

Conduction électronique dans les cristaux
diélectriques
(diamant et halogénures d'argent)

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

CHARLY ALLEMAND
PHYSICIEN DIPLOMÉ E.P.F.

BÂLE
IMPRIMERIE BIRKHÄUSER S.A.
1954

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de messieurs les professeurs J. ROSSEL, CH. G. BOISSONNAS et A. HOURIET, autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 9 novembre 1954.

Le Doyen:
Prof. Dr R. CHABLE.

A MONSIEUR ET MADAME DANIEL ALLEMAND
AINSI QU'À PAULETTE ET MICHÈLE

Conduction électronique dans les cristaux diélectriques (diamant et halogénures d'argent)

par Ch. Allemand.

Summary. The behaviour of conduction electrons and holes in diamond and AgCl and AgBr has been studied by crystal counter technique.

In diamond, mean ionisation energy and temperature dependence of $\mu\tau$ (mobility \times mean life) have been measured with both α and β particle excitation. Previously observed departure from expected variation for some diamond specimens under α irradiation was confirmed. A possible interpretation for the observed surface effect has been proposed.

For polar crystals under β excitation, μ and τ could be determined separately and the dependence $\mu(T)$ followed between 200° K and 77° K. In contrast to diamond it was not possible to detect any positive hole conduction.

The influence of impurity scattering appears to limit the value of low temperature mobility through a $T^{3/2}$ law (250 and 70 cm²/V see for AgBr and AgCl respectively at 77° K).

Comparison with theory (BARDEEN, LOW and PINES) favours an exponential law of temperature dependence of mobility in the upper region but shows a discrepancy of a factor 2 to 3 for the Debye temperature Θ and only accord of order of magnitude for the ratio m^*/m of polaron to electron effective mass.

The density of ionized scattering centers appears to be 10^4 greater than the one of the trapping centers as determined from τ .

I. INTRODUCTION.

La technique du compteur à cristal a inauguré une méthode d'étude de la conduction électronique dans certains cristaux diélectriques ou semi-conducteurs qui permet d'éviter les effets de charge d'espace et fournit ainsi des renseignements sur le comportement individuel des électrons et des trous positifs dans le réseau cristallin.

Parmi les *cristaux de valence*, le diamant a fait l'objet de nombreuses investigations par cette méthode¹⁾, la plupart cependant du point de vue de son utilisation comme détecteur de radiations. Certaines propriétés électriques du germanium et du silicium ont aussi été étudiées par la même technique²⁾ ou, dans le cas de la mesure de la mobilité, par une méthode analogue d'injection de charges³⁾.

Pour les substances de ce type il semble certain que la mobilité des charges libres conditionnée par les collisions sur le réseau suive

une loi en T^{-k} . D'après la théorie⁴⁾ basée sur certaines hypothèses simples concernant la forme des surfaces d'énergie au centre de la zone de Brillouin on aurait $k = 3/2$. Les études expérimentales récentes⁵⁾ fournissent cependant pour k les valeurs 1,66 pour les électrons et 2,33 pour les trous positifs, ce qui indique du moins dans ce dernier cas, que l'interprétation théorique exige encore quelques raffinements.

En ce qui concerne l'existence d'impuretés ionisées dans le réseau, leur influence sur la mobilité aux basses températures a été démontrée et trouvée en accord suffisant avec le calcul théorique de CONWELL et WEISSKOPF⁶⁾.

La mobilité électronique des *cristaux ioniques*, déjà étudiée activement par l'école de POUL en particulier (voir par exemple réf. 16), reste encore relativement mal connue et le problème de sa dépendance de la température est loin d'être résolu. La technique des impulsions d'ionisation a été appliquée jusqu'ici avant tout à l'étude des cristaux de AgCl⁷⁾. Différentes mesures de conduction ont été effectuées pour le CdS⁸⁾ et dans des cas isolés pour le ZnS⁹⁾ et les halogénures de Tl¹⁰⁾ en tant que cristaux compteurs. Des impulsions d'ionisation ont été également observées dans des champs électriques extrêmes pour certains spécimens de NaCl¹¹⁾.

Les résultats expérimentaux concernant plus spécialement la mobilité électronique et sa variation avec la température sont fragmentaires et contradictoires et la comparaison avec les diverses expressions théoriques proposées n'a été qu'ébauchée et encore d'une façon peu satisfaisante.

Dans ce travail nous nous proposons l'étude des questions suivantes:

1. Dans le domaine des cristaux de valence, d'étendre et compléter les mesures sur le diamant effectuées dans ce laboratoire par ESS et ROSSER¹²⁾. Les deux spécimens étudiés présentaient en effet des comportements inverses qu'il était intéressant de suivre dans le domaine des hautes températures (20 à 500° C) et de préciser quant aux effets de surface en complétant l'irradiation par particules alpha par l'action des particules bêta plus pénétrantes.

Comme la mobilité est très élevée, sa mesure directe par la forme de l'impulsion d'ionisation est difficile et imprécise et nous nous sommes limités à la détermination de la charge recueillie en fonction du champ et de la température, ce qui fournit le produit $\mu\tau$ de la mobilité des charges libres par leur vie moyenne dans la bande de conduction.

2. Dans le domaine des cristaux ioniques (ou à caractéristiques ioniques prédominantes), d'étudier la conduction d'ionisation dans

les cristaux de AgCl et AgBr dans le but de dégager la loi de mobilité ainsi que l'effet des impuretés cristallines sur cette mobilité et de comparer les résultats expérimentaux avec les expressions théoriques actuellement les mieux fondées.

Le calcul de l'interaction entre l'électron et la branche optique des vibrations du réseau à l'approximation de la théorie des perturbations donne une loi exponentielle pour la variation de la mobilité μ avec la température T valable pour $T \ll \theta$ (température de DEBYE).

Pour des raisons peu claires HAYNES et SHOCKLEY¹³), puis BROWN⁷) essayent de déduire de leurs mesures une dépendance en $T^{-3/2}$. YAMAKAWA¹⁴) admet bien une loi du type exponentiel, mais ne détermine μ que pour la température de l'azote liquide. Nous prendrons comme base de comparaison une expression théorique calculée au moyen d'une méthode améliorée par LOW et PINES¹⁵).

Nos mesures, dont une partie a déjà fait l'objet d'une communication¹⁶), s'étendent sur un domaine de température compris entre 77°K et 200°K, température au-dessus de laquelle la conduction ionique devient prohibitive. Ce domaine est juste suffisant pour mettre en évidence les deux effets distincts déterminants pour la mobilité électronique: l'interaction de l'électron avec le réseau parfait, processus dominant aux hautes températures et les collisions avec les ions d'impuretés contenues dans le cristal dont l'influence apparaît aux basses températures.

Par suite de la faible amplitude des impulsions détectables, le rapport signal sur bruit reste de l'ordre de 10 à 20 malgré le soin porté au dispositif d'amplification et limite quelque peu la précision des mesures.

II. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL.

a) Principe de mesure.

Le cristal à étudier est placé dans un champ électrique; l'une des deux électrodes laisse passer la radiation ionisante d'une source radio-active focalisée par un diaphragme de petites dimensions par rapport à la face irradiée du cristal (fig. 1a). Les charges libérées dans le cristal par chaque particule incidente se déplacent sous l'effet du champ et produisent une impulsion, qui après amplification et mise en forme est photographiée sur l'écran d'un oscilloscope-synchroscope. Passée au photomètre enregistreur, la plaque photographique impressionnée par quelques milliers d'impulsions, en livre le spectre dont la limite supérieure seule est déterminée pour obtenir la courbe de saturation $Q = Q(E)$.

Lorsque la mobilité des charges n'est pas excessive, cette méthode permet de photographier séparément le front de chaque impulsion et de déterminer la durée de mouvement des charges dans le cristal

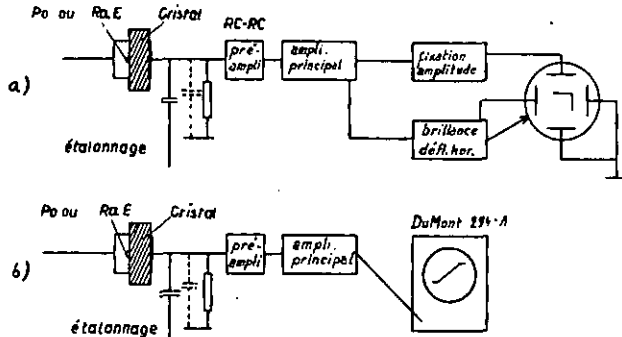


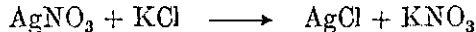
Fig. 1a et 1b.

(fig. 1b). Si elles atteignent toutes la seconde électrode, on peut déterminer leur mobilité moyenne à partir du temps de transit, des dimensions du cristal et du champ appliqué.

b) Cristaux.

Les 2 diamants utilisés de 2 et 3 mm d'épaisseur sont ceux déjà décrits par Ess et RosSEL dans un précédent travail¹²). Ces diamants sont d'abord lavés à l'eau régale puis rincés à la vapeur comme l'a fait FREEMANN¹⁷). Après cela ils reçoivent leurs électrodes d'aluminium par évaporation sous vide.

Les cristaux polaires utilisés, bromure et chlorure d'argent sont obtenus à partir de la substance fondue par la méthode de tirage (KYNPOULOS¹⁸). La substance elle-même est produite par les réactions du type:



dans lesquelles on donne un léger excès de Cl ou de Br en versant la solution de AgNO_3 dans celle de l'halogénure fortement agitée. Le nitrate d'argent, le chlorure de potassium (SIEGFRIED, Zofingue) et le bromure de potassium (RIEDEL-DE HAEN, Seelze près Hanovre) contiennent une quantité maximale de 0,3% de KCl et environ 0,09% d'autres impuretés en majeure partie solubles dans l'eau.

Le précipité est abondamment lavé et filtré à travers du verre fritté. La poudre séchée est ensuite fondue dans un tube de pyrex étiré en son extrémité et terminé en pointe, permettant de complé-

ter la purification par plusieurs recristallisations suivant la méthode de BRIDGMAN¹⁹). La masse cristalline ainsi obtenue est amputée d'environ 1 cm sur sa partie supérieure et de quelques millimètres de tous côtés. C'est à partir de ce noyau que les cristaux définitifs sont produits par la méthode de tirage.

Ils sont alors tournés en cylindres de l'ordre de 2 cm de diamètre et quelques millimètres d'épaisseur, puis polis sur un morceau de velours de soie imbibé de cyanure de potassium en solution aqueuse.

Finalement ils subissent un traitement thermique de 3 h à 4 h 30 à 50° au-dessous de leur point de fusion, la température ne variant jamais de plus de 100° par heure. Ce recuit est destiné à éliminer au maximum les centres I' et les tensions mécaniques pouvant exister dans le cristal.

Afin d'éviter toute illumination nuisible des cristaux, les électrodes sont appliquées par développement superficiel au moyen d'une solution de sulfite de sodium et d'hydroquinone. Il se forme une fine couche d'argent à peine visible, mais suffisamment conductrice, composée de petits grains très voisins les uns des autres.

Parfaitement transparents, nos disques cristallins se composent de un à cinq monocristaux agglomérés et ont des épaisseurs comprises entre 4 et 8 mm.

Deux cristaux de AgBr et trois de AgCl ont servi à nos essais. Plusieurs autres bien que sensibles à l'irradiation β donnaient des impulsions trop faibles pour que leur forme puisse être étudiée avec précision. Quatre cristaux provenant de la Harshaw Chemical Company ont été examinés qui, en dépit de recuits soigneux, n'ont jamais produit d'effet suffisant pour nos mesures.

c) Préparations radio-actives.

Pour les mesures avec particules α nous avons utilisé des sources de Polonium ($E = 5,30$ MeV), extrait d'une solution acide et déposé sur platine par la méthode décrite par ERBACHER²⁰).

Pour l'irradiation γ une source de Co⁶⁰ ($\bar{E} = 1,25$ MeV) a été choisie.

Les β utilisés provenaient de RaE ($E_{\max} = 1,17$ MeV). La source consisterait en un dépôt obtenu sur une feuille de Ni à partir d'une solution de RaE + D suivant la méthode décrite dans le livre de BLEULER et GOLDSMITH²¹).

Les sources ne sont séparées du cristal, que par quelques mm de gaz (air ou H₂) (dans le cas des cristaux ioniques en plus 10 μ de mica dont l'effet sur le champ et sur l'énergie des β utilisés est négligeable).

d) Porte-cristaux et contrôle de température.

Deux types de fours ont été réalisés. L'un de céramique, n'a été utilisé que pour les températures dépassant 500°C ; il est représenté sans son isolation extérieure qui est la même que celle du second four.

La précision de mesure de température est de 2° environ.

Pour les basses températures le porte-cristal étanche est entouré de laine de verre et plongé dans l'azote liquide. L'équilibre thermique est atteint en une heure environ. L'azote s'évaporant après

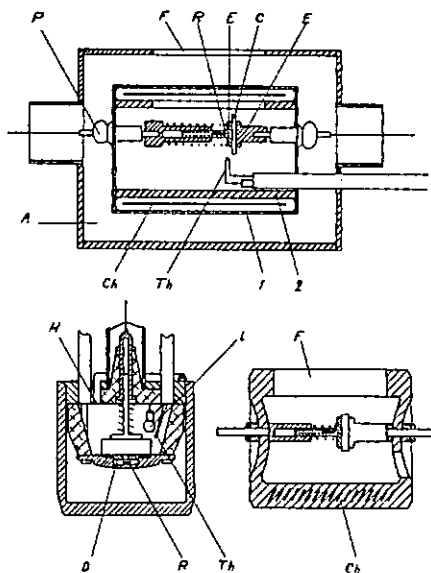


Fig. 2.

1 et 2 parois en céramique, A amiante, C cristal, Ch corps de chauffe, D diaphragme, E electrode, F fenêtre, H admission de H_2 , L lampe à incandescence, P passage verre-covar, R préparation radioactive, Th couple thermoélectrique.

quelque temps, la température intérieure augmente de 10 à 15° par heure selon le débit d'hydrogène admis et destiné à assurer un bon contact thermique.

e) Dispositif électronique et méthode de mesure.

1. Enregistrement du spectre d'impulsions.

Le préamplificateur (de 3 tubes 6AK5 suivant un schéma cathode-masse, grille-masse, développé au MIT²²) est placé à proximité immédiate du cristal à mesurer. Il peut être monté en amplificateur

$RC - RC$ limitant ainsi la bande passante de l'appareil du côté des basses fréquences, ou au contraire, fonctionner en amplificateur à large bande. Les impulsions d'étalonnage produites par la fermeture d'un contact au mercure sont appliquées à la grille du premier tube à travers un condensateur de $0,593 \pm 0,002$ pF.

L'amplificateur principal est à quelques modifications de détail près celui utilisé par Ess et Rossel.¹²⁾ Il se compose essentiellement de deux paires de tubes 6AC7 constituant deux boucles à contre-réaction. La résistance anodique possède une composante inductive de compensation série assez élevée. Nous y reviendrons plus loin.

À la sortie de l'amplificateur principal les impulsions sont mises en forme au maximum d'amplitude par un circuit intégrateur et appliquées à la déflexion verticale, de l'oscilloscope. La déflexion horizontale est déclenchée par chaque impulsion dépassant un niveau fixe de discrimination. (Pour la forme du spectre voir fig. 10a.)

L'écran de l'oscilloscope (Du Mont 274-A dont on n'emploie que le tube cathodique) est photographié au moyen d'un objectif HUGO MEIER (Kino Plasmal f:1,5, F = 5 cm). On obtient alors le spectre et en particulier sa limite supérieure en passant le cliché au photomètre enregistreur suivant la verticale.

2. Mesure du temps de transit.

Le préamplificateur est cette fois-ci à large bande avec coupure vers le bas, la limite supérieure étant fixée par celle de l'amplificateur principal. L'oscillographe d'enregistrement Du Mont 294-A a une bande passante encadrant ces limites.

On peut se demander s'il n'y aurait pas avantage à élargir la bande passante vers le bas et vers le haut afin d'éviter des déformations. Ce serait effectivement le cas si par suite de la grande amplification, le bruit de fond ne venait pas gêner fortement les mesures. Nous avons préféré réduire cette bande passante au minimum et tenir compte de corrections suffisamment petites et bien définies plutôt que de commettre des erreurs dues aux photographies perturbées par un souffle dépassant 10%.

La courbe de réponse de l'ensemble du système enregistreur a été d'abord mesurée, puis ensuite calculée sur la base des hypothèses suivantes: 1° un seul circuit du préamplificateur est responsable de la limitation d'amplification vers les basses fréquences; 2° l'amplificateur principal peut être remplacé par deux étages identiques dont l'impédance anodique a une composante inductive égale à $L = R^2C/2$; 3° cet amplificateur est seul responsable de la limitation d'amplification vers les hautes fréquences.

Dans ces conditions on obtient pour l'amplification A du côté des hautes fréquences

$$\frac{1}{|A|^2} = \left[\left(1 + \frac{\omega RC}{2} \right)^2 \right]^{-2} + \left[\omega RC \left(1 - \frac{1}{2 \left(1 + \left(\frac{\omega RC}{2} \right)^2 \right)} \right) \right]^2$$

avec R , résistance anodique; C , capacité répartie d'anode et de grille; ω , fréquence circulaire; et du côté des basses fréquences

$$\frac{1}{|A|^2} = \sqrt{1 + \frac{1}{(\omega RC)^2}}$$

avec R , somme de la résistance anodique du premier étage et de celle de grille du second; C , capacité de couplage entre ces deux étages.

La parfaite concordance des mesures avec nos calculs prouve bien que nos hypothèses sont justifiées (fig. 3).

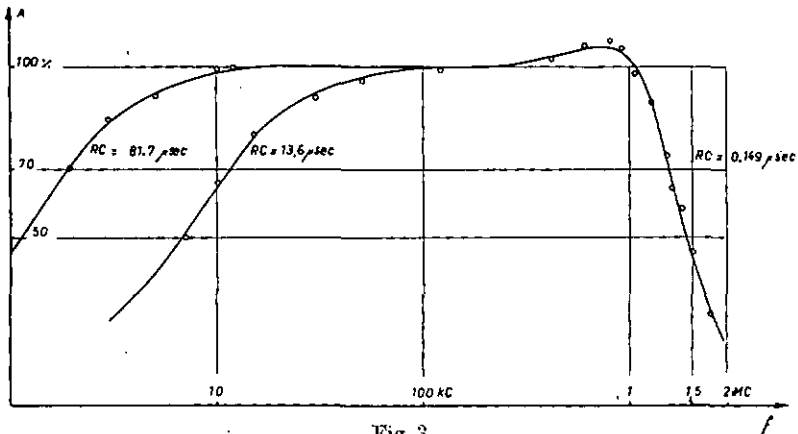


Fig. 3.
Points mesurés; courbes calculées.

Notre méthode de détermination du temps de transit est basée sur l'examen de la forme de l'impulsion de tension et l'utilisation de courbes de correction pour les deux cas suivants:

1^o Supposons tout d'abord que la charge produite dans le cristal soit ponctuelle (ou distribuée sur un plan parallèle aux électrodes). Si le champ électrique est suffisant pour produire la saturation, la charge entière parcourt toute la distance qui sépare les deux électrodes d'un mouvement uniforme de vitesse μE . La constante de temps sur la grille du préamplificateur étant d'environ 10^{-2} sec, le courant est intégré par la capacité d'entrée et la tension appliquée à la première grille vaut:

$$V = \frac{\mu E t}{d} \cdot \frac{Q_0}{C}$$

Elle aura l'allure suivante (fig. 4a) et peut être considérée comme la somme des deux tensions indiquées (fig. 4b).

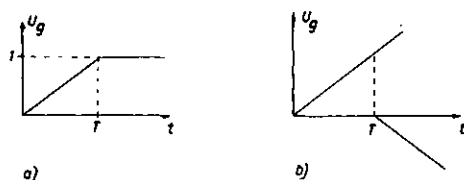


Fig. 4.

Cette impulsion de tension appliquée au schéma qui nous a permis de calculer la partie *HF* de la courbe de réponse donne à la sortie le signal observé:

$$V = \frac{S^2 R^3 C}{T} \left\{ \frac{t}{RC} - 1 + e^{-t/RC} \left[\left(\frac{1}{2} \frac{t}{RC} + 1 \right) \cos \frac{t}{RC} - \frac{1}{2} \sin \frac{t}{RC} \right] \right\}$$

— même expression décalée de *T*. (*S* = pente apparente des tubes.)

La dérivée de cette expression vaut:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{S^2 R^2}{T} \left\{ 1 - e^{t/RC} \left[\left(\frac{1}{2} \frac{t}{RC} + 1 \right) \cos \frac{t}{RC} + \frac{1}{2} \left(\frac{t}{RC} + 1 \right) \sin \frac{t}{RC} \right] \right\}$$

+ terme complémentaire.

La forme de *V*, à part la légère modulation par les termes *sin* et *cos* (absents si *L* = 0) est voisine de la loi de charge d'une capacité par un courant constant. La concavité de notre courbe est donc en gros dirigée vers le haut entre *t* = 0 et *t* = *T*. Dès ce moment la tension monte encore mais la pente diminue. S'il était possible de déterminer avec certitude le point d'inflexion de la courbe photographiée, on aurait déterminé du même coup *T*. Par suite du bruit de fond ce point est mal défini et de plus, il est nécessaire de choisir une hauteur de discrimination finie pour la déflexion horizontale, si bien que l'origine apparaît mal sur l'oscilloscope. On voit pourtant que *T* peut s'obtenir de manière satisfaisante à partir de la tangente de plus grande pente. Désignons par *t** la longueur de la projection sur l'axe des temps du segment de tangente compris entre l'horizontale zéro et celle de valeur limite de tension. La mesure de cette projection fournit le temps *T* cherché par la relation évidente:

$$t^* = S^2 R^2 \left/ \left(\frac{dV}{dt} \right)_T \right.$$

soit

$$t^* = \frac{T}{1 - e^{-T/RC} \left[\left(\frac{1}{2} T/RC + 1 \right) \cos T/RC + \frac{1}{2} (T/RC + 1) \sin T/RC \right]}$$

le terme complémentaire étant nul au temps *T*.

Il est clair que si $RC \ll T$: $t^* = T$. Dans nos mesures t^* ne diffère que fort peu de T . Il suffit d'établir une courbe sur la base de la formule précédente pour pouvoir déterminer le temps de transit T à partir de t^* dans tout le domaine où notre définition est valable.

2° On peut établir une même courbe de correction dans le cas où T est grand et où la déformation de l'impulsion est causée par la limitation d'amplification vers les basses fréquences. La tension à la sortie vaut alors:

$$V = S \frac{R_1 R_2 C}{T} [1 - e^{-t/RC}]$$

où R_1 et R_2 représentent respectivement la résistance anodique du premier étage et la résistance de grille du second. Pour $RC \gg t$ il est clair que la tension est bien linéaire en t en première approximation. A partir du temps T , le courant étant constant à l'entrée, la tension de sortie se met à décroître. La tension maximale vaut donc V_T . La tangente de plus grande pente se trouve à l'origine; t^* sera défini par:

$$t^* = V_T / \left(\frac{dV}{dt} \right)_0 = RC(1 - e^{-T/RC})$$

relation qui permet d'établir une courbe de correction simple.

Nous avons encore estimé l'influence de la pénétration finie des rayons β sur notre méthode de mesure. La fig. 5 montre schéma-

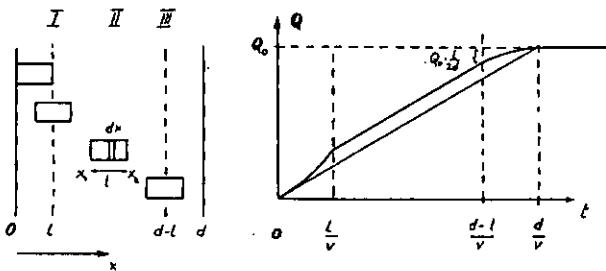


Fig. 5.

tiquement le mécanisme de conduction de saturation dans le cristal. Au début, les rayons β ont créé des charges négatives mobiles et des trous positifs pratiquement fixes (comme l'indiquent nos mesures). Dans la première phase les électrons émergent du plasma; dans la seconde, le paquet de charges se meut à vitesse constante à travers le cristal et, dans la troisième, la charge mobile atteint la seconde électrode si bien que sa valeur diminue linéairement en fonction du temps. Ce modèle schématique mais suffisant est basé sur les hypothèses que 1° les rayons β créent une distribution de charges libres

homogène sur une profondeur l et que 2^o aucun électron n'est trappé entre les deux électrodes, donc que la saturation parfaite est atteinte.

Dans ces conditions, la charge induite Q vaut :

$$\text{en I} : Q = \frac{Q_0}{2d} \left[\frac{v^2 t^2}{l} + 2vt \right]$$

$$\text{en II} : Q = \frac{Q_0 vt}{d} + Q_0 \frac{l}{2d}$$

$$\text{en III} : Q = Q_0 \left[1 - \frac{l}{2d} \right] + \frac{Q_0}{2d} \left[2vt - \frac{v^2 t^2}{l} \right].$$

En particulier, on remarque que dans la zone II la charge induite Q augmente comme dans le cas d'une charge ponctuelle, mais que sa valeur est plus grande de $Q_0 l / 2d$.



Fig. 6.

Exemples de photos d'impulsions d'ionisation.

Dans nos mesures l'erreur causée par cette pénétration finie sur la mobilité est de l'ordre de 1% et nous avons pu négliger cette correction.

III. RÉSULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION.

a) Cristaux de valence.

1° Effet de polarisation.

Dans le but de préciser et d'étendre les résultats obtenus par Ess et RosSEL¹²⁾ sur deux spécimens de diamants compteurs, nous avons effectué avec les deux mêmes diamants une série de mesures des courbes de saturation $Q = Q(E)$ et de détermination du produit $\mu\tau$ dans le domaine de température au-dessus de 20° C.

La méthode utilisée précédemment pour éliminer les charges d'espace consistait à éclairer le diamant par la lumière d'une petite ampoule à incandescence après chaque irradiation α ou γ d'une dizaine de minutes.

Afin de contrôler l'absence de tout effet éventuel de polarisation résiduelle, nous avons utilisé pour nos mesures une irradiation permanente en lumière rouge (FREEMAN). Celle-ci suffit à détrapper les électrons capturés dans les pièges du cristal, sans pour autant provoquer une photo-conduction augmentant le bruit de fond.

Nos observations sont les suivantes :

1° L'irradiation totale α , β ou γ à laquelle sont soumis les diamants pendant la durée d'une mesure est suffisamment faible pour éviter, en l'absence d'éclairement rouge, tout effet de polarisation faussant nos mesures. Ce résultat assure donc l'entière validité du procédé de Ess et RosSEL.

2° Une excitation α , par contre, peut produire une importante charge d'espace qu'il est facile de mettre en évidence par le renversement bien connu du signe des impulsions d'ionisation après suppression du champ électrique extérieur. Cet effet apparaît nettement si après quelques heures d'irradiation avec un champ dirigé pour recueillir les trous positifs, on reprend l'irradiation sous la seule action du champ intérieur inverse produit par les charges d'espace accumulées. La valeur limite des impulsions renversées (négatives) est une mesure pour la charge interne. En admettant que le chemin parcouru par les électrons dans le cristal est égal à son épaisseur, on peut estimer l'intensité du champ de polarisation. On trouve des valeurs atteignant 230 V/cm. Ce champ décroît rapidement dans le temps pour tomber à 50 V/cm environ après 5 minutes. L'éclairage rouge le supprime totalement en moins de 30 secondes.

Pour nous faire une idée de la vitesse avec laquelle un tel champ se construit, nous avons pris plusieurs enregistrements dans les mêmes conditions expérimentales sans éclairer le diamant mais en le soumettant au bombardement constant des particules α . Un quart d'heure après le début de l'irradiation nous ne constatons au-

cune diminution d'amplitude. C'est une sécurité amplement suffisante pour nos mesures qui ne dureraient que quelques minutes.

Néanmoins, tous nos enregistrements d'impulsions ont été faits sous un fort éclairage rouge permanent (filtre Wratten 605 à 725 m μ).

2° Irradiation α .

Pour la mesure des courbes de saturation sur le cristal n° 2 au moyen des rayons α , sa température a été portée à plus de 500° C. Après refroidissement, il est apparu qu'il continuait à enregistrer les γ et les β mais restait complètement insensible aux α , sur toute sa surface. Aucun traitement thermique (échauffement jusqu'à 600° C en 4 heures, puis refroidissement jusqu'à 20° C en 12 heures), ni aucun lavage ne lui a rendu sa sensibilité primitive. Il s'agit certainement d'un effet de surface sur lequel nous reviendrons.

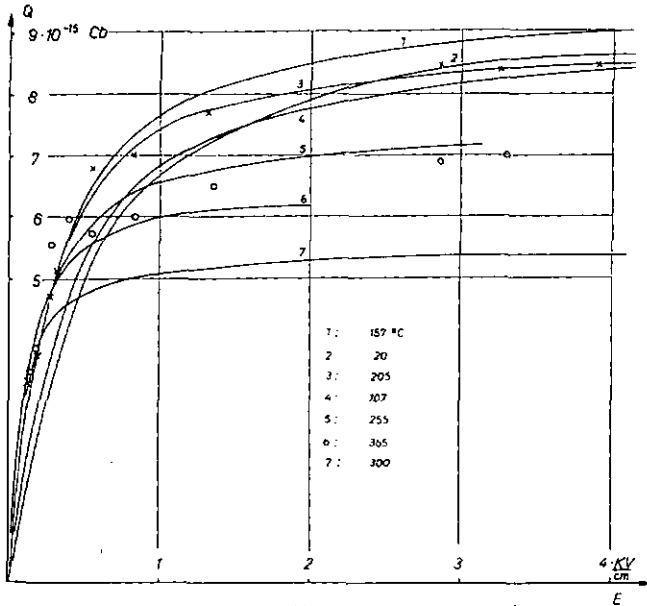


Fig. 7.

Courbes de saturation pour le cristal n° 1 excité par les α . Courbes théoriques ajustées aux points de mesure (indiqués uniquement pour les courbes 2 et 5).

Ess et Rossel ont mesuré la valeur de $\mu\tau$ aux températures de 290, 200 et 90° K et ont trouvé que les deux spécimens de diamant présentaient un comportement inverse, celui du n° 2 étant en accord qualitatif avec une mobilité conditionnée à la fois par les collisions sur le réseau et sur des impuretés ionisées, tandis que celui du n° 1 ne l'était pas.

Toutes les courbes de saturation tracées ont été calculées par la formule de HECHT applicable au cas où les charges mobiles sont créées dans le voisinage des électrodes :

$$Q/Q_0 = (\mu\tau E/d) (1 - e^{-d/\mu\tau E}).$$

Nos mesures avec les particules α ne portent que sur le cristal n° 1 (fig. 7). Bien qu'il ne soit pas possible de comparer quantitativement les résultats de ESS et ROSSEL aux nôtres, nous pouvons dire que qualitativement du moins, le $\mu\tau$ du cristal n° 1 continue à augmenter avec la température au-dessus de 20° C et que nos mesures sont bien un prolongement de celles déjà effectuées sur ce spécimen et cela quel que soit l'endroit du cristal irradié (fig. 8).

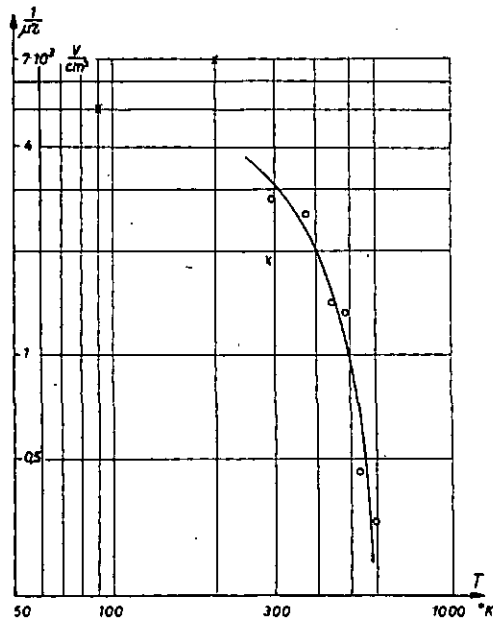


Fig. 8.

Les croix sont les mesures de ESS et ROSSEL⁽¹²⁾.

ESS et ROSSEL avaient remarqué (p. 267) que la charge limite Q_0 ne variait pas sensiblement avec la température au-dessous de 20° C. Au-dessus de 20° C par contre, elle est tout d'abord constante jusque vers 160° C, puis elle tombe brusquement. Une comparaison entre nos différentes séries de mesures est possible si nous en rapportons le résultat à la charge limite à 20° C qui vaut en moyenne $8,4 \cdot 10^{-15}$ Cb. Le rapport Q_0^{20}/Q_0 suit alors invariablement la même loi (fig. 9). Nous discuterons ce point plus loin (voir effet de surface). Les trous positifs présentent le même comportement.

Effet de prédissruption.

Déjà mis en évidence par Ess et RosSEL¹²⁾, p. 274, aux basses températures, nous en retrouvons la même illustration aux hautes températures pour les champs les plus élevés (environ 7 kV/cm à

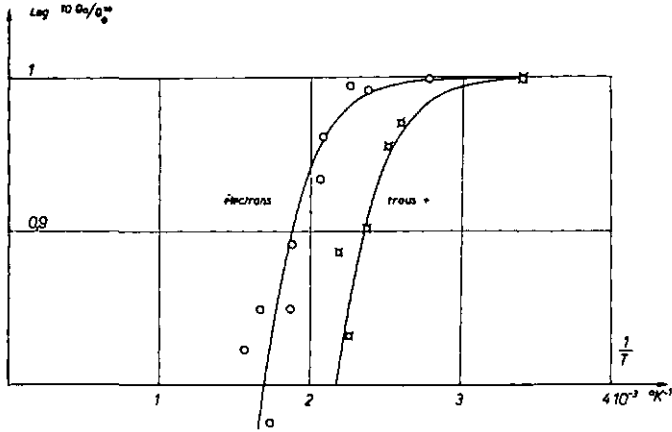


Fig. 9.

150° C). Un paquet d'impulsions anormales apparaît au-delà de la limite régulière du spectre (fig. 10b).

Notons que cet effet n'a jamais été constaté pour des champs inférieurs à 5 kV/cm dans le domaine de température étudié. Ces

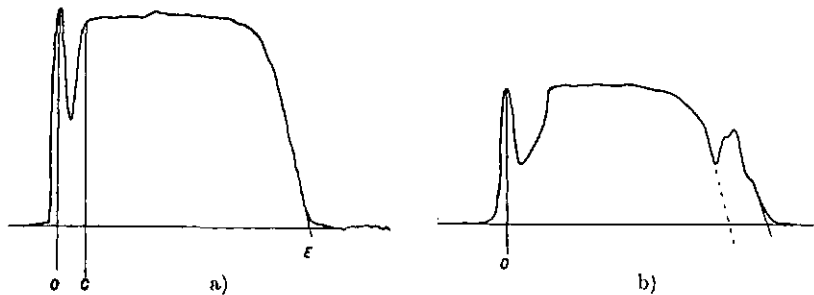


Fig. 10.

0 = Position du zéro. C = Hauteur de coupure. E = Limite du spectre.
 a) Spectre normal. b) Spectre anormal.

observations nous paraissent en accord avec l'interprétation déjà proposée¹²⁾.

3. Excitation β .

Les rayons β du RaE ($E_{lim} = 1,17$ MeV) pénètrent d'environ 0,14 cm au maximum dans le diamant (d'après Nuclear Experimental Physics Vol. 1, Segré, leur parcours est de 0,50 g/cm²). C'est

presque la moitié du cristal et les mesures dont nous parlerons ici n'ont été faites qu'à titre de comparaison entre les deux diamants.

Cette fois les comportements respectifs des deux spécimens sont tout à fait semblables : la charge limite Q_0 ne varie presque pas avec

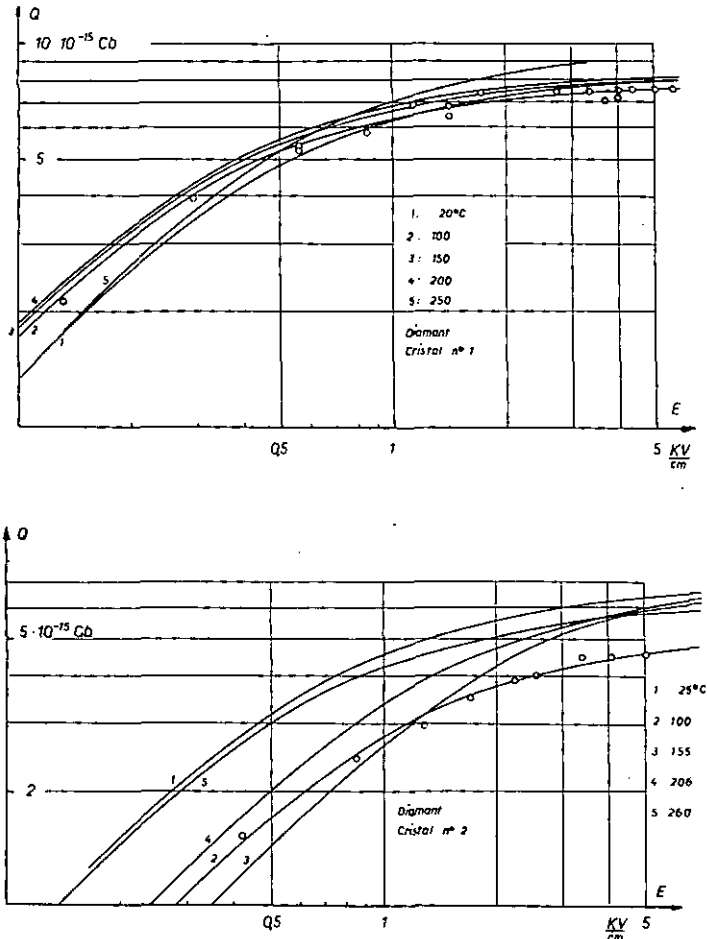


Fig. 11.

Curves de saturation pour les cristaux de diamant excités par les β .
Les points expérimentaux ne sont indiqués que pour deux courbes typiques.

la température et vaut $8,7 \cdot 10^{-15} \text{ Cb}$ en moyenne pour le diamant n° 1 et $6,8 \cdot 10^{-15} \text{ Cb}$ pour le n° 2. Pour rendre le graphique plus clair, nous n'avons indiqué les points de mesure que pour 2 courbes de saturation typiques (fig. 11).

D'autre part, le produit $\mu\tau$ varie cette fois dans le même sens pour les deux diamants et présente un minimum vers 160° C (fig. 12).

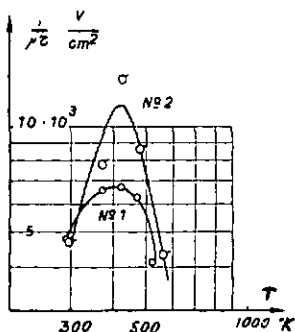


Fig. 12.

4° Excitation γ (Co^{60} : $\bar{E} = 1,25$ MeV).

La charge mobile étant libérée dans tout le cristal, seule la charge limite peut être déterminée. Elle reste pratiquement constante en fonction de la température et vaut en moyenne $3,6 \cdot 10^{-15}$ Cb pour le cristal n° 1 et $7,4 \cdot 10^{-15}$ Cb pour le diamant n° 2.

Le tableau ci-dessous donne le travail d'ionisation apparent $J_{app} = e \cdot (E_{radiation})_{max} / Q_{lim}$ déterminé jusqu'ici pour les trois types d'irradiations en eV et à 290° K.

Irradiation	α (5,30 MeV)	β (1,17 MeV)	γ (1,25 MeV) (valeur rapportée à l'électron Compton)
Cristal n° 1	+ 134 - 100	21,5	45,5
Cristal n° 2	+ - - -	27,5	22,2
ESS ROSSEL n° 1.	+ 150 - 180		
ESS ROSSEL n° 2.	+ 150 - 130		24,1 12*
MAC KAY	+ 10 - 10		
AHEARN.	- 10		

* pour $E = 0,5$ MeV

5° Effet de surface.

Des observations précédentes nous relevons que :

1° Le traitement thermique du diamant peut produire (spécimen n° 2) une modification de surface permanente supprimant la sensibilité aux particules α .

2° Pour l'irradiation α , Q_0 est à peu près constant jusqu'à 150° C pour tomber ensuite rapidement (spécimen n° 1).

3° Pour l'irradiation β et γ , la charge Q_0 est sensiblement constante sur le domaine de température étudié (spécimens n° 1 et n° 2).

La variation de charge totale recueillie semble devoir s'expliquer par l'action d'une couche superficielle tendant à réduire la charge libérée. L'interprétation la plus simple est d'admettre que la densité des trappes y est beaucoup plus grande que dans tout le volume du cristal et y varie fortement avec la température; il se peut que l'efficacité des trappes et l'épaisseur δ de cette couche varie avec la température, mais nous supposerons en première approximation ces effets négligeables.

Sans nous prononcer sur la nature des trappes, il est légitime d'admettre une densité variant suivant la loi: $N = N_0 e^{-w/kT}$ où w est une énergie d'activation dont il est intéressant d'estimer la grandeur. Comme la variation de Q_0 se réfère à la valeur stationnaire à 20° C, nous écrirons :

$$N = N_{20} e^{-w/k(1/T-1/293)} = \alpha e^{-w/kT}.$$

La vie moyenne des charges libres dans la zone de forte recombinaison s'écrira :

$$\tau = \frac{1}{N\sigma v} \quad \text{où } v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \beta T^{1/2}.$$

L'épaisseur δ de la zone est faible puisqu'elle n'a pratiquement pas d'influence sur l'irradiation par particules β ; les charges n'y passeront donc qu'un temps très court :

$$\Delta t = \frac{\delta}{\mu E} = \gamma \cdot T^{3/2}$$

($\mu \sim T^{-3/2}$ pour le domaine des températures élevées.)

La charge libre qui aura pu traverser la zone critique $n = n_0 e^{-\Delta t/\tau}$ prend à la suite des expressions précédentes la forme

$$n = n_0 e^{-bT^3} e^{-w/kT}.$$

Nous pouvons simplifier cette expression en admettant que l'exposant est faible vis-à-vis de un, supposition qui est confirmée par

le résultat numérique final. On aura donc, puisque la charge limite recueillie est proportionnelle à n :

$$\frac{Q_0^{20^\circ}}{Q_0} = \frac{n_0}{n} = \cong 1 + bT^2 e^{-w/kT}.$$

Nous avons ajusté la droite:

$$\log \left[\left(\frac{Q_0^{20^\circ}}{Q_0} - 1 \right) / T^2 \right] = f \left(\frac{1}{T} \right)$$

aux points expérimentaux et obtenu pour les paramètres significatifs les valeurs suivantes:

$$\frac{w}{k} = 4580^\circ \text{ K}$$

pour les deux cas des électrons et des trous positifs. Une valeur unique est bien exigée par notre modèle.

L'énergie d'activation est alors:

$$w = 0,4 \text{ eV}$$

Cette valeur est indicative et assurée à un facteur 1,5 près, mais nous paraît raisonnable.

En admettant que la masse effective des électrons et des trous + est celle de l'électron libre m et en prenant les valeurs $E = 5 \text{ kV/cm}$, notre modèle fournit pour la constante b la valeur numérique

$$b_{\pm} = 1,28 \cdot 10^{11} \frac{\sigma \delta N_{20}}{\mu_{20 \pm}}$$

où $\mu_{20 \pm}$, la mobilité à 20° C est exprimée en $\text{cm}^2/\text{V sec}$.

Une estimation grossière de b sur la base des valeurs raisonnables suivantes: $N_{20} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$; $\mu_{20 \pm} = 10^3$ à $4 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{V sec}$; $\sigma = 10^{-15} \text{ cm}^2$; $\delta = 10^{-3}$ à 10^{-4} cm ; donne un ordre de grandeur qui se situe vers 10^5 à 10^6 alors que celle déterminée par l'ajustement des courbes est de $5,6 \cdot 10^{-3}$ et $6,3 \cdot 10^{-2}$ pour les électrons et les trous positifs respectivement.

Cela nous indique que si notre modèle rend bien l'allure qualitative des mesures, il n'est pas suffisant pour en donner une représentation quantitative complète. Une autre interprétation possible serait la suivante:

La forte densité de trappes au voisinage des électrodes abaisse le champ électrique dans la zone superficielle; les électrons ayant alors une vitesse moindre passent un temps plus grand dans cette zone, si bien qu'une plus grande partie d'entre eux y est trappée. Si la variation de l'abaissement du champ suit, comme la densité de trappes, une loi exponentielle en fonction de la température, l'allure de notre expression n'est pas changée; par contre la signification et la valeur numérique de la constante b sont modifiées.

b) Cristaux polaires.

1° Aspect théorique.

La mobilité des électrons dans les cristaux polaires a été calculée, en ce qui concerne l'effet de diffusion sur le réseau cristallin, par FRÖHLICH et MOTT²³); FRÖHLICH, FELZER et ZIENAU²⁴); BARDEEN²⁵) et enfin par LEE, LOW et PINES et LOW et PINES¹⁵), ces derniers utilisant une méthode améliorée (dite du couplage intermédiaire) valable encore, comme c'est le cas en fait, lorsque l'interaction électron-réseau n'est pas faible. Les expressions de la mobilité correspondant aux deux plus récents travaux sont les suivantes :

$$\text{BARDEEN}^{25)} \quad \mu = 2 \sqrt{\frac{6}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{2 m k \Theta}} \frac{\hbar^2}{m e} \frac{\epsilon n^2}{\epsilon - n^2} (e^{\Theta/T} - 1) \quad (1)$$

$$\text{LOW et PINES}^{15)} \quad \mu = \frac{5}{4} \frac{1}{\sqrt{2 m k \Theta}} \frac{\hbar^2}{m e} \left(\frac{m}{m^*}\right)^2 \frac{\epsilon n^2}{\epsilon - n^2} e^{\Theta/T} \quad (2)$$

Ces résultats sont considérés comme valables tant que $T \ll \Theta$ si bien que le 1 dans la parenthèse de la formule (1) devrait être en général négligeable devant l'exponentielle sauf dans le domaine critique $T \gtrsim \Theta$ où une comparaison de cette expression avec l'expérience paraît cependant justifiée.

En fait les valeurs de Θ obtenues par comparaison avec nos mesures étant de l'ordre de 400 à 500° K, les expressions (1) et (2) devraient être valables avec une approximation suffisante pour le domaine de températures utilisées, inférieur à 200° K.

Les symboles ont la signification suivante :

m = masse effective de l'électron dans le champ périodique du réseau cristallin.

ϵ, n^2 = constantes diélectriques statique, respectivement relative à la limite des grandes fréquences.

$\Theta = \hbar \omega_l / k$ = température de DEBYE correspondant à la fréquence limite de la branche optique des vibrations longitudinales du réseau.

ω_l est lié à la fréquence optique des vibrations transversales ω_t , déterminée expérimentalement à partir des « rayons restants », par la relation $\omega_l = \omega_t \sqrt{\epsilon/n^2}$.

Dans l'expression (2), m^* est la masse effective du polaron, c'est-à-dire de l'électron accompagné de son nuage de phonons et vaut d'après LOW et PINES

$$m^* = m \left(1 + \frac{\alpha}{6}\right) \quad \text{où} \quad \alpha = \frac{c^2}{2 \hbar c} \left(\frac{2 m c^2}{\hbar \omega_l}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon}\right)$$

est une grandeur sans dimension jouant le rôle de constante de couplage entre l'électron et le réseau polarisable.

Le facteur numérique 5/4 est la valeur approximative d'une fonction $f(\alpha)$ ne variant que très lentement.

L'expression de Low et PINES pour m^* n'est qu'approximative et d'après une estimation ultérieure de LEE et PINES²⁶⁾, m^* doit être augmenté légèrement. Par extrapolation à partir de leurs indications nous avons estimé à 12% l'augmentation nécessaire pour les cristaux de AgBr et AgCl.

Les valeurs caractéristiques correspondant à ces deux cristaux sont données dans le tableau suivant:

	ϵ	n^2	ω_l (sec ⁻¹)	ω_t (sec ⁻¹)	Θ (°K)	α	m^*/m (+12%)
AgCl	12,3	4,01	$2,00 \cdot 10^{13}$	$3,50 \cdot 10^{13}$	267	4,1	1,88
AgBr	13,1	4,62	$1,52 \cdot 10^{13}$	$2,55 \cdot 10^{13}$	195	4,0	1,86

En supposant m égal à la masse de l'électron libre et en laissant Θ et m^* ouverts on arrive aux expressions:

$$\text{LOW et PINES } \left\{ \begin{array}{l} \text{AgCl } \mu_r = 157 \\ \text{AgBr } \mu_r = 189 \end{array} \right\} \cdot (m/m^*)^2 \sqrt{1/\Theta} e^{\Theta/T}$$

$$\text{BARDEEN } \left\{ \begin{array}{l} \text{AgCl } \mu_r = 281 \\ \text{AgBr } \mu_r = 337 \end{array} \right\} \cdot \sqrt{1/\Theta} (e^{\Theta/T} - 1).$$

L'influence d'impuretés ionisées sur la mobilité s'obtient par la formule de CONWELL-WEISSKOPF⁶⁾ donnant le libre parcours moyen l_i relatif aux collisions avec les centres ionisés sous la forme:

$$l_i = \frac{12 (\epsilon kT)^2}{\pi N_i e^4 \ln G} \quad \text{d'où} \quad \mu_i = \frac{4}{3} \frac{e l_i}{\sqrt{2} \pi m kT} \sim T^{3/2}.$$

N_i est la densité des ions étrangers et

$$G = 1 + \left(\frac{3 \epsilon kT}{e^2 N_i^{1/3}} \right)^2.$$

La variation de $\ln G$ peut être négligée vis-à-vis de celle de T^2 .

BROOK et indépendamment HERRING ont amélioré ce résultat par un calcul quantique tenant compte de l'effet collectif des ions et de l'influence de la diminution d'effet d'écran des électrons lorsque leur densité n devient inférieure à celle des impuretés ionisées N_i ; l'expression de HERRING indiquée par DEBYE et CONWELL²⁷⁾ diffère de la précédente en ce sens que $\ln G$ y est remplacé par

$$\ln(1+b) - \frac{b}{1+b} \quad \text{avec} \quad b = \frac{6}{\pi} \frac{\epsilon m k^2 T^2}{n \hbar^2 e^2}.$$

Pour l'utilisation de cette formule, l'estimation de b a été faite en prenant une température moyenne de 100° K et une densité $n = 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$; on trouve une valeur approximative de $8 \cdot 10^6$.

Toutes nos mesures ont indiqué l'existence d'un maximum de μ situé au voisinage de 100° K. Ce maximum est certainement dû à l'influence d'impuretés. Nous pouvons négliger l'effet des impuretés neutres²⁸⁾ ainsi que celui des dislocations²⁹⁾. Le libre parcours moyen sera donné par la relation habituelle:

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_r} + \frac{1}{l_i}.$$

Les graphiques présentés montrent que les points de mesure de μ pour AgCl semblent s'aligner sur une fonction en $T^{+3/2}$ à droite du maximum. L'existence d'un maximum dans le cas de AgBr a été mis en évidence dans plusieurs séries de mesures que nous ne reproduisons pas ici. Si l'on exprime la mobilité au moyen des expressions de Low et PINES²⁾ et de CONWELL-WEISSKOPF, on a:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_r} + \frac{1}{\mu_i} = \left(\frac{1}{A}\right) e^{-\Theta/T} + B(N_i) T^{-3/2}.$$

Cette expression permet de déterminer A , Θ et B séparément. En effet, si le domaine de mesure est suffisamment étendu, l'influence du second terme ne se fera sentir que pour T suffisamment petit. B sera donc déterminé par la portion extrême droite de nos graphiques (T petit). L'adaptation des mesures à une exponentielle pour les températures élevées fournit A et Θ .

On peut aussi déterminer A et B à partir de la valeur de Θ et des coordonnées du maximum ce qui a été fait également dans plusieurs cas.

Choix du système de coordonnées.

Plutôt que de reporter les valeurs correspondant au domaine supérieur des températures dans un graphique d'échelles $\ln \mu$ et $1/T$, nous avons calculé les courbes $y = e^x - 1$ et $y = e^x$ et dessiné la représentation de $\ln y$ en fonction de $\ln x$. La première est une courbe qui tend vers une droite à 45° pour x petit. Si les points mesurés obéissent à l'une des lois 1° ou 2° , ils doivent pouvoir être ajustés sur l'une des deux courbes. Le déplacement vertical des coordonnées vaut $\ln A$ et le déplacement horizontal $\ln \Theta$.

Θ a été déterminé de cette façon de même que A en première approximation. B a été calculé à partir des coordonnées du maximum et les courbes théoriques obtenues à partir de ces constantes ont été construites dans la fig. 14.

2^o Résultats.Excitation α .

Nous avons essayé d'exciter différents cristaux de AgBr et AgCl au moyen des particules α du Polonium, mais avec un résultat toujours négatif. Comme dans le diamant, il doit exister une zone superficielle dans ces cristaux où la densité de trappes est très élevée. Cette zone ne peut pas être éliminée par une simple coupure même si elle est faite au tour avec beaucoup de précautions; elle ne peut pas être éliminée non plus par une dissolution superficielle au moyen de cyanure de potassium en solution.

Excitation γ .

Une excitation au moyen des rayons γ du Co^{60} (1,25 MeV) produit des impulsions d'amplitude bien mesurable. Plusieurs courbes de saturation ont été prises pour différents cristaux à 77° K. La charge maximale libérée par quantum γ vaut selon le cristal pour AgBr 10, 16 et $6,5 \cdot 10^{-15}$ Cb et pour AgCl 15 et $3,5 \cdot 10^{-15}$ Cb correspondant à des travaux d'ionisation J_{eff} de l'ordre de 20 eV.

Excitation β .

Notons ici que les trous positifs n'ont pas donné d'impulsions détectables malgré des champs de l'ordre de 10 kV/cm. Dans la suite nous les avons toujours considérés comme immobiles.

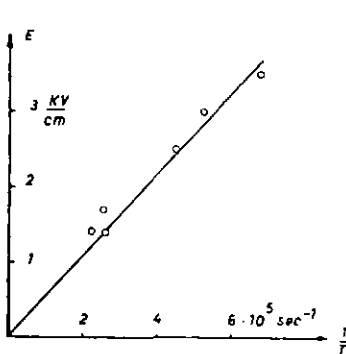


Fig. 13.

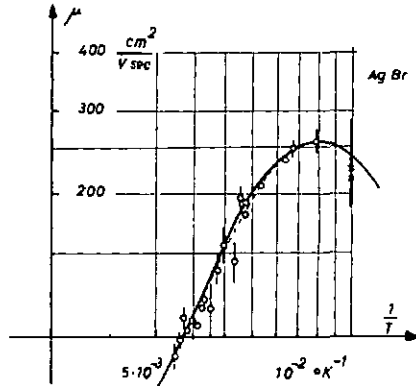


Fig. 14.

Une mesure du temps de transit des électrons T en fonction du champ (fig. 13) a donné la proportionnalité attendue entre $1/T$ et E montrant que la notion de mobilité a bien un sens pour les valeurs du champ utilisées pour sa mesure, de l'ordre de 3 kV/cm.

Pour AgBr l'accord de la courbe théorique $\mu(T)$ avec les points expérimentaux est satisfaisante mais ne permet toutefois pas de décider entre l'une ou l'autre des expressions (1) et (2) (fig. 14).

La courbe dessinée en pointillés a été calculée au moyen d'une expression de la forme $A(e^{\theta/T} - 1)$, l'autre par une expression du type $A e^{\theta/T}$.

Les deux points marqués par des croix sont les seules valeurs publiées jusqu'ici pour AgBr (mesures de YAMAKAWA⁷). Nous pouvons admettre que YAMAKAWA était en possession de cristaux de pureté comparable à celle des nôtres; des cristaux de plus grande pureté devraient en effet donner des valeurs de mobilité plus élevées à la température de 77° K.

Dans le cas de AgCl (fig. 15 a, b) nous avons encadré les points expérimentaux par des courbes extrêmes dans le but de fixer les limites d'erreur des paramètres déterminés par comparaison.

L'écart moyen a été indiqué pour quelques points expérimentaux et calculé sur la base des différentes mesures effectuées pour chaque température en nombre variant de 1 à 20. Ici également la précision du tracé des courbes ne permet pas de distinguer entre une loi en $e^{\theta/T}$ ou $(e^{\theta/T} - 1)$; cependant les mesures sont plus compatibles avec une forme exponentielle qu'avec une puissance de T . Dans tous les cas, l'analyse de la pente des courbes vers les hautes températures montre qu'une loi en T^{-k} avec $k < 2$ est exclue.

Un résumé des résultats expérimentaux obtenus pour AgBr et AgCl à 77° K est donné dans le tableau suivant:

AgBr (1 cristal) — 77° K	AgCl (2 cristaux)
$\mu = 240 \pm 20$	$\mu = 72 \pm 8$ 62 ± 10 cm ² /V sec
($\mu = 210 \pm 20$, réf. 14)	($\mu_{\text{Hall}} = 370 \pm 70$ à 80° réf. 7) cm ² /V sec
$\tau \approx 6,3 \cdot 10^{-6}$	$\tau \approx 3,6 \cdot 10^{-6}$ $1,2 \cdot 10^{-6}$ sec
$N \approx 3,0 \cdot 10^{13}$	$N \approx 5,3 \cdot 10^{13}$ $1,5 \cdot 10^{14}$ cm ⁻³
$J_{\beta} \approx 15$ à 60	$J_{\beta} \approx 20$ 25 eV
$J_{\gamma} \approx 10$ à 20	$J_{\gamma} \approx 12$ eV
($J_{\beta} = 5,8$ réf. 14)	($J_{\beta} = 7,6$ v. HEERDEN ³⁰) eV

Le nombre N de trappes par cm³ a été calculé à partir de $\tau = 1/N\sigma v$ en prenant $\sigma = 10^{-15}$ cm² et $v = \sqrt{8kT/\pi m}$.

Le tableau comparatif des valeurs prévues théoriquement (voir p. 539) et déterminées expérimentalement se présente de la façon suivante (on a choisi comme masse effective m de l'électron, sa

masse à l'état libre et utilisé uniquement la formule (2) de Low et PINES):

AgBr (1 cristal)	AgCl (moyennes sur 2 cristaux)
$\Theta_{exp} = 400 \pm 20$	$\Theta_{exp} = 800 \pm 200 \text{ } ^\circ\text{K}$
$\Theta_{cal} = 195$	$\Theta_{cal} = 267 \text{ } ^\circ\text{K}$
$(m^*/m)_{exp} \simeq 0,88$	$(m^*/m)_{exp} \simeq 1,1$
$(m^*/m)_{th} \simeq 1,86$	$(m^*/m)_{th} \simeq 1,88$
$N_i \simeq 2,7 \cdot 10^{17}$	$N_i \simeq 9,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
$N_t^* \simeq 5 \cdot 10^{17}$	$N_t^* \simeq 1,8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

N_t^* a été déterminé à partir de la formule de BROOK-HERRING.

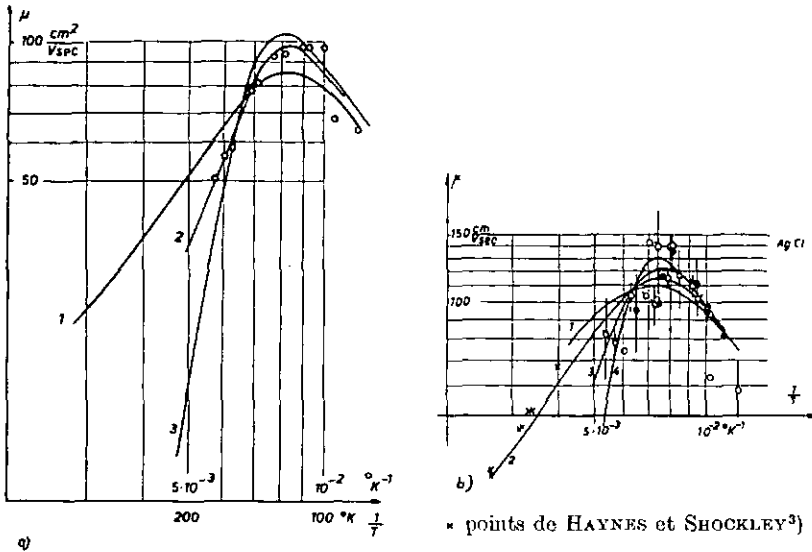


Fig. 15.

Θ_{exp} est pour les deux types de cristaux nettement supérieur à la valeur théorique d'un facteur 2 à 3. Cependant on constate que la valeur la plus élevée correspond bien à AgCl comme prédit théoriquement.

En ce qui concerne le rapport m^*/m il n'y a concordance que des ordres de grandeur.

Il est intéressant de constater que le nombre N des trappes par cm^3 est environ 10^4 fois plus faible que celui des impuretés ionisées N_i . On peut en conclure que ces dernières n'agissent pratiquement pas comme pièges à électrons.

IV. CONCLUSIONS.

1° A l'encontre du diamant, la majorité des cristaux de AgCl et de AgBr artificiels sont des cristaux compteurs de γ et β . Les conditions nécessaires pour que l'effet soit détectable sont que le monocristal dans lequel le transport de charges a lieu ne présente pas de failles visibles à la lumière polarisée, ni de tensions mécaniques, c'est-à-dire qu'il ait été recuit très soigneusement et refroidi lentement lors de sa préparation.

2° Les trous positifs ont soit une durée de vie soit une mobilité trop petite dans AgCl et AgBr pour produire des impulsions détectables. Ce fait a déjà été mis en évidence par BROWN pour AgCl et nos mesures confirment ses conclusions sur ce point. Dans le diamant par contre, les impulsions produites par les trous positifs sont bien mesurables.

3° Tant dans le diamant que dans AgCl et AgBr, il existe une zone superficielle où la concentration des trappes est plus élevée que dans le volume du cristal. Ce fait est démontré dans le cas du diamant par la forte variation avec la température de la sensibilité aux α et dans les cas de AgCl et de AgBr, compteurs β et γ , par l'insensibilité aux particules α .

4° Le fait que la saturation peut être atteinte dans tous les spécimens (de valence et ionique) indique une importante recombinaison quasi-immédiate et peu sensible au champ dans tous les cristaux utilisés dont la densité d'impuretés ou de trappes est de 10^{16} à 10^{18} cm⁻³; en effet, dans nos mesures le travail d'ionisation J_{eff} dépasse en général d'un facteur 2 à 5 celui indiqué par d'autres auteurs (6—10 eV environ).

Dans le cas du diamant la capture en surface suit sensiblement une loi de variation exponentielle du type $\exp(-w/kT)$ avec énergie d'activation caractéristique w .

5° Pour la mobilité μ et la vie moyenne τ des électrons dans la bande de conduction, nos résultats suggèrent les conclusions suivantes:

a) Pour le diamant il existe des cristaux compteurs α où τ varie avec la température d'une façon inattendue capable de masquer ou même d'inverser la variation du produit $\mu\tau$ prédite théoriquement pour un cristal de valence avec impuretés ionisées en concentration relativement grande.

Le temps de montée de l'impulsion d'ionisation $\approx 10^{-7}$ sec observé pour nos cristaux démontre que certainement $\mu \approx 1000$ cm² V⁻¹ sec⁻¹. Il n'est pas possible jusqu'à présent de dire si pour le diamant pur la mobilité de déplacement suit une loi en $T^{-3/2}$.

b) Pour AgCl et AgBr les mesures effectuées ne permettent pas de donner des informations précises sur la variation de τ avec T .

La mobilité des électrons relative à l'effet du réseau seul semble obéir à une loi de température exponentielle dans le cas de AgBr et probablement aussi dans celui de AgCl. Nos mesures ne permettent pas de décider si, dans le domaine de température étudié, cette loi est du type exponentiel simple $\exp(\Theta/T)$ ou du type $(\exp(\Theta/T) - 1)$ mais elle n'est certainement pas du type $T^{-3/2}$.

Les mesures de HAYNES et celles de BROWN peuvent s'interpréter comme obéissant aux mêmes lois que les nôtres.

Les cristaux examinés contiennent des impuretés ionisées dont l'influence sur la mobilité peut être décrite par une expression du type CONWELL et WEISSKOPF. Elle est pour tous nos cristaux prépondérante au-dessous de 100° K, température aux environs de laquelle se trouve le maximum de μ . La densité N_i de ces impuretés déterminée au moyen de $\mu(T)$ varie entre 10^{17} et 10^{18} cm^{-3} tandis que celle des trappes N , déterminée à partir de τ , est plus faible d'un facteur 10^4 environ. Il semble donc que leurs rôles respectifs soient nettement distincts.

Les valeurs expérimentales des températures de DEBYE dépassent de beaucoup celles prédites théoriquement et calculées sur la base des propriétés optiques infra-rouges des cristaux: environ d'un facteur 2 pour AgBr et 3 pour AgCl.

Ces différences proviennent en partie probablement du fait que dans le domaine de température voisin de 200° K où se manifeste expérimentalement l'influence du réseau, les expressions théoriques ne sont plus que d'une validité approximative. La raison essentielle du désaccord reste cependant à élucider.

Pour les rapports m^*/m , il y a concordance des ordres de grandeur ce qui est satisfaisant vu le manque de données sur la masse effective m de l'électron.

Je suis très reconnaissant au professeur J. ROSSEL, directeur de thèse de m'avoir proposé ce travail au cours duquel il m'a si efficacement soutenu; ses conseils m'ont montré la voie à suivre tant dans les méthodes de mesures que dans l'interprétation des résultats.

Mes remerciements vont également au professeur BOISSONNAS et aux assistants et employés des instituts de physique et de chimie de l'Université de Neuchâtel où ces recherches ont été effectuées. Elles ont bénéficié partiellement de l'aide financière de la C.S.A.

Bibliographie.

- 1) Voir F. C. CHAMPION, Solid conduction counters. Progress in nuclear physics vol. 3, O. R. FRISCH, éd. Londres 1953.
- 2) K. G. MACKEY et K. B. McAFEE, Phys. Rev. **91**, 1079 (1953).
- 3) J. R. HAYNES et W. SHOCKLEY, Phys. Rev. **81**, 835 (1951).
- 4) F. SEITZ, Phys. Rev. **73**, 549 (1948).
- 5) M. B. PRINCE, Phys. Rev. **92**, 681 (1953). - F. J. MORIN, Phys. Rev. **93**, 62 (1954).
- 6) E. CONWELL et V. F. WEISSKOPF, Phys. Rev. **77**, 388 (1950).
- 7) F. BROWN, Phys. Rev. **92**, 502 (1953) et communication personnelle - L. P. SMITH, *Semi-conducting materials*. Butterworths London 1951.
- 8) H. KALLMANN et R. WARMINSKY, Ann. Physik **4**, 68 (1948).
- 9) A. J. AHEARN, Phys. Rev. **73**, 524 (1948).
- 10) R. HOFSTADTER, Phys. Rev. **72**, 1120 (1947); Nucleonics **4** (4), 4 (5), 29 (1949).
- 11) R. W. POHL, *Semi-conducting materials*. Butterworths London 1951. - H. WITT, Z. Phys. **128**, 442 (1950).
- 12) H. ESS et J. ROSSEL, Helv. Phys. Acta **24**, 3, 247 (1951).
- 13) J. R. HAYNES et W. SHOCKLEY, Phys. Rev. **82**, 935 (1951).
- 14) K. ALAN YAMAKAWA, Phys. Rev. **82**, 522 (1951).
- 15) T. D. LEE, F. E. LOW et D. PINES, Phys. Rev. **90**, 297 (1953). - F. E. LOW et D. PINES, Phys. Rev. **91**, 193 (1953).
- 16) Ch. ALLEMAND et J. ROSSEL, Helv. Phys. Acta **27**, 212 (1954).
- 17) G. P. FREEMAN, *Diamond, a cristal counter*. Thèse, Utrecht 1952.
- 18) R. KYROPOULOS, Z. Phys. **63**, 849 (1930).
- 19) P. W. BRIDGMAN, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **60**, 305 (1925). - R. H. McFEE, J. Chem. Phys. **15**, 856 (1947).
- 20) O. ERBACHER, Z. Phys. Chem. **155-156**, 142 (1931).
- 21) E. BLEULER et G. J. GOLDSMITH, *Experimental Nucleonics*, New York 1952.
- 22) G. E. VALLBY et H. WALLMAN, *Vacuum tube amplifiers* McGraw Hill, New York 1948.
- 23) H. FRÖHLICH et N. F. MOTT, Proc. Roy. Soc. London [A] **171**, 496 (1939).
- 24) H. FRÖHLICH, H. PELZER et S. ZIENAU, Phil. Mag. [A] **7**, XLI, 221 (1950).
- 25) Communication à Yamakawa, réf. 14.
- 26) T. D. LEE et D. PINES, Phys. Rev. **92**, 383 (1953).
- 27) P. D. DERYE et E. M. CONWELL, Phys. Rev. **93**, 693 (1954).
- 28) C. ERGINSOY, Phys. Rev. **79**, 1013 (1950).
- 29) D. L. DEXTER et F. SEITZ, Phys. Rev. **86**, 964 (1952).
- 30) P. J. VAN HEERDEN, Physica **16**, 505 (1950). - P. J. VAN HEERDEN et J. M. W. MILATZ, Physica **16**, 517 (1950).

CURRICULUM VITAE.

Né le 2 septembre 1924 à Soengeuliat Banka (Indes néerlandaises), originaire d'Evilard/Bienne (canton de Berne), j'ai obtenu la maturité fédérale type C au gymnase de Neuchâtel en 1943. Dès lors et pendant 6 ans, j'ai suivi les cours de l'Ecole Polytechnique Fédérale à Zurich, deux semestres d'abord dans la section des ingénieurs-mécaniciens, puis dans la section de Physique où j'obtins le diplôme de physicien en 1949. Après un bref stage dans l'industrie, je suis entré en mars 1951 comme assistant à l'Institut de Physique de l'Université de Neuchâtel où j'ai effectué le présent travail de thèse.