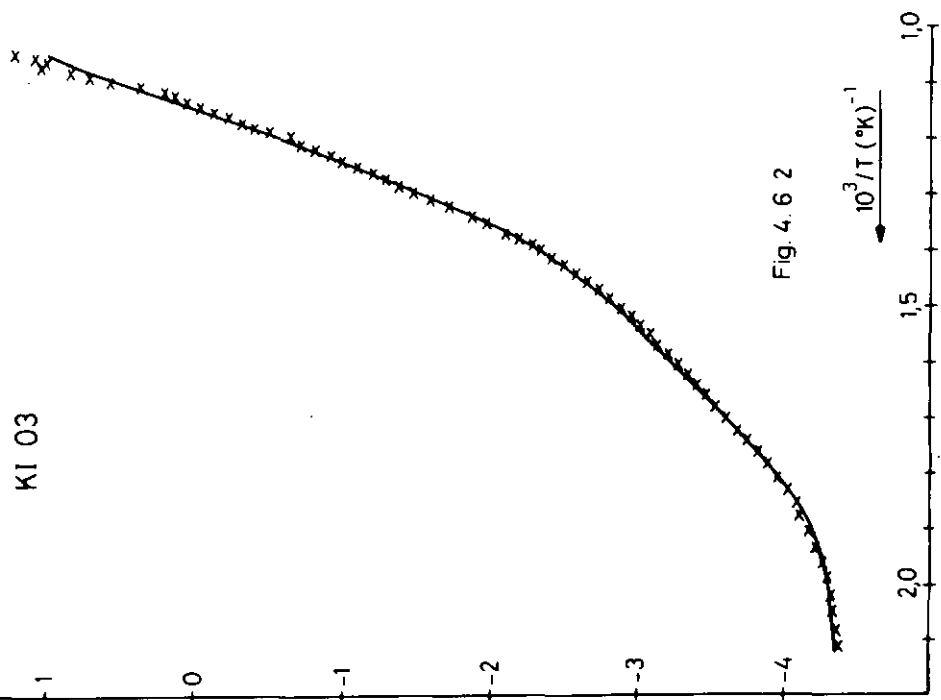


Fig. 4.6.2

Tableau 4.6.1.

	KI 05	KI 03 Sr ⁺⁺	KI 04 Ca ⁺⁺
E _m ^c (eV)	0,758	0,758	0,758
ΔS _m ^c /k	1,66	1,66	1,66
E _m ^a (eV)	1,433	1,433	1,433
ΔS _m ^a /k	11,25	11,25	11,25
E _s (eV)	2,033	2,033	2,033
ΔS _s /k	8,32	8,32	8,32
E _a (eV)	0,218	0,257	0,778
c (ppm)	0,876	6,492	199
C _l (pF)	0,210	0,389	0,180
n	1,00	0,82	1,09
χ _o ² /χ _a ²	2	8,5	8,8
q	0,22	0,07	0,04

Paramètres de KI.

Les valeurs de ΔS_m^{a,c} ont été calculées en prenant :

$$\gamma_0 = 2,55 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \quad /49/$$

$$N = 1,135 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

$$2a = 7,05 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Nous constatons comme pour NaCl et KCl une sensible détérioration de la qualité des ajustements lorsqu'on passe du cristal non doté aux cristaux dotés. Les valeurs de χ_o²/χ_a², q et n indiquent des déviations par rapport au modèle qui sont significatives. Il est difficile dans ces conditions de se faire une idée exacte de la situation. Pour KI 05 et KI 03 la déviation aux températures élevées se produit dans le sens attendu sur la base d'interactions de Debye - Hückel. Pour KI 04 nous observons une déviation en sens inverse, certainement due à la diminution de la surface de l'électrode m.

La comparaison des figures 4.6.2 et 4.6.3 montre que KI 03 Sr^{++} , plus faiblement doté (selon le calcul $c = 6,5$ ppm) que KI 04 Ca^{++} (selon le calcul $c = 199$ ppm), présente néanmoins une conductibilité plus forte dans le domaine extrinsèque que KI 04 ($10^3/T > 1,45$). La différence entre les valeurs de E_a pour ces deux cristaux (0,78 eV et 0,26 eV) paraît exagérée et est inverse de celle calculée par Bassani et Fumi /50/ pour KCl, qui obtiennent pour Ca^{++} : $E_a = 0,32$ eV et pour Sr^{++} : $E_a = 0,39$ eV. Nos valeurs ne correspondent probablement pas aux impuretés introduites.

Il est possible d'expliquer qualitativement la différence des conductibilités extrinsèques par l'effet des dislocations. Kanzaki et al. /42/ observent une diminution de la conductibilité de KCl pour des cristaux impurs après augmentation de la densité de dislocations. Pour une concentration d'impuretés divalentes donnée l'effet diminue lorsque la température augmente. Malheureusement le domaine des températures exploré par ces auteurs ne s'étend que de 250°C à 350°C. Ceci peut expliquer pourquoi la courbe de KI 04 se rapproche de celle de KI 03 dans le domaine intrinsèque (nous ne pouvons pas affirmer qu'elles se superposent à cause de l'écart entre les valeurs de n). Pour une température donnée, l'effet des dislocations augmente sensiblement avec le dotage. En admettant grossièrement les mêmes densités de dislocations pour tous nos échantillons nous attendons effectivement que la conductibilité extrinsèque de KI 04 soit inférieure à celle de KI 03. De plus, comme l'effet des dislocations est inversé pour des cristaux purs /42/, il est probable que la conductibilité à basse température de KI 05 soit trop grande.

Il se peut aussi que le domaine extrinsèque de KI 04 soit entièrement gouverné par la précipitation de Ca^{++} sous forme d'agrégats. L'expérience indique qu'une impureté de faible rayon est moins soluble substitutionnellement sous forme de complexes isolés qu'un cation divalent dont le rayon est comparable à celui du cation du réseau (voir § 4.7.3). On connaît la bonne solubilité de Tl^+ dans KI :

un traitement thermique n'a aucun effet sur sa répartition dans le cristal (Dr A. Nouailhat : communication privée). Les rayons de Tl^+ ($1,44 \text{ \AA}$) et de K^+ ($1,33 \text{ \AA}$) sont très voisins. Comme $r(Ca^{++}) = 0,99 \text{ \AA} < r(Sr^{++}) = 1,13 \text{ \AA}$, on s'attendrait à une concentration de Ca^{++} dans KI 04 inférieure à celle de Sr^{++} dans KI 03 si le dotage dans la fonte est le même, ce qui est approximativement le cas (selon le Dr Korth). Ainaï la valeur de $c = 199 \text{ ppm}$, obtenue par le calcul pour KI 04, est faussée par la précipitation, de même que $E_a = 0,78 \text{ eV}$.

Nous ne savons pas laquelle de ces deux explications est préférable. En effet notre valeur de $E_a = 0,26 \text{ eV}$ pour Sr^{++} est deux fois plus petite que celle obtenue par analyse globale par Chandra et al. /70/ qui vaut $0,54 \text{ eV}$ et que notre valeur précédente de $0,42 \pm 0,26 \text{ eV}$ /13/. En outre, la qualité de l'ajustement de KI 03 Sr^{++} ne permet pas de faire confiance aux résultats obtenus.

§ 4.6.2. Discussion des paramètres intrinsèques

Puisque l'effet des diallocations et celui de la précipitation diminuent si T augmente, nous comparons nos valeurs des paramètres intrinsèques à quelques autres de la littérature (tableau 4.6.2.).

Tableau 4.6.2.

	$E_m^c(\text{eV})$	$\Delta S_m^c/k$	$E_m^a(\text{eV})$	$\Delta S_m^a/k$	$E_a(\text{eV})$	$\Delta S_s/k$
Chandra et al. /70/	0,63	1,58	1,29	9,32	2,21	8,87
Jain et al. /71/	0,72	1,50	-	-	1,6	-
Pershits et al. /72/	0,73	1,36	-	-	1,90	-
Boawarwa et al. /73/*	-	-	-	-	1,70- 1,92	-
ce travail	0,76	1,66	1,43	11,25	2,03	8,32

Comparaison des paramètres intrinsèques.

(* valeurs théoriques).

Nous constatons que dans l'ensemble nos valeurs s'accordent assez bien à celles des autres auteurs. Ceci indique que la déviation par rapport au modèle se produit plutôt aux températures où les influences des défauts de structure et de la précipitation prédominent.

§ 4.7. Iodure de césium

Nous avons déjà signalé que le CsI ne peut pas être clivé à température ambiante. Nous n'avons donc plus le critère qualitatif du clivage qui nous a donné une idée de la qualité du cristal dans le cas des autres halogénures alcalins. En lumière polarisée les cristaux de CsI que nous avons mesurés présentaient en gros le même aspect que les bons échantillons de KCl. La diffraction de rayons X (von Laua en retour) a mis en évidence la bonne qualité cristalline de nos échantillons de CsI.

Nous présentons les résultats de trois cristaux : CsI 01 Ca^{++} (200 ppm dans la fonte, Korth), CsI 02 Sr^{++} (200 ppm dans la fonte, Korth) et CsI 03 purifié par fonte zonale dans notre institut.

Le CsI se distingue des autres halogénures par le fait qu'il cristallise dans le système cubique simple. Ainsi le nombre d'orientations du complexe vaut $Z = 6$ et non plus 12. Pour la diffusion par lacunes le nombre de sauts "en avant" (direction (1,0,0)) vaut 1 et non plus 4. Par conséquent le facteur 4 dans le coefficient préexponentiel de (2.2.8.) devient 1.

Pour comparer les mesures du CsI avec celles des autres halogénures alcalins, nous l'avons soumis exactement au même traitement thermique, qui a une influence sensible sur les résultats du CsI /74/. Il nous paraît important de donner quelques précisions au § 3.7.

Tableau 4.7.1.

Traitement	Durée	Vitesse
1) Découpage et application des électrodes	-	-
2) Recuit à $\sim 100^\circ\text{C}$	~ 15 h.	-
3) Cycle complet (montée près du point de fusion + descente à T_{amb})	~ 20 h.	$0,85(^{\circ})/\text{min.}$
4) Recuit à la température de départ ($\sim 100^\circ\text{C}$ pour CsI)	~ 24 h.	-
5) Mesure de $G(T)$	10 à 12 h.	$0,85(^{\circ})/\text{min.}$

Traitement des cristaux

§ 4.7.1. Résultats du CsI

Les figures 4.7.1. à 4.7.3. montrent les mesures et les ajustements obtenus. Nous constatons que la définition de domaines quasi-linéaires n'est pas possible : les courbes expérimentales sont nettement plus "arrondies" que pour les autres halogénures alcalins (comparer avec la figure 4.5.1. par exemple). Ceci indique que plusieurs mécanismes sont compétitifs dans tout le domaine de températures. Selon N.L. Laurance (voir /75/, note 13) le nombre de transport t^c des cations de CsBr est compris entre 0,3 et 0,5 pour $350^\circ\text{C} < T < 450^\circ\text{C}$. C'est pourquoi nous avons pris comme valeurs initiales pour les enthalpies d'activation, celles obtenues de mesures d'autodiffusion et de conduction ionique par Lynch /75/.

La comparaison des figures 4.7.1, et 4.7.2. et 4.7.3. montre que la conductibilité est pratiquement insensible au dopage. Ce résultat est corroboré par les résultats de Lynch qui pense que les impuretés divalentes sont peu solubles dans CsBr et CsI.

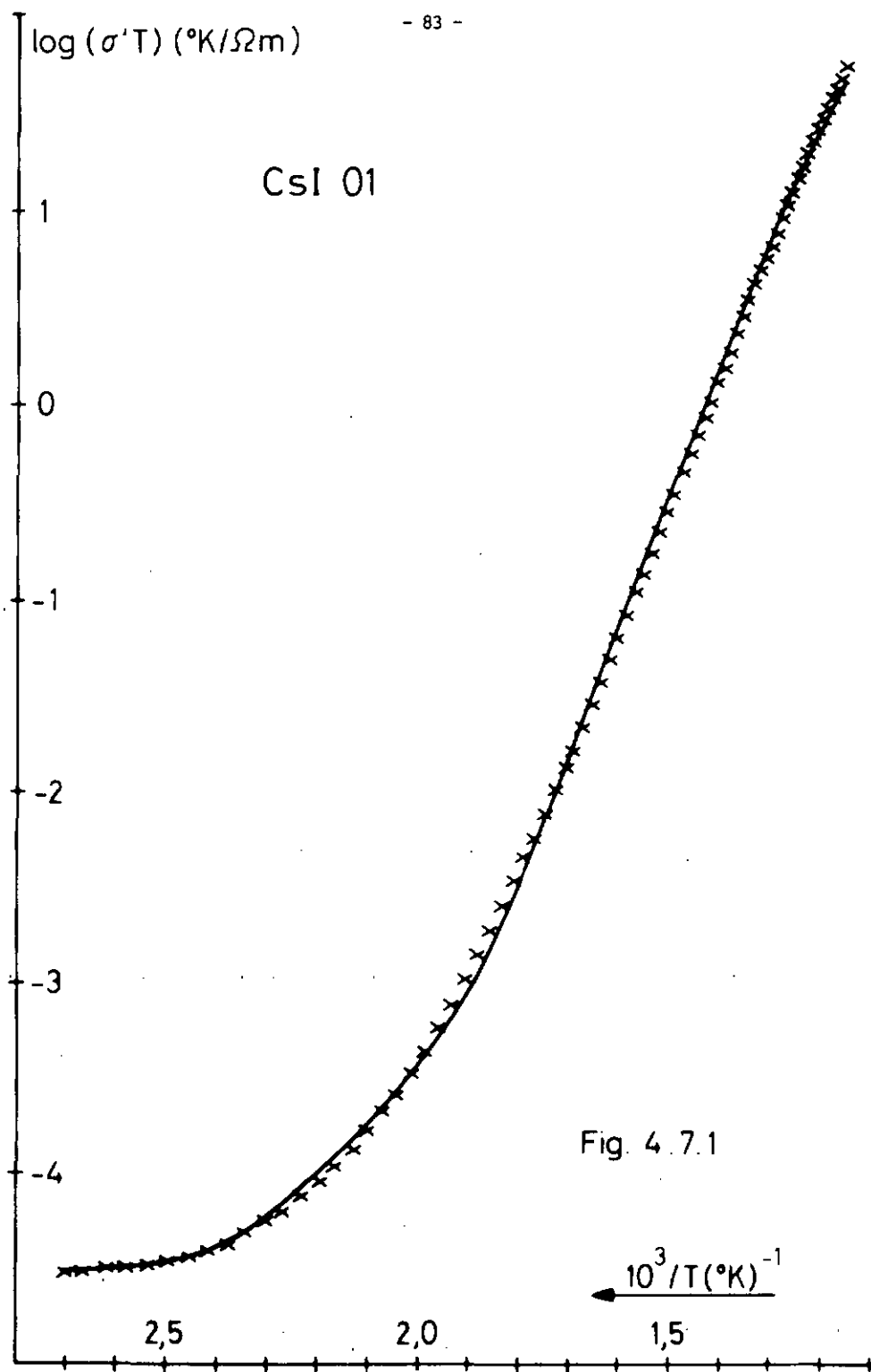
Nous constatons aussi des déviations systématiques pour $2,3 > 10^3/T > 1,8$ et $10^3/T < 1,2$. Elles sont telles que le modèle ne peut être accepté (voir tableau 4.7.2.).

Tableau 4.7.2.

	CsI 01	CsI 02	CsI 03
χ_b^2/χ_a^2	4,15	4,3	1,9
q	0,01	0,05	0,24

Qualité des ajustements de CsI pour tout le domaine de températures.

Les ajustements pour $10^3/T < 1,8$ ont fourni les valeurs reportées dans le tableau 4.7.3.



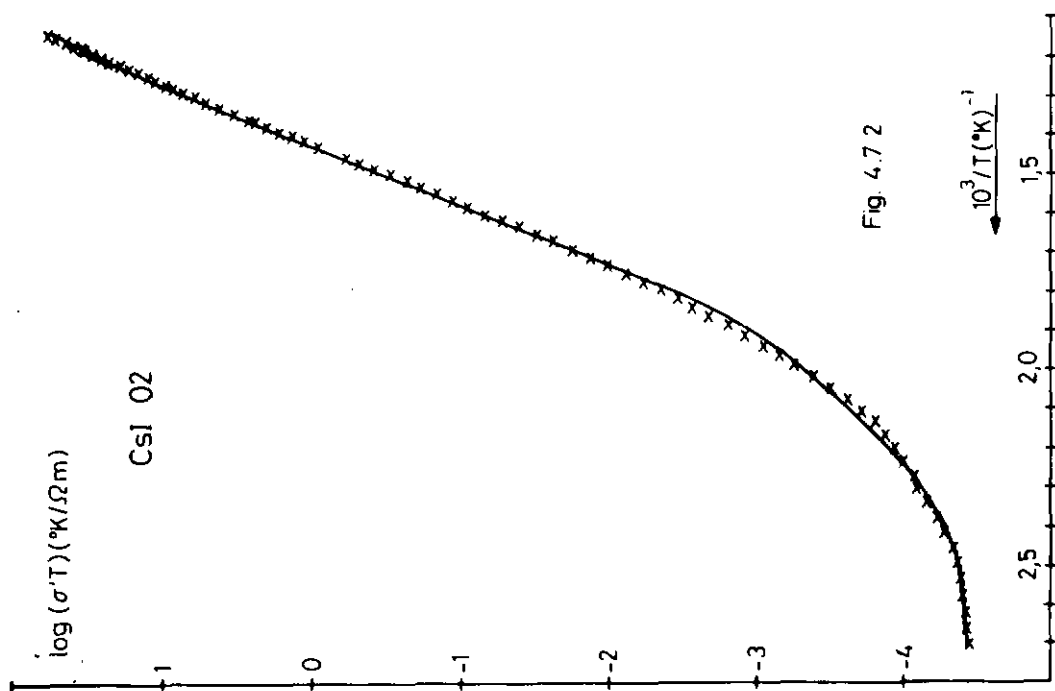


Fig. 4.7.2

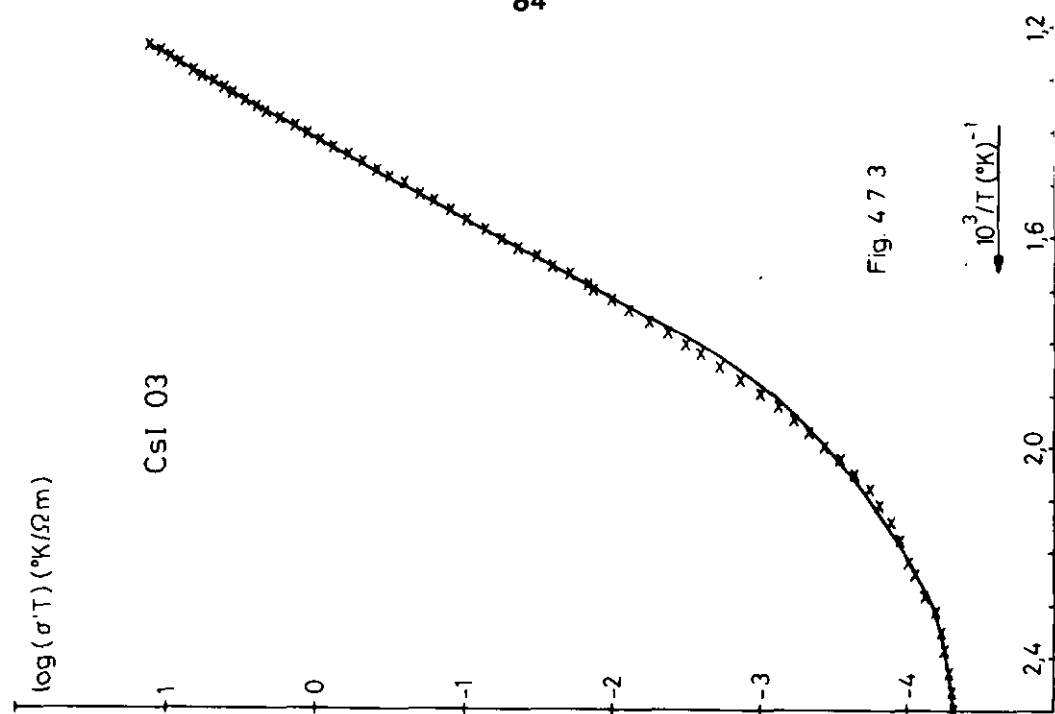


Fig. 4.7.3

Tableau 4.7.3.

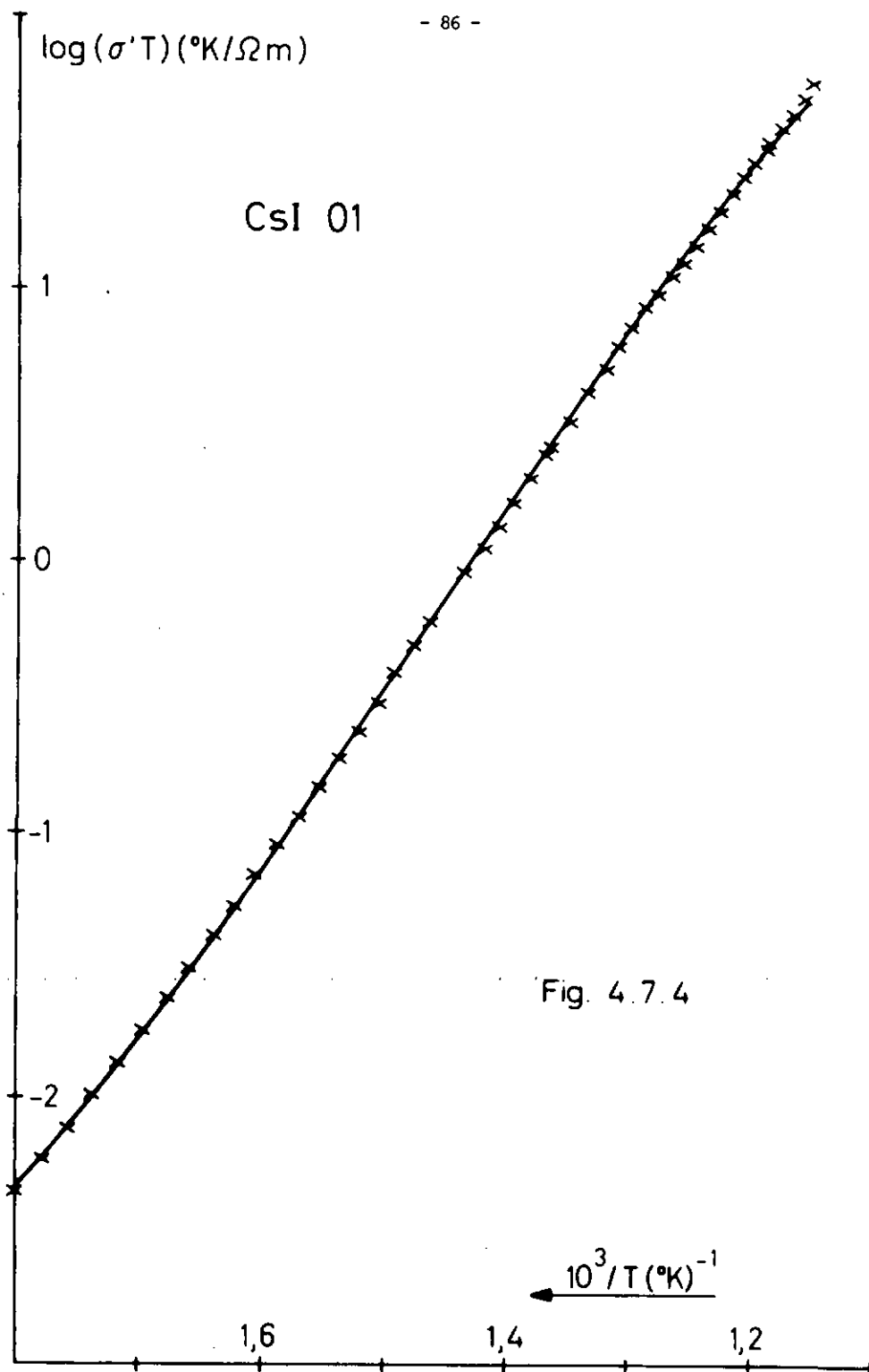
	CsI 01 Ca^{++}	CsI 02 Sr^{++}	CsI 03
E_m^c (eV)	0,573	0,573	0,573
$\Delta S_m^c/k$	5,17	5,17	5,17
E_m^a (eV)	0,287	0,287	0,287
$\Delta S_m^a/k$	0,154	0,154	0,154
E_s (eV)	1,828	1,828	1,828
$\Delta S_s/k$	5,3	5,3	5,3
E_a (eV)	0,304	0,305	0,287
c (ppm)	0,271	0,245	0,249
C_1 (pF)	0,202	0,473	0,456
n	1,000	0,965	0,820
χ_o^2/χ_a^2	0,8	2,1	0,3
q	0,18	0,10	0,24

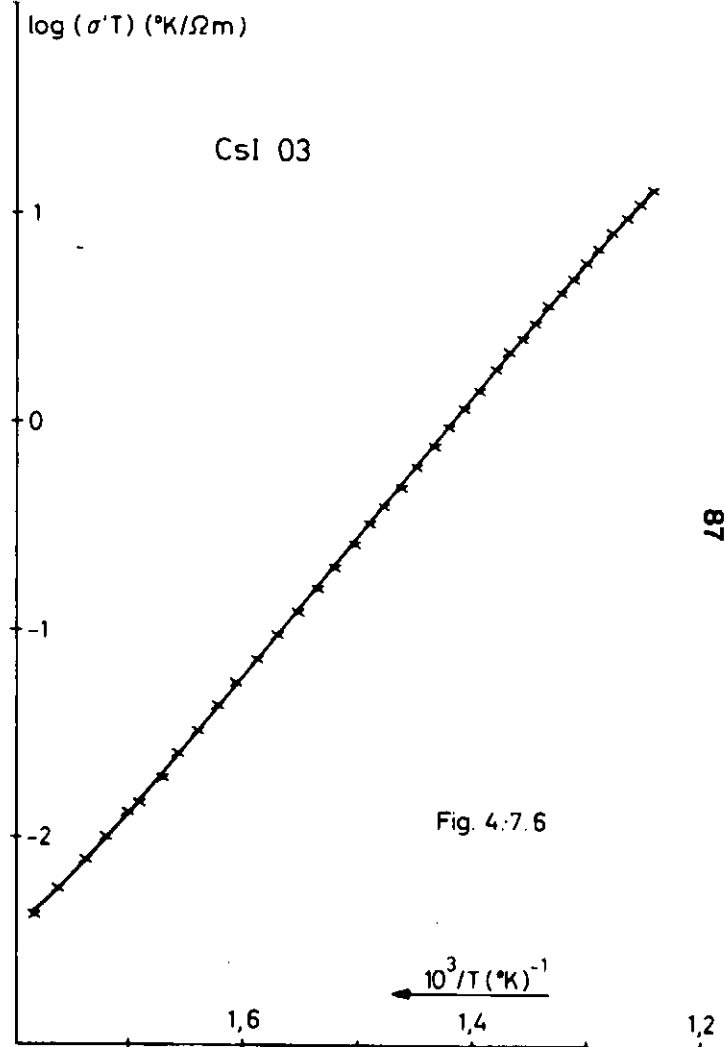
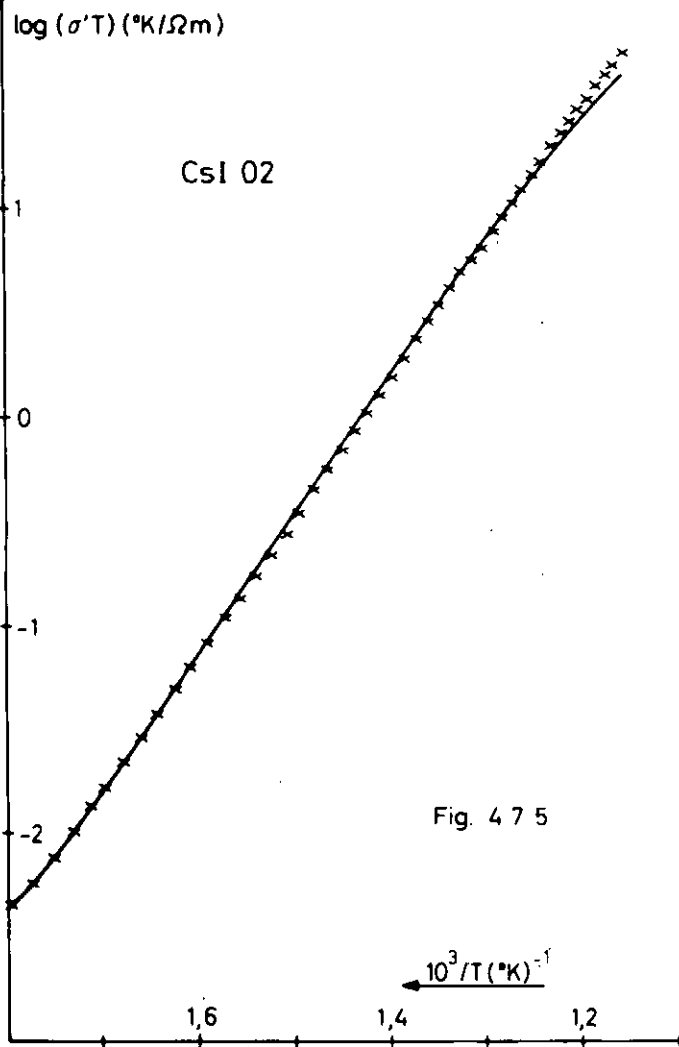
Ajustements de CsI pour $10^3/T < 1,8$.

Remarquons que le rapport χ_o^2/χ_a^2 paraît trop élevé pour CsI 02. Ceci provient de la déviation constatée pour $10^3/T < 1,21$. Cette déviation est observée pour tous les cristaux. Nous avons éliminé ces points lors des ajustements pour CsI 01 et CsI 03. La suppression d'un seul point écarté de 10 % a conduit, pour CsI 01, à la chute du χ_o^2 de 48 à 31.

Compte tenu de ces remarques, des valeurs du tableau 4.7.3. et de l'allure des ajustements (figures 4.7.4. à 4.7.6.), nous pouvons admettre que le modèle de Schottky décrit de manière satisfaisante la conduction ionique dans CsI pour $1,8 > 10^3/T > 1,2$.

L'écart pour $10^3/T < 1,2$ s'explique par les interactions de Debye - Hückel.





§ 4.7.2. Effet du traitement thermique

H. Lamatsch a montré dans sa thèse /76/ que le pic d'absorption à 2280 Å est dû à l'exciton localisé dans le voisinage d'un complexe vacance-impureté divalente. En particulier il a observé que la hauteur de ce pic augmente avec le dosage d'une part, et d'autre part que pour un dosage donné, l'importance de la bande d'absorption à 2280 Å augmente considérablement après un traitement thermique. J.P. Pellaux, de notre laboratoire, a précisé l'effet du traitement thermique. La mesure d'un certain nombre d'échantillons recuits et trempés, issus du même cristal, présente une augmentation de l'absorption avec la température de recuit. Cet effet n'apparaît pas si le cristal est ramené lentement à température ambiante.

Un résultat analogue est obtenu par Hoodless et al. /74/ dans le système CsI Be^{++} . La conductibilité à basse température est sensiblement augmentée après un long recuit près du point de fusion. Cette augmentation disparaît rapidement à température ambiante.

Nous en concluons que le recuit a pour effet de répartir dans le cristal des impuretés divalentes précipitées, augmentent le nombre de complexes, et par conséquent la hauteur du pic d'absorption.

§ 4.7.3. Modèle de la précipitation

Nous devons admettre que l'impureté est trappée dans le cristal en même temps que sa lacune compensatrice. Porret /77/ a observé dans le système CsI Eu^{++} , à température ambiante, une grande raie unique de RPE qui s'interprète par la prépondérance des agrégats de Eu^{++} accumulés au voisinage des dislocations. Il se superpose à cette raie une dentelure de structure hyperfine indiquant qu'un faible pourcentage de Eu^{++} se trouve réparti dans le cristal sous forme de complexes isolés. La situation est

analogue pour KI Eu^{++} et KI Mn^{++} . Cependant la trempe fait apparaître la structure hyperfine pour KI Eu^{++} mais pas pour KI Mn^{++} . On peut donc penser qu'un petit ion (Mn^{++}) forme plus facilement des agrégats qu'un plus grand (Eu^{++}) dans KI. Par analogie, on doit s'attendre pour CsI à ce que la conduction ionique soit plus sensible à une impureté de grand rayon ionique. La comparaison de nos mesures avec Ca^{++} et Sr^{++} à celles de Hoodless et McNicol /74/ sur Ba^{++} le confirme.

Une autre méthode d'investigations est par exemple l'absorption diélectrique due aux dipôles lacunes-impuretés. L'expérience /78/ montre que l'agrégation se fait en plusieurs étapes. La première est gouvernée par une cinétique d'ordre 3 impliquant la formation de trimères. Elle se termine par un plateau qui est relié à la concentration des trimères. Ensuite elle se poursuit plus lentement.

Les données expérimentales de la conduction ionique, des excitons localisés, de la RPE et d'autres méthodes convergent vers la conclusion que :

1. les impuretés cationiques divalentes associées peuvent précipiter sous forme d'agrégats,
2. leur solubilité substitutionnelle est d'autant plus grande que leur rayon est comparable à celui du cation du réseau.

§ 4.7.4. Déviatiou aux basses températures

Tous nos échantillons de CsI, y compris celui purifié par fonte zonale, présentent la même déviation pour $2,2 > 10^3/T > 1,75$. Il n'est donc pas possible de l'attribuer au dotage en impuretés cationiques divalentes. Une influence prépondérante d'impuretés divalentes anioniques est exclue pour des cristaux qui n'ont pas été intentionnellement traités de cette manière /75/. Par curiosité, nous avons tenté d'ajuster nos mesures en inversant tous les signes dans le modèle :

E_m^a a été remplacé par E_m^c et ainsi de suite. La valeur de c représente alors la concentration d'impuretés anioniques. Nous avons obtenu des valeurs de c de l'ordre de 10^{-3} ppm. Nous ne pouvons donc pas non plus relier la déviation constatée à la présence des impuretés anioniques.

Harpur et al. /79/ ont mesuré la conduction ionique dans CsCl et CsI et les nombres de transport dans CsCl. Ils concluent de leurs résultats qu'une partie appréciable du courant est électronique. Nous pensons (avec Lynch/75/) que leurs mesures sont erronées à cause d'effets de surface. Ils ont déterminé $G(T)$ pour des échantillons produits dans un tube de quartz contenant les électrodes de platine, en y refroidissant lentement le sel fondu. En outre les mesures de transport ont été effectuées pour des pastilles de poudre de CsCl comprimée; la dispersion des résultats est très forte.

Dans notre cas une contribution électronique paraît peu probable :

1. les électrodes de graphite empêchent une injection sensible d'électrons dans le cristal,
2. la largeur de la bande interdite est de l'ordre de 6 eV,
3. nous ne constatons aucune déviation analogue pour les autres halogénures alcalins non dotés.

Pour NaCl Sr^{++} (voir figures 4.4.9. et 4.4.10.) nous observons une déviation d'allure semblable à celle pour CsI. Nous l'avons attribuée à la précipitation du Sr^{++} . Mais elle se prolonge dans le domaine d'influence de la capacité C_1 (fig. 4.4.10.). Les situations ne sont pas identiques, mais si par analogie nous voulions expliquer la déviation dans le cas du CsI par la précipitation des impuretés résiduelles (non volontairement introduites), nous devrions admettre une limite de solubilité de ces dernières extraordinairement faible de l'ordre de quelques dixièmes de ppm.

Il est tout aussi plausible d'imaginer dans CsI l'existence de "crowdions" cationiques tels que $N+1$ cations se distribuent sur N sites normaux du réseau. Sur la figure

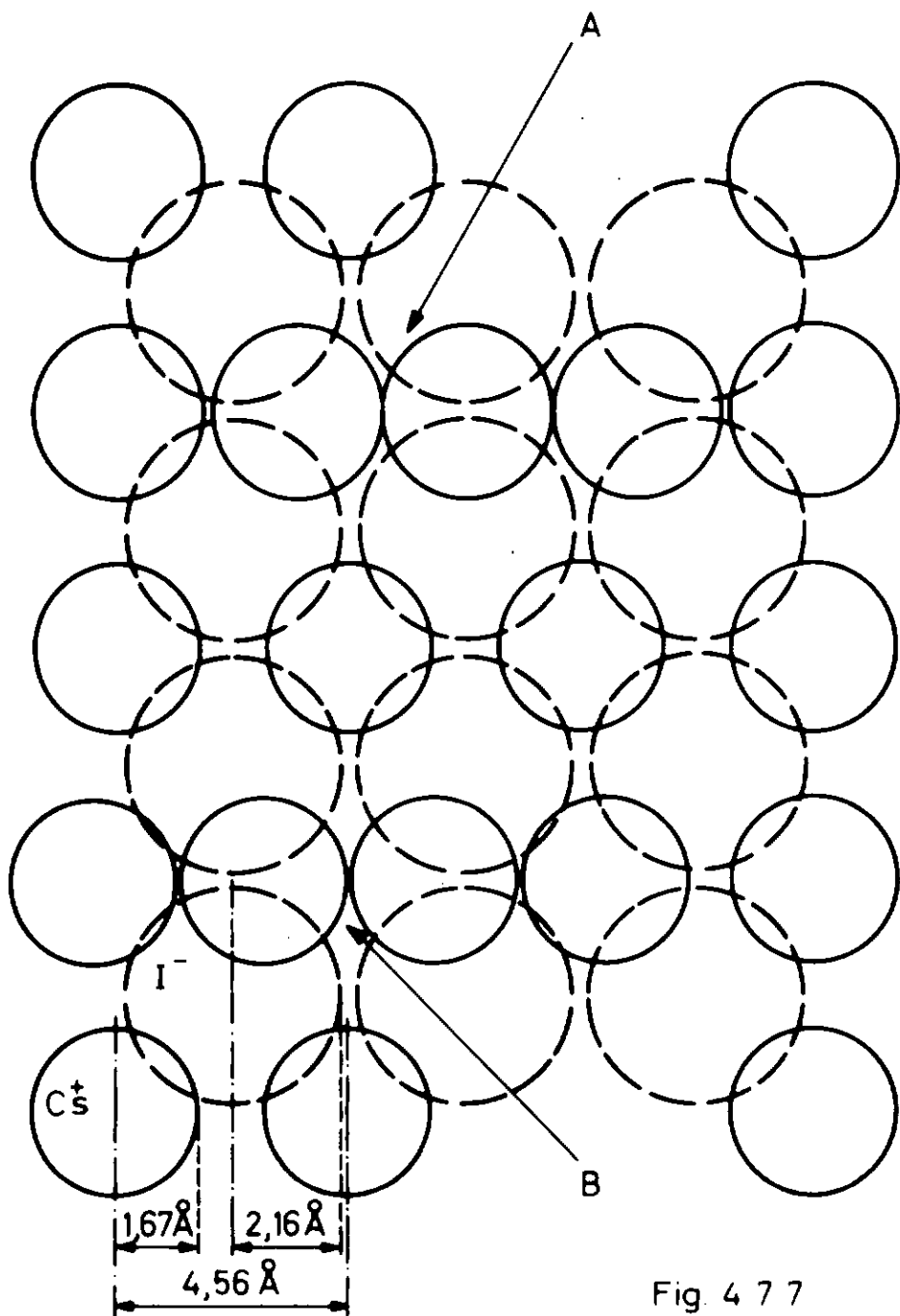


Fig. 4 7 7

4.7.7 nous présentons deux configurations possibles : en A, $N = 2$ et en B, $N = 3$. En considérant les ions comme des sphères rigides en première approximation et en supposant que les ions I^- se déplacent perpendiculairement à l'axe du crowdion, nous pouvons estimer le déplacement moyen δ des I^- voisins. Nous obtenons :

$$\text{pour } N = 2 \quad \delta = 0,25 \text{ \AA} \quad (A)$$

$$N = 3 \quad \delta = 0,20 \text{ \AA} \quad (B)$$

Nous avons tenu compte du fait que pour des ions non déplacés, la distance d entre Cs^+ et I^- vaut

$$d \approx 0,12 \text{ \AA}$$

Ces déplacements sont faibles et la situation B est plus probable. Une telle configuration peut migrer, de même que la lacune qui en résulte. Le Dr J.R. Hardy (communication privée) pense que pour la structure du type CsCl, le potentiel de Madelung pourrait être négatif pour un cation interstitiel, ce qui favoriserait son existence. En outre, la comparaison des résultats obtenus dans notre institut par des méthodes optiques /86/, /87/, /88/, concernant $CsI(Ca^{++})$ et $CsI(Na^+)$, suggèrent la présence d'ions Na^+ interstitiels : il s'agirait d'excitons localisés non plus sur un complexe impureté-lacune mais sur un complexe formé par une lacune attachée à un ion Cs^+ et un ion Na^+ placés les deux sur un seul site (crowdion avec $N = 1$).

Il nous reste à signaler la possibilité de libérer des lacunes trappées dans la région des défauts de structure tels que les dislocations (voir § 3.1). Kanzaki et al. /42/ observent une augmentation de σ pour des monocristaux de KCl purs dans lesquels la densité des dislocations a été augmentée d'un facteur 10. L'effet diminue si la température augmente. Malheureusement le domaine exploré ne s'étend que de $250^\circ C$ à $350^\circ C$. En admettant que pour CsI l'influence des dislocations devient négligeable dès que $T > 300^\circ C$, elle explique également la déviation pour $T < 300^\circ C$.

§ 4.7.5. Discussion des résultats du CsI

La situation pour le CsI est la suivante. Nous pouvons grossièrement distinguer les domaines :

1. Contribution prépondérante de la capacité C_1
($10^3/T > 2,3$).
2. Contributions comparables de défauts tentativement identifiés soit à des crowdions, soit à des dislocations, et lacunes des deux signes ($2,3 > 10^3/T > 1,75$).
3. Lacunes cationiques et anioniques, prépondérance de ces dernières puisque $E_m^a < E_m^c$ ($1,75 > 10^3/T > 1,2$).
4. Même chose que sous 3. plus interactions de Debye - Hückel.

Dans le tableau 4.7.5 nous comparons quelques rares valeurs de la littérature aux nôtres.

Tableau 4.7.5

	E_m^a (eV)	E_m^c (eV)	E_s (eV)
Lynch /75/	0,3	0,58	1,9
Hoodless et al. /74/	-	0,6	2,1
Besson et al. /80/	-	1,10	0,78
Boswarva /81/*	-	-	1,11-1,98
ce travail	0,287	0,573	1,828

Comparaison des énergies d'activation.

* valeurs théoriques

Notons que les valeurs de Lynch et de Hoodless et al. sont obtenues de mesures de conductibilité et d'autodiffusion en fonction de la température. Celles de Besson et al. sont tirées de l'analyse graphique de mesures de conductibilité uniquement.

Nous constatons un bon accord avec les résultats de Lynch. Remarquons les valeurs de E_s (1,9 et 2,1 eV) plus grandes que la nôtre (1,83 eV) proviennent d'analyses graphiques.

§ 4.8. Conclusions

Nous avons vu que la conductibilité des cristaux non dotés est généralement bien décrite par le modèle de Schottky.

Nous avons montré sur la base de notre analyse globale qu'il n'est pas possible d'attribuer aux pentes des segments d'apparence linéaire dans la représentation $\log(\sigma T) = f(1/T)$, la signification d'énergies d'activation. Ceci explique, du moins partiellement, les variations signalées dans le chapitre 1 (tableau 1, p. 4).

Pour les cristaux dotés, la qualité des ajustements est généralement moins bonne. Dans le cas de NaCl Sr^{++} , la déviation observée peut s'expliquer quantitativement par la précipitation des impuretés. L'allure des courbes expérimentales pour KCl , KI et CsI dotés ne présente pas les mêmes caractéristiques que celles de NaCl Sr^{++} . Il n'est donc pas possible de décider entre les différentes explications qualitatives envisagées, à savoir : précipitation, défauts de structure, Debye-Hückel, éventuellement défauts du type Frenkel dans le cas de CsI .

Les interactions de Debye-Hückel méritent plus ample discussion. Plusieurs observations concourent pour justifier leur prise en considération :

1. L'impossibilité d'ajuster les mesures de KCl doté (§ 4.5.2).
2. Les déviations constatées dans le domaine intrinsèque de KI (§ 4.6.1, fig. 4.6.1 et 4.6.2) et de CsI (§ 4.7.1, fig. 4.7.4 et 4.7.5).
3. L'existence d'une corrélation entre les valeurs des paramètres, comme par exemple les énergies d'activation (fig. 4.8.1).

Sur la figure 4.8.1 nous avons reporté les variations de E_e , E_m^c et E_a pour NaI, en fonction du dotage en Cd^{++} . Nous avons tiré ces valeurs d'un article de Hoodless et al. /82/ qui ont interprété leurs résultats au moyen du même modèle que nous, sans tenir compte des interactions de Debye-Hückel. Nous constatons que les variations données par les points successifs pour E_m^c correspondent à des variations en sens inverse de E_e et E_a . Ceci montre l'existence d'une liaison entre ces paramètres qui peut être expliquée comme suit :

L'effet Debye - Hückel dû aux interactions coulombiennes entre les défauts introduit dans les équations gouvernant leur équilibre thermodynamique (2.2.13 et 2.2.15) des coefficients d'activité multiplicatifs f^a , f^c et f^i où a, c et i se rapportent à l'anion, au cation et à l'impureté. En considérant les défauts comme des charges ponctuelles $\pm e$, on a $f^a = f^c = f^i = f$ et

$$f = \exp \left[- (e^2 \chi) / 2 \epsilon k T (1 + \chi R) \right] \quad (4.8.1)$$

$$\text{où} \quad \chi^2 = 8 \pi e^2 (x^c + x^a + c - x_k) / v \epsilon k T \quad (4.8.2)$$

R est la plus petite distance possible entre défauts non associés,

v est le volume par molécule,

ϵ est la constante diélectrique.

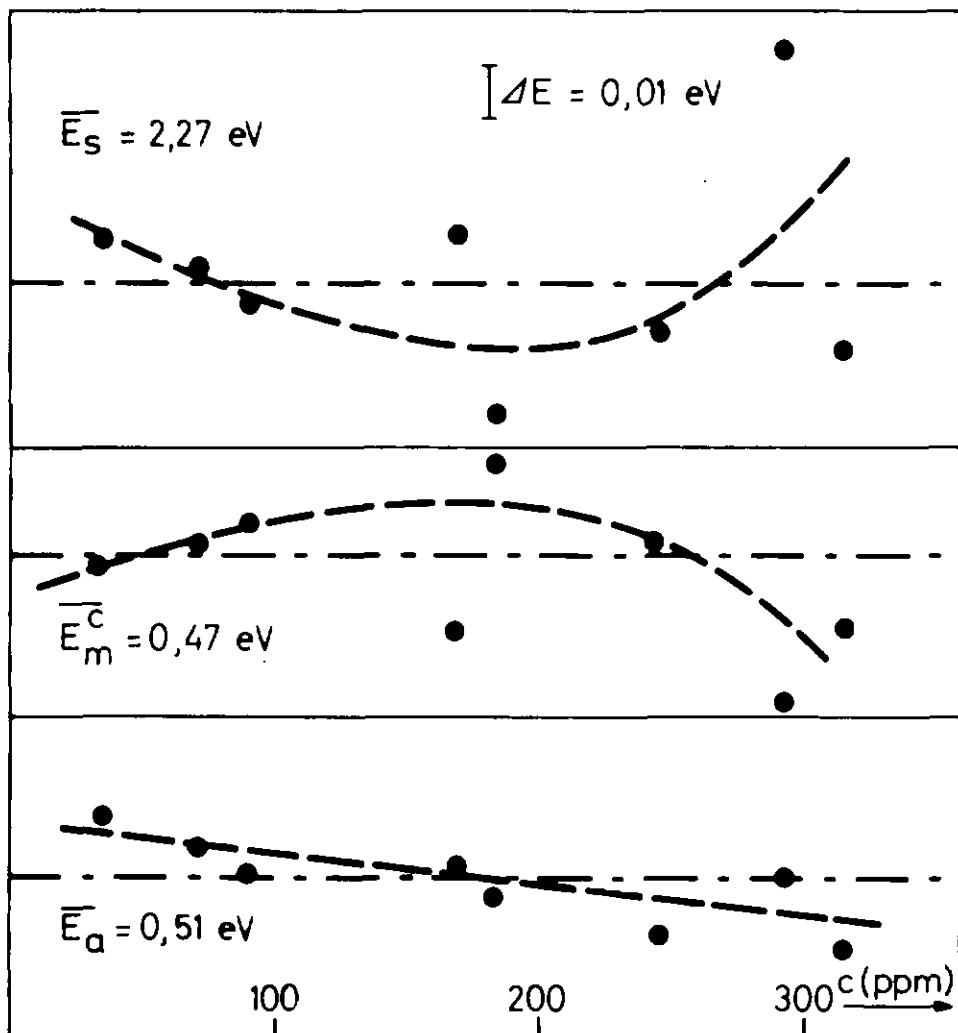


Fig. 4.8.1

$$\phi = e^2 \chi / \epsilon (1 + \chi R) \quad (4.8.3)$$

représente l'énergie potentielle moyenne d'un défaut non associé dans son nuage de charges. Pour plus de détails nous renvoyons le lecteur à /83/ (chapitre 9).

En introduisant (4.8.1) et (4.8.3) dans (2.2.13) et (2.2.15) nous pouvons identifier

$$\begin{aligned} E_s &= \Delta h_s - \phi(\chi) \\ E_a &= \Delta h_a - \phi(\chi) \end{aligned} \quad (4.8.4)$$

et constatons que E_s et E_a sont liées par l'intermédiaire de $\phi(\chi)$.

En outre l'existence du nuage de charges fait que la mobilité des défauts est diminuée d'un facteur (drag factor) :

$$g(\chi) = 1 - \frac{e^2 \chi}{3\epsilon kT(\sqrt{2}+1)(1+\chi R)(\sqrt{2}+\chi R)} \quad (4.8.5)$$

Cette expression est due à Pitte /84/. En l'introduisant dans l'expression de la mobilité (2.2.8) nous pouvons identifier

$$E_m^{a,c} = \Delta h_m^{a,c} + kT \ln(g(\chi)) \quad (4.8.6)$$

Nous voyons que E_m^a et E_m^c sont liées entre elles par l'intermédiaire de g . De plus, puisque g et ϕ sont fonctions de χ , E_m^a et E_m^c sont liées à E_s et à E_a . Il n'est dès lors pas étonnant que l'ensemble des paramètres pour lesquels le χ^2 est minimum ne soit pas unique, comme nous l'avons signalé au § 4.4.1.

La figure 4.8.1 montre en outre une diminution de E_a en fonction du dotage de l'ordre de 0,02 eV. Si nous prenons les valeurs :

$$\begin{aligned}\chi &\approx 10^6 \text{ cm}^{-1} & /70/ \\ e &\approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ egs} \\ \epsilon &\approx 5 \\ R &\approx 10^{-8} \text{ cm}\end{aligned}$$

nous obtenons :

$$\phi \approx 0,03 \text{ eV}$$

ce qui est compatible avec la variation observée.

Sur la base des expressions (4.8.4) et (4.8.6), on s'attend à ce que nos valeurs de E_g sous-estiment l'enthalpie d'activation relative à la création des paires de Schottky, et inversement, que nos valeurs de $E_m^{a,c}$ surestiment les enthalpies d'activation pour la mobilité des vacances. La comparaison des valeurs reportées dans le tableau 4.8.1 montre que la situation est incohérente et nécessite davantage d'informations expérimentales. En outre, il nous paraît nécessaire de mieux adapter la théorie de Debye-Hückel, conçue pour les électrolytes forts, au cas des halogénures alcalins. En effet, on suppose, pour linéariser une équation différentielle, que $e\phi_{D,H} \ll kT$ où $\phi_{D,H}$ est le potentiel de Debye-Hückel. Avec les valeurs expérimentales tirées de /70/ nous pouvons estimer :

$$\phi_{D,H}(0) \approx 1 \text{ eV et } \phi_{D,H}(1/\chi) \approx 0,03 \text{ eV.}$$

De plus, les interactions de Debye-Hückel conduisent à une augmentation de σ d'environ 20 % aux hautes températures /70/. D'autre part, nous avons vu que la dilatation thermique (effet sur V_0 , § 4.3.3) diminue σ d'environ 12 % pour un intervalle de température de 500°K . On voit que ces deux effets se compensent presque et rendent délicate l'amélioration de notre modèle.

Tableau 4.8.1.

	NaCl		KCl		KI	
	sans D.H.	avec D.H.	sans D.H.	avec D.H.	sans D.H.	avec D.H.
E_g (eV)	2,745 2,174 /59/	2,173 /59/	2,421 2,302 /66/ .	2,302 /66/ 2,59 /65/	2,033	2,21 /70/
E_m^a (eV)	1,616 1,148 /59/	1,167 /59/	1,189 1,334 /66/	1,305 /66/ 0,99 /65/	1,433	1,29 /70/
E_m^c (eV)	0,715 0,658 /59/	0,659 /59/	0,751 0,668 /66/	0,673 /66/ 0,73 /65/	0,758	0,63 /70/

En ce qui concerne le facteur de fréquence intervenant dans la mobilité des défauts (équation (2.2.8.)), nous avons pris pour le calcul une valeur moyenne et non pas la valeur de la fréquence ν_0 de Debye qui est une limite. Nous justifions ce choix par l'argument suivant. Pour qu'une vacance saute d'un site à l'autre il faut qu'une configuration bien particulière ait lieu :

1. Un ion adjacent doit subir un déplacement minimum tel qu'il saute dans la vacance et ne revienne pas à sa place initiale.
2. Les ions voisins doivent simultanément se déplacer de manière à autoriser le passage du ion diffusant. Une telle configuration ne se produit évidemment que par la contribution d'un grand nombre de modes de vibration différents. Rice /85/ a développé une théorie de la diffusion basée sur ces considérations et dans laquelle ν_0^2 apparaît comme une moyenne pondérée des carrés des modes normaux du réseau.

Remarque concernant les erreurs qui affectent les paramètres

En raison de l'existence de corrélations entre les paramètres, le calcul des erreurs n'est pas simple. En outre, comme le programme MINDEF /46/ ne contient pas ce calcul, nous y avons renoncé. Cependant, la sensibilité du calcul du χ^2 à une variation des paramètres indique en grossière approximation que l'erreur affectant les valeurs des énergies d'activation et des entropies ne dépasse pas quelques pourcents. Il faut garder en vue que ces dernières peuvent être déplacées systématiquement parce que la valeur du facteur de fréquence ν_0 est approximative.

Par ce travail nous espérons avoir contribué de manière valable à l'interprétation des courbes $\log(T) = f(1/T)$ pour les halogénures alcalins. En conclusion, nous souhaitons que cette étude puisse se poursuivre en tenant compte des interactions de Debye-Hückel, dans l'intention de décorrélérer les paramètres. Pour assurer les valeurs des énergies d'activation, il nous paraît indispensable d'entreprendre parallèlement des mesures d'autodiffusion. En outre, il est également indispensable d'étudier des échantillons avec des dotages progressifs et contrôlés (impuretés et concentrations différentes) pour clarifier l'effet des traitements thermiques. De même, une étude de l'effet des défauts de structure sur la conduction ionique dans tout le domaine des températures s'avère nécessaire.

Neuchâtel, novembre 1972

Remerciements

Je remercie vivement Monsieur le professeur J. Rossel, grâce à qui ce travail a pu être entrepris, pour tous les conseils et toutes les discussions dont il m'a fait bénéficier. Je tiens à souligner sa constante disponibilité et sa grande ouverture d'esprit.

Mes sincères remerciements vont également à Messieurs les professeurs C. Jaccard et M. Aegerter dont les conseils et discussions m'ont été précieux.

J'exprime ma gratitude au Dr J. Beiner qui m'a initié au calcul Fortran et mis à disposition son programme MINDEF.

Tous mes camarades de la physique du solide méritent aussi ma reconnaissance pour de nombreuses discussions, en particulier le Dr A. Nouailhat, T. Sidler, J.P. Pellaux et R. Perrenoud.

Je remercie sincèrement le Dr. E. Graf, F. Moser, C. Berner, J. Schindelholz et Y. Robert-Grandpierre pour les réalisations électroniques et mécaniques, et pour leur esprit de collaboration qui m'a été précieux.

Je tiens de même à remercier le personnel du service administratif de l'Institut, en particulier Messieurs J.P. Wagner, A. Schneiter, M. Grandjean et J. Margot dont l'aide m'a été indispensable.

Ce travail a bénéficié de l'appui financier du Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique.

Appendice A1

Entropie accompagnant la modification des modes de vibration

D'une manière tout à fait générale la perturbation locale de la régularité du réseau cristallin entraîne une modification de la fréquence de vibration des ions dans la région perturbée. Il y correspond une variation d'entropie qui apparaît dans l'enthalpie libre du défaut responsable de la perturbation.

Un système à $2N$ ions possède $6N$ modes normaux de fréquences $\{\nu_i/i = 1 \dots 6N\}$. La fonction de partition s'écrit :

$$Z = \prod_{i=1}^{6N} Z_i = \prod_{i=1}^{6N} \frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/kT}} \quad (A1.1.)$$

Si $kT \gg h\nu_i \forall i$ on obtient pour l'entropie $S = - \frac{\partial}{\partial T} (-kT \ln Z)$:

$$S = k \sum_{i=1}^{6N} \ln \frac{kT}{h\nu_i} + 6Nk \quad (A1.2.)$$

Admettons que les ν_i deviennent ν_i' par la présence des défauts, alors :

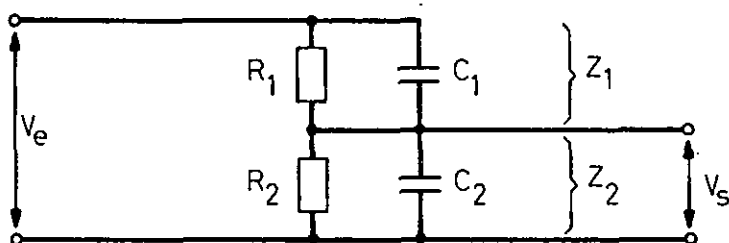
$$\Delta S = -k \sum_{i=1}^{6N} \ln \frac{\nu_i'}{\nu_i} \quad (A1.3.)$$

Appendice A2

Mesure de G en courant alternatif

Le schéma électrique correspondant au principe de nos mesures est représenté sur la figure A2.1.

Figure A2.1.



R_1 est la résistance ohmique du cristal (éventuellement en parallèle avec une résistance de fuite).

C_1 est la capacité due aux connexions et au cristal lui-même.

R_2 représente la résistance sur laquelle on mesure la chute de tension V_s produite par le courant traversant le cristal, C_2 la capacité du câble blindé au système de détection.

Les tensions $V_e = V_e^0 \cdot e^{-i\omega t}$ et $V_s = V_s^0 \cdot e^{-i(\omega t + \varphi)}$ sont liées par :

$$V_s = V_e \frac{Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad (A2.1)$$

Posons : $Z_j = a_j + ib_j$

où
$$a_j = \frac{R_j}{1 + \omega^2 R_j^2 C_j^2}$$

$$b_j = \frac{R_j^2 C_j \omega}{1 + \omega^2 R_j^2 C_j^2}$$

Ainsi
$$\frac{V_s^0}{V_e^0} = \frac{\sqrt{a_2^2 + b_2^2}}{\sqrt{(a_1 + a_2)^2 + (b_1 + b_2)^2}} \quad (A2.2)$$

On peut négliger b_2^2 devant a_2^2 si

$$\begin{aligned}\omega &< 10^5 \text{ s}^{-1} \\ R_2 &\simeq 10^4 \Omega \\ C_2 &\simeq 10^{-10} \text{ F}\end{aligned}$$

car alors $\frac{b_2^2}{a_2^2} = \omega^2 R_2^2 C_2^2 < 10^{-2}$

ce qui montre en outre que $\omega^2 R_2^2 C_2^2$ est négligeable devant 1. Nous aboutissons ainsi à l'expression :

$$R_2^2 \cdot \left[\left(\frac{V_e^0}{V_s^0} \right)^2 - 1 \right] = \frac{R_1^2 + 2R_1 R_2 (1 + \omega^2 R_1 R_2 C_1 C_2)}{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2} \quad (\text{A2.3})$$

Cette expression se simplifie si on se restreint à $\omega < 10^4 \text{ s}^{-1}$ et à des températures telles que $R_1 < 10^9 \Omega$. En admettant de plus que $C_1 \simeq 10^{-12} \text{ F}$, nous obtenons finalement

$$R_2^2 \cdot \left[\left(\frac{V_e^0}{V_s^0} \right)^2 - 1 \right] = R_1^2 \frac{1 + 2R_2/R_1}{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2} \quad (\text{A2.4})$$

En introduisant le facteur géométrique du cristal $g = f/s$, nous écrivons pour la conductibilité $G = g/R_1$, nous obtenons :

$$G' = G \sqrt{\frac{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2}{1 + 2R_2/R_1}} \quad (\text{A2.5})$$

où

$$\begin{aligned}G &= \frac{g}{R_1} \\ G' &= \frac{g}{R_2 \sqrt{\left(\frac{V_e^0}{V_s^0} \right)^2 - 1}}\end{aligned} \quad (\text{A2.6})$$

Nous mesurons les valeurs efficaces des tensions V_e et V_s dont le rapport vaut :

$$\frac{V_e^{\text{eff}}}{V_s^{\text{eff}}} = \frac{V_e^0}{V_s^0}$$

et déterminons G' .

Appendice A3

Effet de la relaxation des complexes

Dans le chapitre sur les techniques expérimentales (§ 3.1.) nous avons dit que les effets de polarisation sont négligeables. Cela se justifie comme suit pour les températures inférieures.

Dreyfus /23/ a calculé la polarisation en courant alternatif sur la base des équations données par Lidiard /39/. Il obtient :

$$P(\omega) = \frac{4a^2 e^2 N_E \epsilon_0 e^{-i\omega t}}{kT} \cdot \left[(w_0 - 2w_3 + w_4)^2 + 4w_3 w_4 \right]^{-1/2} \cdot \left[\frac{2(w_0 + w_4) - \lambda_2(1 + w_4/w_3)}{(1 - i\omega/\lambda_1)} + \frac{\lambda_1(1 + w_4/w_3) - 2(w_0 + w_4)}{(1 - i\omega/\lambda_2)} \right] \quad (A3.1)$$

où $w_0 = w_1 + w_2$

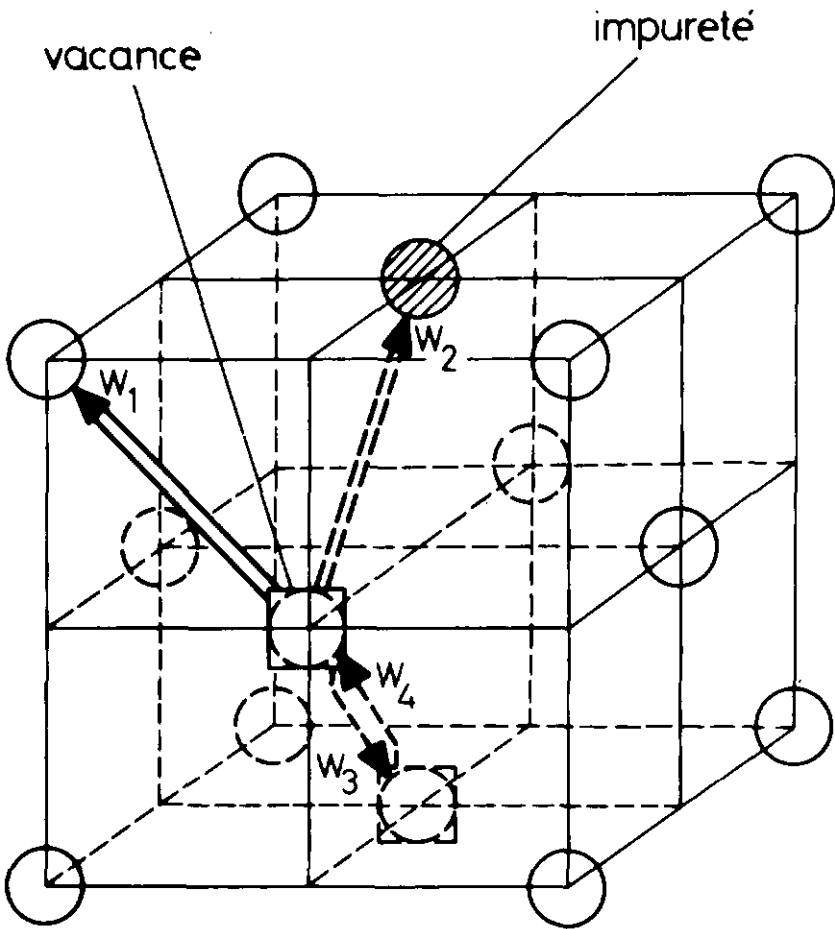
Cette expression tient compte de deux sortes de dipôles:

1. les complexes pour lesquels la vacance et l'impureté sont en position "voisine", dans des plans réticulaires distants de a et
2. l'impureté et la vacance sont situées dans des plans distants de $2s$, en position de "voisins suivants".

w_1 est la fréquence de saut caractérisant l'échange entre un cation normal du réseau et une vacance voisine,

w_2 caractérise l'échange entre une impureté et une vacance voisine,

w_3 se rapporte au transport d'une lacune d'un site "voisin" en un "voisin suivant",



Les différents sauts considérés dans
le calcul de la polarisation.

Fig. A3.1

w_4 inversément d'un site "voisin suivant", en un "voisin", l'origine étant prise sur l'impureté (voir fig. A3.1),

N est la concentration d'équilibre, pour un champ nul, de vacances dans les sites "voisins",
 e est la charge électronique et
 ω la fréquence du champ électrique.

L'expression (A3.1) montre que la polarisation apparaît comme deux pics de Debye. Les temps de relaxation sont donnés par :

$$\tau_{1,2}^{-1} = \lambda_{1,2} = 2w_3 + w_0 + w_4 \pm \sqrt{(w_0 + w_4 - 2w_3)^2 + 4w_3w_4}$$

Le courant de polarisation peut être écrit :

$$j_p(\omega) = \frac{dP(\omega)}{dt} = -i\omega C E_0 e^{-i\omega t} \left[\frac{A}{1-i\omega\tau_1} + \frac{B}{1-i\omega\tau_2} \right] \quad (A3.2)$$

Au voisinage de 100 °C les temps de relaxation sont de l'ordre de 10^{-5} s et de l'ordre de 10^{-8} s vers 300 °C /23/, /22/, /40/.

Nous ne pouvons que grossièrement estimer le courant dû à la polarisation, les valeurs des w_1 n'étant pas bien connues. Nous pouvons cependant écrire :

$$w_1 = \nu_0 e^{-E_1/kT}$$

et admettre $\nu_0 \simeq 5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$

$$E_1 = 0,7 \text{ eV} \quad /23/ \quad (A3.3)$$

Selon les indications de /23/ nous avons approximativement : $w_0 \simeq 5w_1$, $w_3 \simeq 0,29 w_1$ et $w_4 \simeq 0,055 w_1$. Nous obtenons à $T \simeq 500^\circ\text{K}$ et avec $N \simeq 2 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ (correspondant à $C \simeq 100 \text{ ppm}$)

$$I_p = j_p S \simeq 10^{-10} \text{ à } 10^{-9} \text{ A. (borne supérieure).}$$

Les courants que nous mesurons sont de l'ordre de 10^{-7} A et jamais inférieurs à 10^{-8} A. Quoiqu'il en soit

être à la limite aux très basses températures, nous négligeons la polarisation. Nous attribuons la capacité mesurée à très basse température (voir § 4.1.) essentiellement aux fils de connexion.

Aux températures plus élevées où apparaît la charge d'espace, la solution pour le courant total, obtenue par Beaumont et Jacobs /30/ est :

$$j_t = \left(G + \frac{i\omega\epsilon}{4\pi} \right) \cdot E + \frac{eD}{L} \cdot [n_1(L) - n_1(0)] \quad (A3.4)$$

D = constante de diffusion des lacunes cationiques

e = charge électronique

L = épaisseur du cristal

$n_1(x)$ = excès par rapport à la distribution homogène de vacances cationiques:

$$n_1(x) = \alpha \operatorname{Sh} \left\{ m \left(x - \frac{L}{2} \right) \right\} \quad (A3.5)$$

α et m sont des fonctions de ω , ϵ = constante diélectrique.

Dans les expressions (A3.4) et (A3.5), nous pouvons admettre que seul le terme $j_c = GE$ est à retenir puisque nos mesures, celles de Jacobs et Pantelis /34/ et celles de Chandra et Rolfe /65/ sont indépendantes de ω .

Appendice A4

Effet de la dilatation thermique

La dilatation thermique a pour effet de modifier la constante du réseau a; par conséquent le facteur g et la concentration de paires d'ions N diminuent si T augmente. Les coefficients d'expansion thermique linéaire ont été déterminés pour KCl entre 26 °C et le point de fusion par Enck et al. /41/. Il serait donc possible (pour KCl) d'en tenir compte dans l'interprétation de nos mesures. Nous allons montrer que dans le genre d'analyse que nous faisons cela n'est pas nécessaire car l'effet de la dilatation s'é-

limine dans le calcul. Nous pouvons exprimer la conductibilité par

$$\sigma = \frac{4Ne^2a^2\mu_0}{kT} M(T) \quad (A4.1)$$

$M(T)$ représente la somme des deux termes contenant la mobilité et la fraction molaire des vacances anioniques et cationiques.

N est la concentration de paires d'ions qu'on peut écrire

$$N = \frac{N_0}{V} = \frac{N_0}{G a^3} \quad (A4.2)$$

que nous portons dans (A4.1)

$$\sigma_{calc} = \frac{4N_0 e^2 \mu_0}{G a k T} M(T) \quad (A4.3)$$

$$\text{où} \quad a = a(T) = a_0 (1 + \alpha(T) \cdot \Delta T) \quad (A4.4)$$

La valeur de σ_{exp} fournie par l'expérience est

$$\sigma_{exp} = g \frac{1}{R_1} \quad (A4.5)$$

$$\text{où nous écrivons} \quad g = \frac{l}{e} = \frac{1}{Ha} \quad (A4.6)$$

$$\sigma_{exp} = \frac{1}{Ha} \cdot \frac{1}{R_1} \quad (A4.7)$$

Nous cherchons les paramètres intervenant dans σ_{calc} en minimisant :

$$\chi^2 = \sum \left(\frac{\sigma_{exp} - \sigma_{calc}}{\Delta \sigma_{exp}} \right)^2$$

qui s'écrit à l'aide de (A4.3) et (A4.7)

$$\chi^2 = \sum_i \left[\frac{\frac{1}{a} \left[\frac{1}{HR_1} - \frac{4N_o e^2 \gamma_o}{GKT_1} M(T_i) \right]}{\frac{1}{a} \Delta \left(\frac{1}{HR_1} \right)} \right]^2 \quad (A4.8)$$

Cette expression montre que la dilatation thermique n'a aucun effet sur la valeur de χ^2 , à condition, bien entendu, que l'on puisse négliger son effet sur les énergies libres intervenant dans $M(T)$, et sur γ_o .

Appendice A5

Cinétique de l'association

Solent : x = nombre de lacunes libres

x_k = nombre de complexes

c = nombre total d'impuretés

c_1 = nombre d'impuretés non associées.

Nous écrivons pour la variation temporelle de x :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\beta}{Z} x_k - \gamma x c_1 \quad (A5.1)$$

Le premier terme du second membre représente le taux de dissociation des complexes et le deuxième le taux d'association des lacunes libres aux impuretés libres.

La neutralité exige que

$$c_1 = x \quad \text{et} \quad c = x_k + x \quad (A5.2)$$

Ainsi

$$\frac{dx}{dt} = -\gamma x^2 - \frac{\beta}{Z} x + \frac{\beta}{Z} c \quad (A5.3)$$

A l'équilibre $\frac{dx}{dt} = 0$ nous obtenons :

$$x_e = \frac{-\frac{\beta}{Z} + \sqrt{\frac{\beta^2}{Z^2} + 4 \frac{\gamma \beta c}{Z}}}{2 \gamma} \quad (A5.4)$$

Pour s'associer la vacance doit migrer en direction de l'impureté, elle doit donc surmonter le potentiel de migration E_m et

$$\gamma = \gamma_0 \cdot e^{-E_m/kT} \quad (A5.5)$$

Pour dissocier la paire, elle doit surmonter le potentiel $E_a + E_m$:

$$\beta = \gamma_0 \cdot e^{-(E_a + E_m)/kT} \quad (A5.6)$$

Pertons (A5.5) et (A5.6) dans (A5.4). Il vient :

$$x_e = \frac{1}{2Z} e^{-E_a/kT} \cdot \left[\sqrt{1 + 4cZ e^{E_a/kT}} - 1 \right] \quad (A5.7)$$

C'est l'équation d'équilibre pour une réaction bimoléculaire. Elle est identique à celle utilisée dans le modèle (voir expression (2.3.5.)).

Intégrons l'équation (A5.3). Nous obtenons tous calculs faits :

$$\frac{\alpha(t)}{\alpha_i} = \frac{(c^2 - \alpha_i^2) \cdot e^{-At}}{c^2 - \alpha_i^2 e^{-At}} \quad (A5.8)$$

$$\begin{aligned} \text{où} \quad \alpha(t) &= x(t) - x_e \\ \alpha_i &= c - x_e \\ A &= \frac{c^2 - \alpha_i^2}{\alpha_i} \gamma \end{aligned}$$

Si t est assez grand nous écrivons (A5.8) sous la forme :

$$\frac{\alpha(t)}{\alpha_i} \simeq \frac{c^2 - \alpha_i^2}{c^2} \cdot e^{-At} \quad (A5.9)$$

Nous voyons que pour t assez grand $\alpha(t)$ varie exponentiellement.

Définissons τ comme étant le temps pour lequel $\alpha(\tau)/\alpha_i = 1/e$; nous tirons de (A5.8):

$$\tau = \ln \left[\frac{e(c^2 - \alpha_i^2) + \alpha_i^2}{c^2} \right] \cdot \frac{\alpha_i}{(c^2 - \alpha_i^2) \gamma_0} \cdot e^{E_m/kT} \quad (A5.10)$$

Avec les valeurs

$$\begin{aligned} c &= 10^{-5} \\ T &= 500 \text{ } ^\circ\text{K} \\ E_m &= 0,72 \text{ eV} \\ E_a &= 0,51 \text{ eV} \\ \gamma_0 &= 4,4 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

nous obtenons : $\tau \approx 0,35 \text{ s}$

en admettant que $x_e = \sqrt{\frac{c}{Z}} \cdot e^{-E_a/2kT}$

Bibliographie

- /1/ G. von Hevesy : Geiger-Scheel Handbuch der Physik, vol. 13, p. 263, 1928
- /2/ J. Frenkel : Z. Physik, 35, p. 652, 1926
- /3/ W. Schottky : Z. phys. Chem. Abt. B, 29, p. 335, 1935
- /4/ W. Lehfeldt : Z. Physik, 85, p. 717, 1933
- /5/ A.B. Lidisard : Handb. Physik (Flügge), 20, p. 246, 1957
- /6/ M. Rice : Brown-Boveri, Baden, communication privée
- /7/ C. Tubandt : Handb. der Experimentalphysik, vol. 12 no 1, p. 383, 1932
- /8/ H.W. Schamp, E. Katz : Phys. Rev. 94, p. 828, 1954
- /9/ W. Joet, H. Schweizer : Z. phys. Chem. Abt. B, 20, p. 118, 1933
- /10/ W. Joet : J. Chem. Phys., vol. 1, p. 466, 1933
(voir références citées par Mott et Littleton /11/)
- /11/ N.F. Mott, M.J. Littleton : Trans. Faraday Soc., 34, p. 485, 1938
- /12/ F. Kerkhoff : Z. Physik, vol. 130, p. 449, 1951
- /13/ D. Ecklin, C. Nadler, J. Rossel : Helv. Phys. Acta, vol. 37 fasc. 7/8, p. 692, 1964
- /14/ H. Beeson, D. Chauvy, J. Rossel : Helv. Phys. Acta, vol. 35, p. 211, 1962
- /15/ L.B. Harris : J. Appl. Physics, vol. 41 no 5, p. 1883, 1970
- /16/ L.B. Harris : J. Phys. Chem. Solids, vol. 32, p. 59, 1971
- /17/ J. Cabané : Thèse, Fac. Sciences, Univ. Paris, 1962
- /18/ C. Nadler, J. Rossel : Helv. Phys. Acta, vol. 44 fasc. 7, p. 937, 1971
- /19/ H. Kelting, H. Witt : Z. Physik, 126, p. 167, 1949

- /20/ C. Tubandt, H. Reinhold, G. Liebold : Z. anorg. allg. Chem., 197, p. 225, 1931
- /21/ O. Stossiw, J. Teltow : Ann. Physik, vol. 1 no 6, p. 261, 1947 (éd. Grüneisen-Möglich-Planck)
- /22/ Y. Haven : J. Chem. Phys., 21, p. 171, 1953
- /23/ R.W. Dreyfus : Phys. Rev., 121 vol. 6, p. 1675, 1961
- /24/ N.F. Mott, R.W. Gurney : Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford 2nd ed.
- /25/ P.G. Shewmon : Diffusion in Solids, p. 40, McGraw Hill 1963
- /26/ C.A. Wert : Phys. Rev., 79, p. 601, 1950
- /27/ R.W. Dreyfus, A.S. Nowick : Phys. Rev., 126 no 4, p. 1367, 1962
- /28/ P.H. Suter, A.S. Nowick : J. Appl. Phys., 34, p. 734, 1963
- /29/ K.C. Kao, W. Whitham, J.H. Calderwood : J. Phys. Chem. Sol., 31, p. 1019, 1970
- /30/ J.H. Beaumont, P.W.M. Jacobs : J. Phys. Chem. Sol., 28, p. 657, 1967
- /31/ A.R. Allnatt, P.W.M. Jacobs, J.N. Maycock : J. Chem. Phys., 43 no 7, p. 2526, 1965
- /32/ H.J. Wintle : Can. J. Physics, 45, p. 2253, 1967
- /33/ H.J. Wintle, J. Rolfe : Can. J. Physics, 44, p. 965, 1966
- /34/ P.W.M. Jacobs, P. Pantelis : Phys. Rev. B, 4 no 10, p. 3757, 1971
- /35/ G. Kumbartzki, K. Thommen : Z. Physik, 184, p. 355, 1965
- /36/ C.E. Skov, E.A. Pearlstein : Phys. Rev., 137 no 5A, p. 1483, 1965
- /37/ Handbook of Chemistry and Physics
The Chemical Rubber Co, 49th ed (1968-1969)
- /38/ R.J. Schwensfeier, C. Elbaum : J. Phys. Chem. Sol., 28, p. 597, 1967

- /39/ A.B. Lidiard : Dristol Conference Report on Defects in Crystalline Solids, 1954 (The Phys. Soc. London 1955), p. 283
- /40/ G.D. Watkins : Phys. Rev., 113, p. 91, 1959
- /41/ F.D. Enck, D.G. Engle, K.I. Marks : J. Appl. Phys., 33 no 6, p. 2070, 1962
- /42/ H. Kanzaki, K. Kido, T. Ninomyia : J. Appl. Phys., 33 no 1, p. 482, 1962
- /43/ S. Chandra, J. Rolfe : Can. J. Phys., 48, p. 397, 1970
- /44/ C. Nadler : diplôme, 1964 (non publié)
- /45/ Kohlrausch : Praktische Physik, vol. 3
- /46/ J. Beiner : Inst. de phys., Univ. de Neuchâtel, communication privée
- /47/ P.R. Bevington : Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, McGraw-Hill, 1969
- /48/ C. Kittel : Introduction to Solid State Physics, 2nd ed., John Wiley
- /49/ Physics of Color Centers, édité par Fowler, Academic Press, 1968 (p. 410)
- /50/ F. Bassani, F.G. Fumi : Nuovo Cimento, 11, p. 274, 1954
- /51/ E. Laredo, E. Dartyge : J. Chem. Phys., 53, p. 2214, 1970
- /52/ F.K. Fong : Phys. Rev., 187, p. 1099, 1969
- /53/ M. Tosi, G. Airolidi : Nuovo Cimento, 8, p. 584, 1958
- /54/ N. Brown, I.M. Hoodless : J. Phys. Chem. Sol., 28, p. 2297, 1967
- /55/ H.W. Etzel, R.J. Maurer : J. Chem. Phys., 18 no 8, p. 1003, 1950
- /56/ R.W. Dreyfus, A.S. Nowick : J. Appl. Phys., 33, p. 473, 1962

- /57/ S.C. Jain, S.L. Bahake : Indian J. Pure Appl. Phys.,
2, p. 71, 1964
- /58/ M. Bizouard, J. Pantaloni, Lam Phan : C.R. Acad. Sc.
Paris, 264, p. 1461, 1967
- /59/ A.R. Allnatt, P. Pantelis : Sol. State Comm., 6,
p. 309, 1968
- /60/ F. Bénéière, M. Bénéière, M. Chemla : J. Phys. Chem.
Sol., 31, p. 1205, 1970
- /61/ P.D. Schulze, J.R. Hardy, à paraître dans Phys. Rev.
- /62/ R. Guccione, M.P. Tosi, M. Asdente : J. Phys. Chem.
Sol., 10, p. 162, 1952
- /63/ M.P. Toai, M. Doyama : Phys. Rev., 151, p. 642, 1966
- /64/ J.H. Beaumont, P.W. Jacobs : J. Chem. Phys., 45 no 5,
p. 1496, 1966
- /65/ S. Chandra, J. Rolfe : Can. J. Phys., 48, p. 412,
1970
- /66/ P.W.M. Jacoba, P. Pantelis : Phys. Rev. B, 4 no 10,
p. 3757, 1971
- /67/ D. Roy, A.K. Gosh : Phys. Rev. B, 3 no 10, p. 3510,
1971
- /68/ S. Chandra, V.K. Agrawal : J. Phys. Chem. Sol., 28,
p. 1055, 1967
- /69/ P.D. Schulze, J.R. Hardy : à paraître dans Phys. Rev.
(Relevé dans Phys. Rev. Abstracts, 3 no 8, p. 17,
15 avril 1972)
- /70/ S. Chandra, J. Rolfe : Can. J. Phys., 48, p. 397, 1970
- /71/ S.C. Jain, D.C. Parashar : J. Phys., C 2, p. 167, 1969
- /72/ YA.N. Pershits, E.V. Pavlov : Soviet Phys. Sol. State
10, p. 1125, 1968
- /73/ I.M. Boswarva, A.B. Lidiard : Phil. Mag., 16, p. 805,
1967
- /74/ I.M. Hoodless, B.D. McNicol : Phil. Mag., 17, no 150,
p. 1223, 1968

- /75/ D.W. Lynch : Phys. Rev., 118 no 2, p. 468, 1960
- /76/ H. Lamatsch : Thèsa, Univ. de Neuchâtel, 1971
- /77/ F. Porret : Thèsa, Univ. de Neuchâtel, 1968
- /78/ M. Hartmanova : Phys. Stat. Sol., a7, p. 303, 1971
- /79/ W.W. Harpur, R.L. Mosa, A.R. Ubbalohde : Proc. Roy. Soc. (London), A232, p. 196, 1955
- /80/ H. Besson, D. Chauvy, J. Rossel : Helv. Phys. Acta, 35, p. 211, 1962
- /81/ I.M. Boswarva : Phil. Mag., 16, p. 827, 1967
- /82/ I.M. Hoodless, J.H. Strange, L.E. Wylde : J. Phys. C : Solid St. Phys., vol. 4, p. 2737, 1971
- /83/ Fowler, Guggenheim : Statistical Thermodynamics, Cambridge University Press, 1960
- /84/ E. Pitts : Proc. Roy. Soc. (London), Ser A 217, 1953, p. 43
- /85/ S.A. Rice : Phys. Rev., vol. 112 no 3, p. 804, 1958
- /86/ H. Lamatsch, J. Rossel, E. Saurer : Phys. Stat. Sol. (b) 46, p. 687, 1971
- /87/ H. Lamatsch, J. Rossel, E. Saurer : Phys. Stat. Sol. (b) 48, p. 311, 1971
- /88/ H. Lamatsch, J. Rossel, E. Saurer : Helv. Phys. Acta 45, p. 20, 1972

Curriculum vitae

Originaire de Frauenfeld (TG), je suis né le 22 septembre 1938 à Zofingue (AG). Ma formation scolaire s'est déroulée comme suit :

Classes primaires : les deux premières à Zofingue, le reste à La Chaux-de-Fonds (NE)

Classes secondaires : une année de progymnase à La Chaux-de-Fonds, deux à La Neuveville (BE), une à La Chaux-de-Fonds. J'ai suivi dans cette dernière ville la gymnase et obtenu en 1957 la maturité type C.

Après le service militaire et un court stage au technicum du Locle (NE), je suis entré en 1958 à l'Université de Neuchâtel et ai obtenu le diplôme de physicien en 1965.

Dès lors j'ai été assistant du professeur J. Roessel à l'Institut de Physique de l'Université de Neuchâtel et ai entrepris des recherches en physique du solide dont le présent travail est l'aboutissement.

D. Mosler