

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 10 (1957)
Heft: 6: Colloque Ampère

Artikel: Absorption dipolaire. 1. Semi-conducteurs (SiC, ZnO). 2. Effets photodiélectriques (CdS). 3. Eau adsorbée. 4. Thiourée
Autor: Freymann, M.-R. / Freymann, M. / Blanchard, M.-L.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738735>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 22.01.2025

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

**Absorption dipolaire: 1. Semi-conducteurs (SiC, ZnO);
2. Effets photodiélectriques (CdS); 3. Eau adsorbée;
4. Thiourée.**

par M.-R. FREYMANN, M^{me} M. FREYMANN, M^{lle} M.-L. BLANCHARD,
M^{lle} M. HAGENE, MM. Jacques et Jean LE BOT

Faculté des sciences de Rennes

Les recherches récentes du Laboratoire de physique de la Faculté des sciences de Rennes ont porté sur quatre problèmes distincts:

I. SEMI-CONDUCTEURS DANS L'OBSCURITÉ: SiC, ZnO

A. *Carbures de silicium.* — Le carbure de silicium a fait l'objet de nombreuses études par méthodes électriques ou optiques [1]. M^{me} M. Freymann, M^{lle} M. Hagene et M. Jean Le Bot [2] ont appliqué le phénomène d'absorption dipolaire Debye à la détermination des niveaux d'énergie de SiC: Ils ont examiné des carbures de silicium verts (assez purs) et gris (impurs) fournis par M. Goffaux (Ateliers de constructions électriques de Charleroi). (Produits Kempten, Lonza et Norton en poudre.)

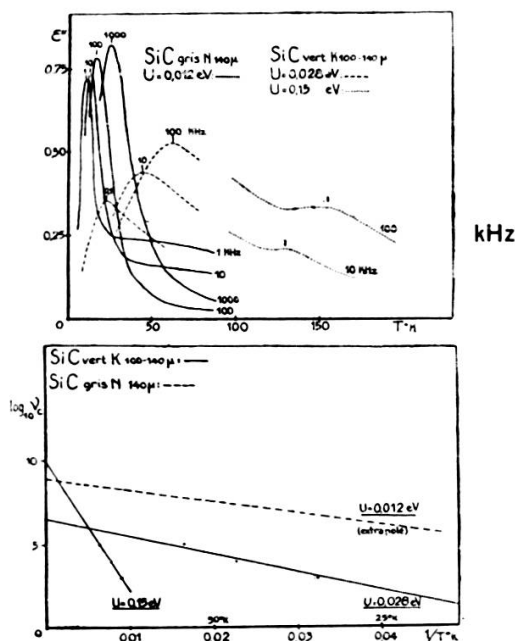


Fig. 1.

Deux bandes Debye ont été observées l'une vers 30° à 60° K, l'autre vers 110 à 155° K (fréquences de mesure: 1 à 100 KHz). La seconde met en évidence le niveau 0,15 eV déjà connu; la première montre l'existence d'un niveau qui n'avait pas été signalé: vers 0,03 eV pour SiC vert; vers 0,01 eV pour SiC gris. Il serait souhaitable de reprendre ces expériences sur des produits très purs, puis systématiquement dopés.

B. Oxyde de zinc. — Nous étudions le problème de l'absorption Debye de ZnO depuis 1952, et avons rencontré, depuis, de grandes difficultés pour interpréter la complexité des phénomènes observés [3]. Un travail récent de M^{lle} Blanchard (en collaboration avec M^{lle} Choquet) a fait faire un grand progrès, en montrant que la complexité des résultats est due à la *superposition* d'au moins cinq phénomènes distincts [4].

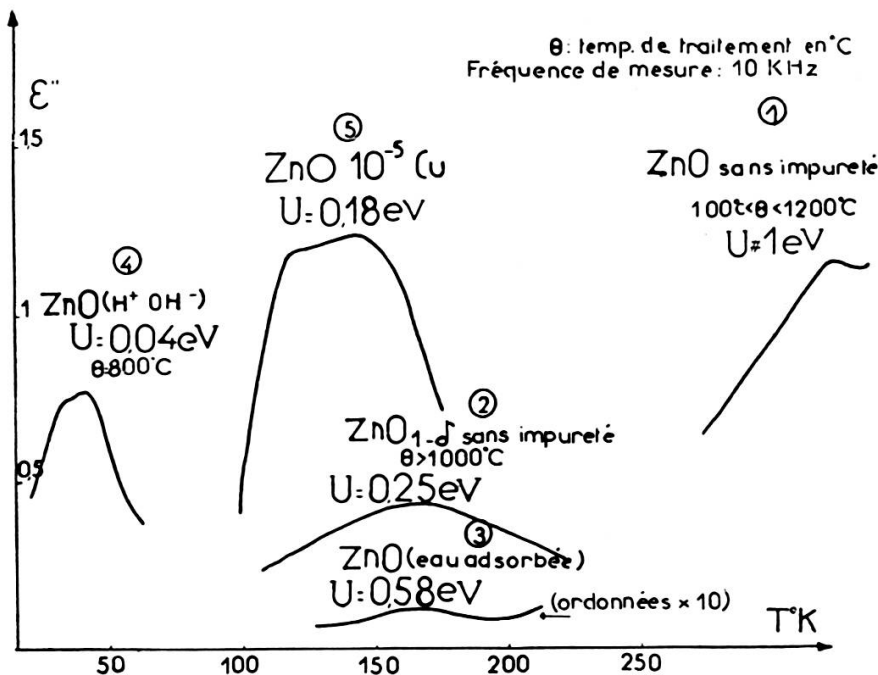


Fig. 2.

La figure 2 (schéma de principe) précise ces cinq phénomènes: 1) ZnO sans impureté = absorption ionique (U = 1 eV); 2) ZnO_{1-δ} sans impureté, mais traité à 1200° C = vacances d'oxygène (0,25 eV); 3) ZnO + traces d'eau adsorbée (0,58 eV); 4) ZnO + eau, traité à 750° C = ions H⁺ et OH⁻ (0,04 eV); 5) ZnO + impuretés chimiques telles que 10⁻⁵ à 10⁻³ Cu (0,18 à 0,51 eV selon teneur en cuivre).

Le détail des résultats sera publié ultérieurement.

II. EFFETS PHOTODIÉLECTRIQUES DU SULFURE DE CADMIUM

R. Freymann, M^{lle} M. Hagene, Jean Le Bot et Maison ont examiné des échantillons de sulfure de cadmium préparés par M. E. Grillot (Laboratoire de luminescence, Paris). Un échantillon CdS dopé à $5 \cdot 10^{-5}$ Ag; deux échantillons (ayant subi des traitements différents) dopés à $2 \cdot 10^{-5}$ Cu.

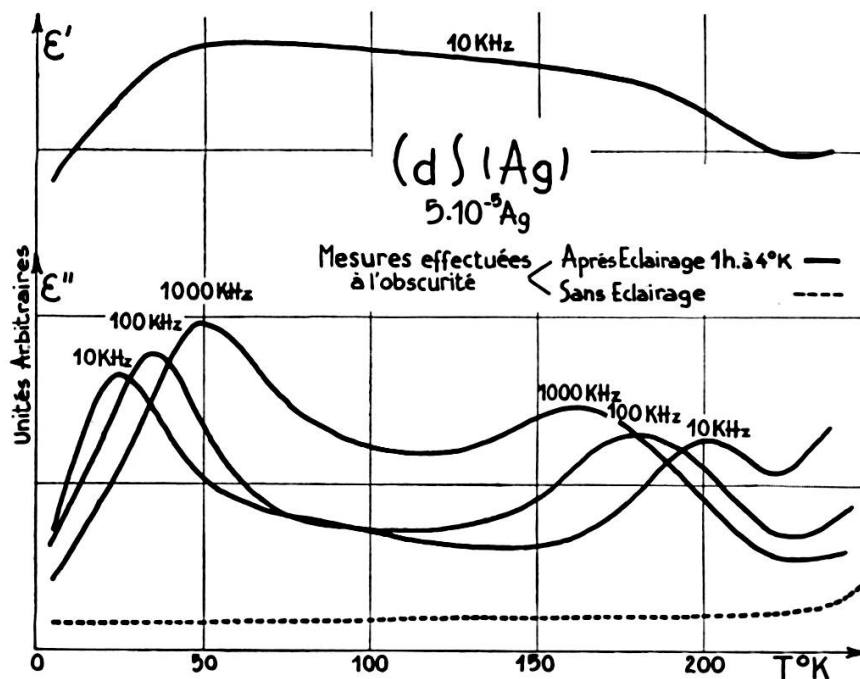


Fig. 3.

Dans l'obscurité, il n'y a aucune absorption; en éclairant le sulfure de cadmium en lumière blanche, nous avons décelé *deux phénomènes distincts* pour CdS (Ag):

- 1° *L'absorption dipolaire Debye*, du type habituel [3] à très basse température (20 à 50° K). Elle correspond à un *niveau très peu profond*, 0,02 eV environ qui, à notre connaissance, n'avait pas été observé par les procédés classiques;
- 2° Un nouveau phénomène que, par commodité, nous appellerons *absorption « anti-Debye »*: Selon une technique développée par B. Hagene, le sulfure de cadmium, maintenu à 4° K, est éclairé pendant une heure; puis on le laisse réchauffer à l'obscurité en mesurant l'absorption en fonction de la température. Outre l'absorption Debye normale à 0,02 eV,

une absorption intense apparait vers 160 à 200° K environ qui présente ces deux particularités remarquables:

- a) Alors que pour l'absorption Debye classique, la température du maximum d'absorption croit quand la fréquence augmente, pour l'absorption « *anti-Debye* » la température du maximum de ϵ'' diminue quand la fréquence de mesure augmente;
- b) La constante diélectrique ϵ' décroît quand la température s'élève.

Nous avons observé, pour CdS (Cu), des phénomènes très analogues bien que plus complexes.

III. EAU FIXÉE SUR LES SOLIDES MINÉRAUX ET BIOLOGIQUES

A. Etude de la prise du ciment

Développant les travaux de Jean Le Bot [5] et de Waldman [6] (qui avaient étudié l'eau adsorbée sur gel de silice), M. Jacques Le Bot a examiné (en collaboration avec M. Mainfray) les variations de l'absorption ϵ'' du ciment artificiel Portland, en fonction du temps de prise, de la température (80 à 200° K) et de la fréquence (0,1 à 100 KHz).

a) Le ciment Portland (en poudre) de départ, ayant adsorbé de la vapeur d'eau, montre une absorption assez faible, vers 145° K à 10 KHz, correspondant à une énergie d'activation voisine de 0,28 eV; elle disparaît par dessiccation poussée, sous vide. Au-delà de 273° K, des phénomènes plus complexes apparaissent (notamment absorption Debye vers 340° K pour $\nu = 0,1$ KHz; au-dessus il y a départ de l'eau).

b) Le ciment Portland gâché avec 26% (ou 40%) d'eau, montre deux bandes Debye à basse température:

- 1° L'une vers 100° K ($\nu = 10$ KHz); l'absorption correspondante décroît très rapidement quand le temps t de prise augmente. L'énergie d'activation U passe de 0,21 eV (après 4 heures) à 0,10 eV (après 2 jours);
- 2° L'autre bande à 145° K (pour $\nu = 10$ KHz), qui apparait nettement après deux jours de prise, correspond à une énergie d'activation $U = 0,28$ eV, indépendante du temps de prise.

Ces recherches préliminaires (qui sont étendues actuellement à un ciment alumineux) montrent que l'absorption Debye apporte un nouveau procédé d'étude de la prise du ciment.

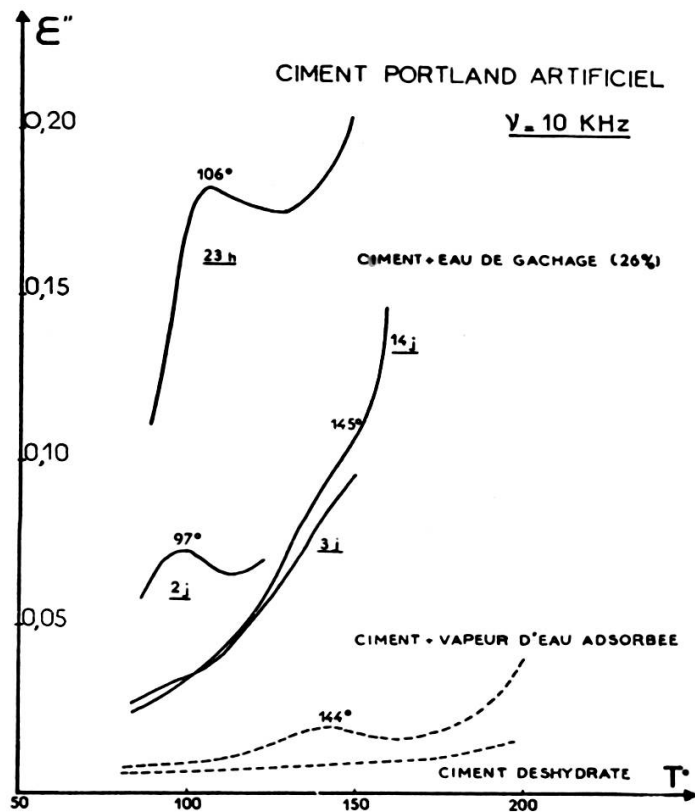


Fig. 4.

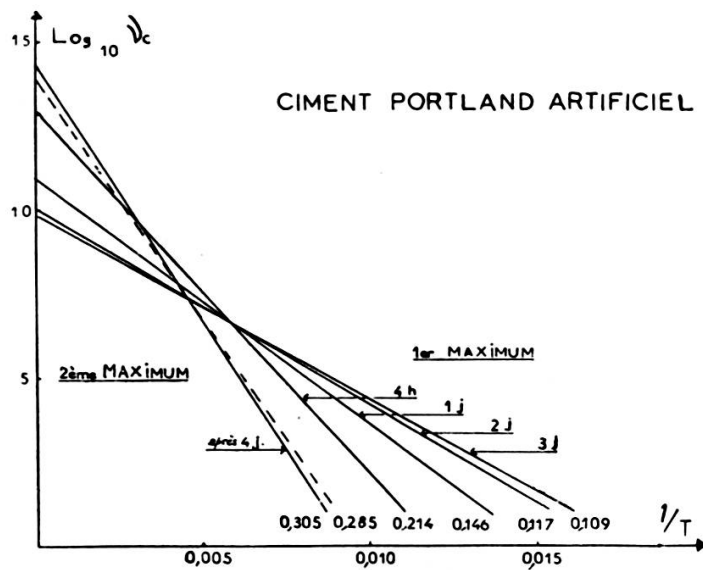


Fig. 5.

B. Etude de l'eau fixée sur les substances biologiques

Mme Freymann a examiné (en collaboration avec MM. Maison et Raffray) l'absorption Debye de l'eau fixée sur divers composés biologiques: Etude systématique, en fonction de la concentration en eau, de l'amidon et de la gélatine; examen de la fécule, de la farine de blé, de la caséine et de la fibrine de bœuf. $U, \log A, \epsilon''_{\max}$ ont été mesurés par les procédés habituels.

Pour l'amidon, U semble croître légèrement entre 2 et 8%, et au-delà, garde la valeur 0,57 eV jusqu'à 30% environ; par contre, $\log A$ croît lentement, de 15 à 19 environ.

Pour la gélatine, U reste constant de 2 à 35% d'eau: 0,52 eV, alors que $\log A$ passe de 13 à 18 environ (avec une légère discontinuité vers 18% d'eau).

TABLEAU I.

Valeurs de U et $\log A$ (donnés par $v_c = Ae^{-U/kT}$) pour divers composés renfermant de l'eau.

Ciment	non gâché			U 0,28 A 15				
	gâché	U 0,212 (4 h) A 13 (4 h)	0,105 (48 h) 10 (48 h)	U 0,28 15				
Eau Liquide		U 0,22 A 14						
Bentonite 30 %				U 0,40 A 12,5				
Gélatine 2 à 25 %					U 0,52 A 13 à 18			
Eau Solide						U 0,58 A 14,6		
Amidon (de riz) 2 à 25 %						U 0,57 A 15 à 19		
Fécule (pomme de terre) 15 %						U 0,58 A 16		
Caséine						U 0,59 A 17		
Noix du Brésil							U 0,76 A 25	
Fibrine bœuf							U 0,75 A 20	
Gel de silice	4 %					U 0,58 A 18		U 0,98 A 28
	12 %						U 0,78 A 26	
	17 %							

Le tableau I résume les valeurs obtenues pour U pour divers composés minéraux et biologiques; cette comparaison semble particulièrement féconde si l'on tient compte de l'interprétation de l'absorption Debye par défauts de réseau provenant de liaisons hydrogène [7].

IV. COMPOSÉS ORGANIQUES: THIOURÉE, URÉE...

Poursuivant des expériences destinées à rechercher l'origine des bandes Debye des composés organiques, M^{me} Freymann a examiné (en collaboration avec M. Raffray) la thiourée, l'urée et diverses amides et imides. La thiourée montre deux phénomènes: 1° des changements de phases à 169° et 206° K respectivement. Selon Solomon (*Phys. Rev.*, 1956, 104, 1191), le premier correspond à l'apparition de la ferroélectricité; 2° une bande Debye vers 72° K ($\nu = 10$ KHz); l'énergie d'activation correspondante est $U = 0,11$ eV ($\log A = 11,5$).

L'urée montre des bandes beaucoup moins intenses dont la plus nette correspond à 0,59 eV ($\log A = 23$).

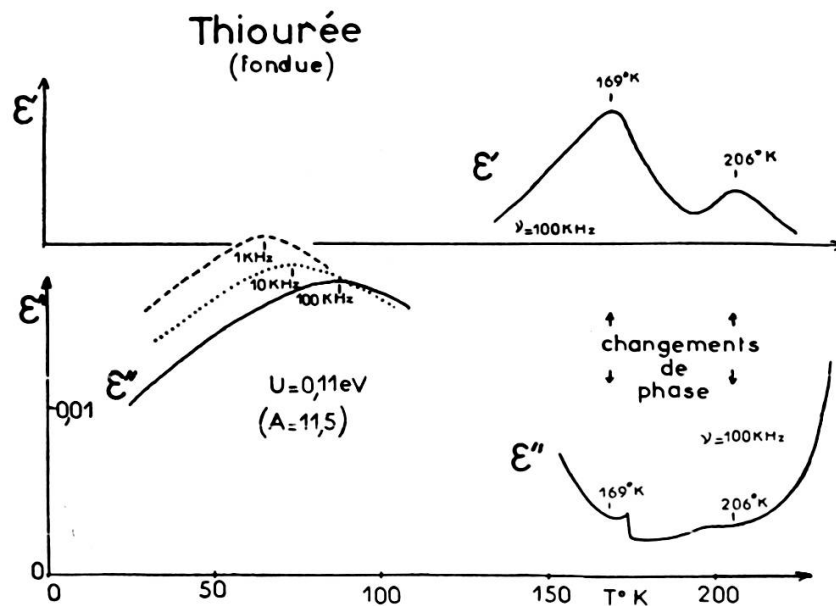


Fig. 6.

V. ESSAI DE COORDINATION DES INTERPRÉTATIONS DE L'ORIGINE DES DIPOLES DANS LES SOLIDES.

Nous avons essayé de grouper dans le tableau II les mécanismes proposés par divers auteurs pour rendre compte de l'existence de dipôles dans les solides; nous donnons ce tableau sous toutes réserves, pour servir de base à la discussion.

TABLEAU II.

1. *Cristaux ioniques et moléculaires.*

Mécanisme par <i>déplacement</i> d'ions ou d'atomes	{	Ex.: NaCl (mécanisme type Breckenridge, vacances et impuretés)
	}	Ex.: H ₂ O solide (mécanisme type Granicher et coll. [7] par défauts provenant des liaisons hydrogène: défauts dits D ou L et défauts dits I)

Mécanisme par <i>déformation</i> [8]	{	Ex.: Quartz, verre: Légères déformations locales (et non déplacement des ions dans le réseau) (mécanisme type Volger)
---	---	---

2. *Cristaux semi-conducteurs.*

Mécanisme Maxwell-Wagner	{	Inhomogénéité des poudres (à haute température et basse fréquence)
--------------------------	---	--

Mécanisme par <i>vacance</i> d'ions (et électron au voisinage de la vacance)	{	Deux positions d'équilibre possibles en admettant une <i>déformation du réseau</i> liée à la présence de l'électron (mécanisme type Frohlich [9])
Mécanisme par <i>centre</i> (et électron au voisinage du centre [8])	{	Ex.: Fe ₂ O ₃ , électron de « conduction embryonnaire » [8] $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$
Mécanisme par <i>vacance et centre</i>	{	Oxyde de zinc et sulfures phosphorescents renfermant des impuretés [3]

1. BUSCH, *Helv. Phys. Acta*, 1946, 19, 167.
LELY et KROGER, VAN WIERINGEN, FREYMAN, communications Colloque Garmisch, septembre 1956.
2. FREYMAN, M^{me} M., GOFFAUX, M^{lle} M. HAGENE, Jean LE BOT, *C. R. Acad. Sc. France*, 1956, 243, 2048.
3. FREYMAN, M^{me} M. et R., *J. Phys. Rad.*, 1952, 13, 589; 1953, 14, 203; 1956, 17, 806; voir également *Archives Sc. Genève*, 1956, 9, 53.
4. BLANCHARD, M^{lle}, *C. R. Acad. Sc. France*, 1957, 244, 767.
5. LE BOT, Jean, thèse Paris, 1956 et *Annales Phys.*, 1957.
6. WALDMAN, thèse Rennes 1956 et *J. Phys. Rad.*, 1956, 17, 426.
7. GRANICHER, JACCARD, SCHERRER, STEINEMANN, Colloque Amsterdam, 1957 (Trans Far. Soc.).
8. VOLGER, Colloque Amsterdam, 1957 (Trans. Far. Soc.).
9. FROHLICH, communication verbale.